(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0072551
(43) 공개일자 2017년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 11/74 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)
D01F 9/12 (2006.01) *D06B 1/00* (2006.01)
D06B 3/00 (2006.01) *D06M 10/00* (2006.01)
D06M 11/49 (2006.01) *D06M 15/61* (2006.01)
F41H 1/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D06M 11/74 (2013.01)
C01B 31/022 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0180842
(22) 출원일자 2015년12월17일
심사청구일자 2015년12월17일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박형욱
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
전용준

전체 청구항 수 : 총 15 항

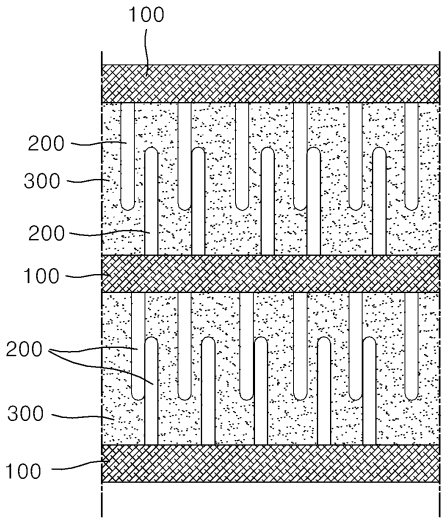
(54) 발명의 명칭 **복합섬유 제조방법, 이를 이용한 복합섬유체 제조방법 및 이의 제조방법으로 제조된 복합섬유체**

(57) 요 약

본 발명은, 섬유소재의 표면에 카르복실산 그룹들을 생성하도록 섬유소재를 표면 처리하는 단계, 섬유소재의 표면에 폴리피롤(Polyyrrole;PPy) 또는 폴리피롤과 그래핀 옥사이드(Graphene oxide;GO)의 혼합물을 코팅하는 단계, 섬유소재를 촉매금속 수용액에 침지하는 단계 및 섬유소재에 마이크로웨이브를 조사하여 섬유소재의 표면으로 기둥형상의 탄소나노튜브들을 성장시키는 단계를 포함하는 복합섬유 제조방법을 제공한다.

따라서 요구되는 강성을 만족시키면서 두께를 얇게 할 수 있기 때문에 플렉서블(Flexible)하여 착용감을 향상시킬 수 있다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
D01F 9/12 (2013.01)
D06B 1/00 (2013.01)
D06B 3/00 (2013.01)
D06M 10/003 (2013.01)
D06M 11/49 (2013.01)
D06M 15/61 (2013.01)
F41H 1/02 (2013.01)
D10B 2401/062 (2013.01)
D10B 2501/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415145206
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술진흥원
연구사업명 산업기술거점기관지원
연구과제명 경량 복합재 고속성형 공정기술 기반구축
기 여 율 1/1
주관기관 울산과학기술원 산학협력단
연구기간 2015.07.01 ~ 2016.06.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

섬유소재를 표면 처리하는 단계;

상기 섬유소재의 표면에 폴리피롤(Polyyrrole;PPy) 또는 폴리피롤과 그래핀 옥사이드(Graphene oxide;GO)의 혼합물을 코팅하는 단계;

상기 섬유소재를 촉매금속 수용액에 침지하는 단계; 및

상기 섬유소재에 마이크로웨이브를 조사하여 상기 섬유소재의 표면으로 기둥형상의 탄소나노튜브들을 성장시키는 단계를 포함하는 복합섬유 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 섬유소재를 표면 처리하는 단계는,

카르복실산 그룹들을 생성하도록 상기 섬유소재를 염기성 수용액에 침지하여 염기성 처리하는 단계와, 염기성 처리된 상기 섬유소재를 세적 후 건조하는 단계와, 상기 섬유소재를 산성 수용액에 침지하여 산성 처리하는 단계를 포함하는 복합섬유 제조방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 염기성 처리하는 단계는,

상기 섬유소재를 상온에서 10%의 수산화나트륨 수용액에 20분 내지 1시간 동안 침지시키는 복합섬유 제조방법.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 산성 처리하는 단계는,

상기 섬유소재를 염산 수용액에 5초 내지 15초간 침지시키는 복합섬유 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 촉매금속 수용액은, $FeCl_3$ 수용액인 복합섬유 제조방법.

청구항 6

섬유소재의 표면으로 기둥형상의 탄소나노튜브들을 성장시키는 단계;

상기 섬유소재 복수개를 서로 이격되게 적층하는 단계; 및

상기 섬유소재들 사이에 수지를 충진시켜 상기 섬유소재들을 결합하는 단계를 포함하는 복합섬유체 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 섬유소재의 표면으로 상기 탄소나노튜브를 형성하는 단계는,

상기 섬유소재의 표면에 카르복실산 그룹들을 생성하도록 상기 섬유소재를 표면 처리하는 단계와,

상기 섬유소재의 표면에 폴리피롤(Polyyrrole;PPy) 또는 폴리피롤과 그래핀 옥사이드(Graphene oxide;GO)의 혼합물을 코팅하는 단계와,

상기 섬유소재를 촉매금속 수용액에 침지하는 단계와,

상기 섬유소재에 마이크로웨이브를 조사하여 상기 섬유소재의 표면으로 기둥형상의 탄소나노튜브들을 성장시키는 단계를 포함하는 복합섬유체 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 섬유소재를 표면 처리하는 단계는,

상기 섬유소재를 염기성 수용액에 침지하여 염기성 처리하는 단계와,

염기성 처리된 상기 섬유소재를 세적 후 건조하는 단계와,

상기 섬유소재를 산성 수용액에 침지하여 산성 처리하는 단계를 포함하는 복합섬유 제조방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 염기성 처리하는 단계는,

상기 섬유소재를 상온에서 10%의 수산화나트륨 수용액에 20분 내지 1시간 동안 침지시키는 복합섬유 제조방법.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

상기 산성 처리하는 단계는,

상기 섬유소재를 염산 수용액에 5초 내지 15초간 침지시키는 복합섬유 제조방법.

청구항 11

청구항 7에 있어서,

상기 촉매금속 수용액은,

$FeCl_3$ 수용액인 복합섬유 제조방법.

청구항 12

청구항 6 내지 청구항 11중 어느 한 항에 있어서,

섬유소재의 표면으로 기둥형상의 탄소나노튜브들을 성장시키는 단계는,

적층된 상기 섬유소재들 사이에 상기 탄소나노튜브들이 서로 마주보거나, 또는 엇갈리게 배치되되 측면이 서로 겹치도록 상기 섬유소재의 상면 및 하면에 각각 상기 탄소나노튜브들을 형성하는 복합섬유체 제조방법.

청구항 13

사이 공간을 두고 상하방향으로 서로 이격되게 적층되는 복수개의 섬유소재들;

상기 섬유소재의 상면 및 하면으로부터 형성되어 상기 공간 내에 서로 대면하도록 배치되는 기둥형상의 탄소나노튜브들; 및

상기 탄소나노튜브들이 함침되도록 상기 공간에 충진되어 상기 섬유소재들을 접합시키는 수지층을 포함하는 복합섬유체.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 탄소나노튜브들은

서로 대면하도록 배치되되, 상기 공간 내에 서로 엇갈리게 배치되는 복합섬유체.

청구항 15

청구항 13에 있어서,

상기 탄소나노튜브는,

상기 섬유소재의 표면에 폴리피롤(Polyyrrole;PPy) 또는 폴리피롤과 그래핀 옥사이드(Graphene oxide;GO)의 혼합물이 코팅된 후 마이크로웨이브의 조사에 의하여 형성되는 복합섬유체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 복합섬유 제조방법, 이를 이용한 복합섬유체 제조방법 및 이의 제조방법으로 제조된 복합섬유체에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 두께가 얇고 플렉서블하면서도 강성이 높은 복합섬유 제조방법, 이를 이용한 복합섬유체 제조방법 및 이의 제조방법으로 제조된 복합섬유체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 방탄복은 방탄소재를 이용한 제품으로 총탄으로부터 사람을 보호하는 옷으로서 우선 무게가 가벼워야하고, 우수한 사격 및 열 충격 저항 능력을 가져야 하며, 구조적 변형이 작아야 한다.

[0003] 때문에, 이러한 방탄복 등에 사용되는 섬유는 고강력, 고탄성 고내열, 저비중의 특성을 갖는 것이 바람직하며, 이에 종래에는 상기한 방탄복 등에 이용되는 방탄소재로 고강도 폴리에틸렌 시이트 또는 세라믹 판과 아라미드 직물을 여러 매 적층시킨 아라미드 직물 적층체를 서로 적층 시킨 구조의 방탄판이 주로 사용되고 있다.

[0004] 그런데, 상기한 종래의 방탄복에 이용되는 섬유소재는 제조원가가 비싸고 제조가 어려울 뿐만 아니라 요구하는 강성을 갖기 위해서는 두꺼워져야 할 필요가 있고 강성이 존재하여, 무겁고 유연하지 않아 착용 시 착용감이 좋지 않은 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0382879호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 강도가 크기 때문에 두께를 얇게 할 수 있어 가볍고 플렉서블(Flexible)한 복합섬유 제조방법, 이를 이용한 복합섬유체 제조방법 및 이의 제조방법으로 제조된 복합섬유체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 측면에 의하면 본 발명은, 섬유소재의 표면에 카르복실산 그룹들을 생성하도록 상기 섬유소재를 표면 처리하는 단계, 상기 섬유소재의 표면에 폴리피롤(Polyyrrole;PPy) 또는 폴리피롤과 그래핀 옥사이드(Graphene oxide;GO)의 혼합물을 코팅하는 단계, 상기 섬유소재를 촉매금속 수용액에 침지하는 단계 및 상기 섬유소재에 마이크로웨이브를 인가하여 상기 섬유소재의 표면으로 기둥형상의 탄소나노튜브들을 성장시키는 단계를 포함하는 복합섬유 제조방법을 제공한다.

[0008] 본 발명의 다른 측면에 의하면, 본 발명은 섬유소재의 표면으로 기둥형상의 탄소나노튜브들을 형성하는 단계, 상기 섬유소재 복수개를 서로 이격되게 적층하는 단계 및 상기 섬유소재들 사이에 수지를 충진시켜 상기 섬유소

재들을 결합하는 단계를 포함하는 복합섬유체 제조방법을 제공한다.

[0009] 본 발명의 또 다른 측면에 의하면, 본 발명은 공간을 두고 상하방향으로 서로 이격되게 적층되는 복수개의 섬유소재들, 상기 섬유소재의 상면 및 하면으로부터 형성되어 상기 공간 내에 서로 대면하도록 배치되는 기둥형상의 탄소나노튜브들 및 상기 탄소나노튜브들이 함침되도록 상기 공간에 충진되어 상기 섬유소재들을 결합시키는 수지층을 포함하는 복합섬유체를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 복합섬유 제조방법, 이를 이용한 복합섬유체 제조방법 및 이의 제조방법으로 제조된 복합섬유체는 다음과 같은 효과를 제공한다.

[0011] 첫째, 복합섬유가 탄소나노튜브의 특성을 보유하도록 섬유소재의 표면에 탄소나노튜브를 성장시킴으로써, 특수섬유로서 다양하게 활용가능하다.

[0012] 둘째, 탄소나노튜브가 성장한 섬유소재 복수개가 적층되어 있고 그 사이에 수지가 충진되어 형성된 구조이기 때문에 높은 강성을 유지할 수 있다.

[0013] 셋째, 높은 강성 및 인장강도를 갖고 있기 때문에 방탄복과 같은 특수섬유 적용 시 두께를 얇게 할 수 있어, 무게를 줄여 가볍게 제조할 수 있을 뿐만 아니라 플렉서블(Flexible)하여 착용감을 향상시킬 수 있다.

[0014] 넷째, 기계적강도가 우수하고 전기적 전도성을 띄고 있기 때문에 전자기적 간섭을 차폐할 수 있는 특수섬유분야에 활용될 수 있다.

[0015] 다섯째, 탄소나노튜브를 성장시키기 위한 별도의 불활성 기체 차폐장치와 같은 고가의 장치가 필요 없기 때문에 경제적이며, 탄소나노튜브의 합성을 용이하게 할 수 있음은 물론 시간 내 탄소나노튜브의 빠른 성장을 유도할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 복합섬유 제조방법의 과정을 나타내는 절차도이다.

도 2는 도 1의 복합섬유 제조방법에 의하여 제조된 복합섬유를 나타태는 사시도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 복합섬유체 제조방법의 과정을 나타내는 절차도이다.

도 4는 도 3의 복합섬유체 제조방법에 의하여 제조된 복합섬유체를 나타내는 단면도이다.

도 5는 도 1의 복합섬유 제조방법에 의한 제조과정을 나타내는 도면이다.

도 6은 도 1의 복합섬유 제조방법에서 섬유소재의 표면처리에 따른 라만 스펙트라(Raman spectra) 결과를 나타내는 그래프이다.

도 7은 도 1의 복합섬유 제조방법에서 코팅처리방법에 따른 탄소나노튜브의 성장을 나타내는 SEM사진이다.

도 8은 도 1의 복합섬유 제조방법에서 마이크로웨이브 인가 후 성장한 탄소나노튜브를 나타내는 TEM사진이다.

도 9는 도 1의 복합섬유 제조방법에 의하여 제조된 복합섬유의 X-ray 회절 분석을 나타내는 그래프이다.

도 10은 도 1의 복합섬유 제조방법에 의하여 제조된 복합섬유의 FTIR 스펙트라를 나타내는 그래프이다.

도 11은 도 1의 복합섬유 제조방법에 의하여 제조된 복합섬유의 열중량 특성을 나타내는 그래프이다.

도 12는 도 1의 복합섬유 제조방법에 의하여 제조된 복합섬유의 인장강도 특성을 나타내는 그래프이다.

도 13은 도 1의 복합섬유 제조방법에 의하여 제조된 복합섬유의 전단응력 특성을 나타내는 그래프이다.

도 14는 도 1의 복합섬유 제조방법에 의하여 제조된 복합섬유의 시간에 따른 에너지 및 속도 특성을 나타내는 그래프이다.

도 15는 도 1의 복합섬유 제조방법에 의하여 제조된 복합섬유의 전기 전도 특성을 나타내는 그래프이다.

도 16은 도 1의 복합섬유 제조방법에 의하여 제조된 복합섬유에서 흑연 나노분자들의 로만 스펙트럼 특성을 나타내는 그래프이다.

도 17 및 도 18은 도 1의 복합섬유 제조방법에 의하여 제조된 복합섬유에서 흑연 나노분자들의 X-ray 회절 분석을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0018] 먼저, 도 1 및 도 2를 참조하면 본 발명의 실시예에 따른 복합섬유 제조방법은, 섬유소재(Fiber;10)를 기질로 하여 상기 섬유소재(10) 상에 탄소나노튜브(30)를 성장시키며, 섬유소재(10)를 표면 처리하는 단계(S110)와, 코팅하는 단계(S120)와, 촉매금속 수용액에 침지하는 단계와, 탄소나노튜브(30)들을 성장시키는 단계(S130)를 포함한다.

[0019] 우선, 상기 복합섬유를 제조하기에 앞서 상기 섬유소재(10)를 세척 한 후 건조한다. 상기 섬유소재(10)의 세척은 미생물 오염을 없애기 위하여 실시하는 것으로, 아세톤-에탄올 혼합액을 이용하여 세척하는 것이 바람직하지만, 이에 한정하지는 않는다. 상기 섬유소재(10)의 건조는 세척된 상기 섬유소재(10)가 충분히 건조하여 후 공정에 영향을 미치지 않도록 하며, 상온건조 또는 오븐을 이용한 건조를 실시할 수 있다.

[0020] 상기한 바와 같이 세척과 건조를 마친 상기 섬유소재(10)는 표면처리과정을 거친다. 상기 표면처리 과정은 상기 섬유소재(10)의 표면에 탄소나노튜브의 성장을 위하여 이온 교환을 통해서 카르복실산 그룹들이 생성하도록 하기 위한 과정으로, 이때의 카르복실산 그룹은 후술되는 그래핀 옥사이드에 있는 하이드록실 카르복시산 그룹과 에폭시 그룹등과 상호 반응한다.

[0021] 상기 표면처리과정에 대하여 상세하게 살펴보면, 상기 섬유소재(10)의 표면처리는 섬유 표면 개질에 효과적인 염기성 처리공정과 산성 처리공정을 포함하여 이루어진다. 한편, 상기 표면처리과정은 염기성 처리공정과 산성 처리공정을 순차적으로 수행하며, 염기성 용액의 선택적인 중화 효과를 이용하기 위하여 염기성 처리공정을 우선으로 실시하는 것이 바람직하다.

[0022] 상기 섬유소재(10)의 염기성 처리는 상기 섬유소재(10)를 염기성 수용액에 침지하여 수행하며, 그 실시예로 상기 섬유소재(10)를 상온에서 8% 내지 12%의 수산화나트륨 수용액에 20분 내지 1시간 동안 침지하여 실시하는 것이 바람직하다.

[0023] 상기한 바와 같이 상기 섬유소재(10)를 염기 처리하고 난 후에는, 이를 세척하고 건조하고 산성처리를 실시한다. 상기 산성처리는 섬유소재(10) 표면의 표면적과 산성 관능기 그룹을 증가시키기 위하여 수행하며, 상기 섬유소재(10)를 염산과 같은 산성 수용액에 침지하여 실시하며, 산성처리 조건은 산성액의 농도 및 시간 등을 다양하게 변경할 수 있다.

[0024] 이렇게 상기 섬유소재(10)에 산성처리를 실시하게 되면 상기 섬유소재(10)의 표면의 과잉 금속 이온들이 제거되고, 이 자리를 수소이온이 대신하여 이온 교환 반응으로 카르복시산 그룹이 형성되며, 이는 이후의 그래핀 옥사이드와 반응한다.

[0025] 상기한 바에 따라, 상기 섬유소재(10)를 표면처리 하면 상기 섬유소재(10)의 표면에 폴리피롤(Polyyrrole;PPy) 또는 폴리피롤과 그래핀 옥사이드(Graphene oxide;GO)의 혼합물을 코팅한다. 여기서, 상기 섬유소재(10)를 코팅처리하는 이유는 탄소나노튜브의 성장을 위한 것으로서, 일반적으로 섬유소재(10)는 절연성을 띄기 때문에 탄소나노튜브가 직접적으로 성장하지 못한다. 때문에 상기한 코팅과정을 통하여 상기 섬유소재(10)가 도전성을 띄도록 코팅함으로써 탄소나노튜브의 성장이 이루어지도록 하는 것이 필요하다. 상기 그래핀 옥사이드는 제조되는 복합섬유의 기계적 성질을 강화시키는 역할을 하며, 카르복시산, 수지, 수산기 그룹들은 수지와 섬유소재 사이에서 계면적 상호작용을 증가시키는 역할을 한다.

[0026] 한편, 상기 복합섬유 제조방법은 상기한 바와 같이 폴리피롤과 그래핀 옥사이드를 기반으로 하여 코팅을 실시하기 때문에 비용절감은 물론 코팅시간을 단축시킴으로써 기존의 화학적 기상증착법이 고비용 및 긴 코팅 시간으로 인한 기술적인 한계를 해결할 수 있다.

[0027] 그런 다음, 상기 섬유소재(10)를 탄소나노튜브의 성장을 위하여 촉매금속 수용액에 침지한다. 여기서, 상기 촉매금속은 후술하는 $FeCl_3$를 적용하여 Fe가 촉매역할을 하게 할 수 있지만, 이는 바람직한 실시예로 Fe 외 백금 등 탄소나노튜브의 성장을 위한 금속 또는 비철금속 등 다양하게 적용 가능함은 물론이다.

[0028] 한편, 상기 복합섬유는 상기 탄소나노튜브를 합성 성장시키기 위하여 촉매금속을 사용한 경우를 실시예로 나타내었으나, 경우에 따라 상기한 촉매금속을 이용한 방법 외 상기 탄소나노튜브를 합성시킬 수 있다면 다양한 방

법도 적용 가능함은 물론이다.

[0029] 상기한 표면처리와 코팅이 완료되면 상기 섬유소재(10)에 마이크로웨이브를 인가하여 상기 섬유소재(10)의 표면으로 탄소나노튜브(Carbon nano tube;CNT,30)들을 성장시킨다. 상기 탄소나노튜브는 도 2에 나타난 바와 같이 상기 섬유소재(10)의 표면으로부터 상기 촉매금속(20)을 헤드로 하는 섬모형태의 기둥형상으로 형성된다. 여기서, 상기 탄소나노튜브의 세부형상 및 마이크로웨이브로 인한 탄소나노튜브의 합성 및 성장은 공지의 마이크로웨이브를 통한 탄소나노튜브의 기술을 적용할 수 있으며, 이에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[0030] 한편, 상기 탄소나노튜브(30)는 상기한 바와 같이 마이크로웨이브를 통하여 합성한 경우를 실시예로 나타내었지만, 이는 섬유소재(10)를 기저로 하여 효과적인 탄소나노튜브의 성장을 위한 바람직한 실시예로 상기한 방법 외 섬유소재(10)의 표면으로 탄소나노튜브를 합성할 수 있다면 레이저증착법, 열분해법, 화학기상증착법(Chemical vapor deposition;CVD) 등 다양한 합성법이 적용될 수 있음은 물론이다.

[0031] 도 2에서 상기 탄소나노튜브(30)는 상기 섬유소재(10)의 상면에 대하여 성장된 경우를 나타내었지만, 상기 섬유소재(10)의 상면과 하면에 각각 동시에 상기 탄소나노튜브(30)를 성장시킬 수 있음은 물론이다.

[0032] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 복합섬유체 제조방법의 과정을 나타내는 절차도이다. 도면을 참조하면, 상기 복합섬유체 제조방법은, 섬유소재(100)의 표면으로 기둥형상의 탄소나노튜브(200)들을 형성하는 단계(S210)와, 상기 섬유소재(100) 복수개를 서로 이격되게 적층하는 단계(S220)와, 상기 섬유소재(100)들 사이에 수지를 충진(S230)시켜 상기 섬유소재(100)들을 결합하는 단계를 포함한다.

[0033] 먼저, 상기 섬유소재(100)의 상면 및 하면의 양면으로 기둥형상의 탄소나노튜브(200)들을 형성한다. 여기서, 상기 섬유소재(100)의 표면에 탄소나노튜브(200)를 형성하는 방법은 도 1 및 도 2의 복합섬유 제조방법을 통하여 전술하였으므로 이에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[0034] 상기 복합섬유 제조방법을 통하여 상기 섬유소재(100)의 양면으로 탄소나노튜브(200)를 성장시킨 다음에는, 상기 섬유소재(100) 복수 개를 사이 공간을 두고 상하방향으로 서로 이격되게 적층한다.

[0035] 여기서, 상기 섬유소재(100)들이 적층되면 상기 섬유소재(100) 사이 공간 내에 탄소나노튜브(200)들이 위치하게 되는데, 상기 공간 내에 위치하는 상기 탄소나노튜브(200)들은 충진 되는 수지와의 결합력을 향상시킴은 물론 수지가 외부로 이탈되는 것을 방지하고 제조되는 복합섬유체의 강성을 향상시키도록 도와준다.

[0036] 한편, 상기 섬유소재(100)들을 적층 배치하는 경우, 상기 탄소나노튜브(200)들은 도 4에 나타난 바와 같이 서로 대면하게 되는데, 상기 탄소나노튜브(200)가 서로 엇갈리고 측면이 서로 겹치도록 설정된 사이 공간을 두고 상기 섬유소재(100)들을 적층하는 것이 바람직하다. 이는, 상부 섬유소재(100)와 하부 섬유소재(100)로부터 각각 성장한 탄소나노튜브(200)들이 서로 겹쳐지게 되면, 상기 사이 공간으로 함침되는 수지가 이탈되는 것을 더욱 효과적으로 방지할 수 있음은 물론 상기 섬유소재(100)들 간의 결속력을 더욱 향상시킬 수 있기 때문이다.

[0037] 상기한 바와 같이 상기 탄소나노튜브(200)가 형성된 상기 섬유소재(100)들을 적층 배치한 후에는, 상기 섬유소재(100)들 사이 공간으로 상기 탄소나노튜브가 함침되도록 수지를 충진 시켜 상기 섬유소재(100)들을 서로 결합시킨다. 여기서, 상기 수지는 폴리에스터수지를 포함하는 다양한 수지들을 적용할 수 있으며, 이 외 상기한 목적을 달성할 수 있다면 다양한 고분자화합물을 적용할 수 있음은 물론이다. 또한, 상기 섬유소재(100)들 사이에 수지를 충진시키는 방법은 주입 또는 침지 등 다양하게 적용할 수 있음은 물론이다.

[0038] 도 4는 상기한 복합섬유체 제조방법을 통하여 제조된 복합섬유체를 나타내는 단면도이다. 도면을 참조하면, 상기 복합섬유체는, 설정된 공간을 두고 상하방향으로 서로 이격되게 적층되는 복수개의 섬유소재(100)들과, 상기 섬유소재(100)의 상면 및 하면으로부터 형성되어 상기 공간 내에 서로 대면하도록 배치되는 기둥형상의 탄소나노튜브(200)들과, 상기 탄소나노튜브(200)들이 함침되도록 상기 공간에 충진되어 상기 섬유소재(100)들을 결합시키는 수지층(300)을 포함한다.

[0039] 상기한 바에 따르면, 상기 복합섬유체는 탄소나노튜브(200)들이 성장되어있는 섬유소재(100)들을 복수층 적층시키고, 사이 공간에 수지를 충진하여 수지층(300)을 형성하고 있어, 강성을 증대시킬 수 있으며, 탄소나노튜브(200)들을 통하여 수지와 섬유소재(100)와의 결합력을 향상시킴은 물론 수지가 외부로 탈락되는 것을 방지할 수 있다. 이와 같이 상기 복합섬유체는 강성이 높기 때문에 방탄복 등의 제조 시 두께를 얇게 할 수 있어 가볍고 플렉시블하여 높은 강도에도 착용감을 향상시킬 수 있다. 한편, 상기 복합섬유체는 상기한 바와 같이 방탄복에 적용할 수 있지만, 이외 다양한 특수섬유의 용도로 적용할 수 있음은 물론이다.

[0040] (실시예)

[0041] 탄소나노튜브는 기계적 성질, 낮은 밀집도, 그리고 특이한 물리적 화학적 성질이 전형적인 폴리머 합성물들 보다 더 뛰어난 여러 성질을 가진 기능성 물질들의 새로운 부류라고 볼 수 있다. 탄소나노튜브는 고성능의 폴리머 합성물들을 만들어 내기 위해 폴리머 매트릭스를 강화할 수 있도록 고폭비의 나노튜브들로 제조될 수 있다. 탄소 나노튜브의 최대 강화 효과는 높은 로딩 마찰에서는 나노튜브들 사이의 반데르발스 힘이 응집되므로 효과가 일어나지 않는다. 섬유들의 표면에 탄소나노튜브를 직접적으로 증가 시키는 것은 상호작용을 위한 표면적을 증가시키고 높은 로딩 마찰에서 이물질의 확산을 없앤다. 게다가, 섬유 표면에 탄소나노튜브들을 기계적으로 연쇄시켜서 부분적으로 보강함으로써 폴리머 매트릭스와 혼입 섬유들 사이의 스트레스 전이가 강화된다. 평판 배양, 화학 증착법 (CVD), 아크 방전, 그리고 리소그래피 등을 포함한 여러가지 합성적 방법들이 탄소나노튜브를 생산하기 위해서 개발되어 왔다. 이런 기술들은 불활성 기체 차폐장치와 고가의 장치를 필요로 하고 시간이 많이 든다. CVD 그리고 다른 합성 방법들과는 달리, 탄소나노튜브 마이크로파 유도 합성은 불활성 기체 대기를 발생시키지 않고 복잡한 실험 장치가 필요하지 않다. 이 기술은 경제적이고 탄소나노튜브를 15초에서 30초 안에 만들어 낼 수 있다. 섬유 표면에서 영차원의 금속 나노입자를 가진 탄소나노튜브를 섬유 표면에 성장시킴으로써, 전례 없는 성능을 가진 합성물들을 만들어 내는 데 사용될 수 있는 특별한 강화 나노물질이 만들어 진다.

[0042] 기계적 고강도의 성능을 가진 케블라(Kevlar fiber)는 여러 고성능 장비에 사용되어 지는데, 특히 방탄조끼 그리고 항공 산업에서 구조적 합성물 재료로 적합하다. 케블라 섬유의 표면에서 일어난 탄소나노튜브 합성은 섬유가 기계적 강함과 전자적 전도 성질을 다 가질 수 있도록 한다. 전기적으로 전도되는 케블라 합성물은 비행기, 우주선, 그리고 통신 장치들에 EMI (전자기장 간섭) 차폐막으로서 사용될 수 있다. 그러나 케블라가 절연 물질이므로, 케블라 섬유에 탄소나노튜브가 직접적으로 성장하는 것은 불가능 하다. 그래서 케플라 섬유가 도전 폴리머로 코팅되는 것이다. 코팅된 섬유는 아주 짧은 기간 동안에 아주 높은 온도로 가열될 수 있다. 1,100 내지 1,200℃로 가열하면 도전 폴리머를 흑연의 나노탄소로 변환시키는데, 그럼으로써 마이크로파 조사를 통해서 탄소나노튜브 합성을 위한 획기적인 방법을 제공할 수 있다. 케블라 섬유 표면에 자라난 산화 나노입자-탄소나노튜브는 결과물인 하이브리드 합성 물질들에게 다기능 성능을 전한다.

[0043] 그래핀은 뛰어난 기계적 성질을 가지고 전기 전도력이 뛰어나지만, 폴리머 매트릭스와는 아주 약하게 상호작용한다. 그래핀이 산화 대응한 것, 즉, 그래핀 옥사이드(GO)는 눈에 띌 정도로 합성물의 기계적 성질을 강화시킨다. GO 시트 표면에서 카르복시산, 에폭시, 그리고 수산기 그룹들인 반응적 기능 그룹들은 폴리머 기능 그룹들과 섬유 기능 그룹들 사이에서 계면적 상호작용을 증가시킨다. GO가 전기적 절연 성질을 가진 것으로 알려져 있지만, 3,500~5,300 Wm-1K-1 의 뛰어난 열전도를 가지기도 한다.

[0044] 여기서는 직포 케블라 섬유(Woven kevlar fiber;WKF)의 표면에서 마이크로파 유도 방법을 이용하여 금속 나노분자-탄소나노튜브를 합성한다. 전체 과정은 15~30초 밖에 걸리지 않는다. WKF의 표면은 기저 섬유의 폴리머 사슬 표면의 기존 성질에 결합되어 있는 아미드의 파열을 통해서 카르복시산과 일차 아민 그룹으로 기능화 되었다. 이 표면처리는 폴리피롤과 산화그래핀의 기능 그룹사이의 상호작용 정도를 증가시켰다. WKF 표면은 in situ 중합반응을 통해서 전도성의 폴리피롤과 산화그래핀/폴리피롤로 코팅되었다. 코팅된 WKF들은 페로센-톨루엔 용액과 혼합되었다. 마이크로파를 조사하자마자 전도층이 빠르게 생겨 1,100℃ 를 넘었고 스파크와 전기 아크가 발생하였다. 이 조사를 통해 페로센은 철 촉매제로 분해되고 탄소나노튜브 증가를 위한 탄소 원료로서 작용하는 시크로펜타디에닐기 고리가 생산된다. 도 5는 철-탄소나노튜브들이 직포 케블라 섬유에서 마이크로파 조사 후 자라나는 것을 개략적으로 나타낸 도면이다. 철-탄소나노튜브를 가진 WKF들은 폴리에스테르 수지(PES)와 함께 진공 보조 수지 이송 주형 기술로 합성물을 만드는데 사용되었다. 합성물의 충격반응, 인장강도, 면내 전단력, 그리고 전기 전도력에 철 탄소나노튜브가 미치는 영향을 조사하였다. 폴리피롤(Polypyrrole;PPY)과 PPY/GO 코팅된 WKF 에서 성장된 철-탄소나노튜브가 들어 있는 합성물들의 성질들이 비교되었다.

[0045] a. 재료

[0046] JMC 사에서 구입한 직포 케블라 섬유 (A-200 등급), 수산화나트륨 (NaOH), 과망산칼륨($KMnO_4$), 그리고 농축 유황산 (H_2SO_4) 주식회사 삼천 퓨어 케미칼에서 구입하였다. 페로센, 피롤, 철염화 6수화물($FeCl_3$ $6H_2O$), N-메틸프롤리톤 (NMP), 톨루엔, 그리고 헥산은 Sigma-Adrich 에서 구입하였다. 시약등급 질산나트륨($NaNO_3$) 과 과산화수소(H_2O_2) 는 덕산 퓨어 케미칼에서 구입하였다. 에탄올은 J.T. Baker 에서 구하여 받은 대로 사용하였다.

[0047] b. WKF 표면처리

[0048] WKF 샘플은 미생물 오염을 없애기 위해 아세톤-에탄올 혼합물로 씻어 낸 후, 75 X 75-mm^2 정사각형 모양으로 잘랐다. 그 샘플을 오븐에서 말린 후 수산화나트륨 10% 용액에 담가 상온에 30분간 두었다. 그렇게 처리된 샘플을 탈염수로 여러 번 씻어낸 후 오븐에 90℃로 1시간 동안 말렸다. 그 오븐 건조된 샘플들을 10-N 염산 수용액에 10초간 담구었다. 샘플을 꺼내어 물로 여러 번 씻어낸 후 90℃에서 1시간동안 말렸다. 상기 샘플은 염산 용액에 담궈 졌기 때문에 섬유 표면의 과잉 금속 이온들은 제거되었다. 그 자리를 수소이온이 대신하여 이온 교환 반응으로 카르복시산 그룹이 형성되었다. 이 카르복시산 그룹은 산화그래핀에 있는 하이드록실 카르복시산 그룹과 에폭시 그룹과 상호반응한다.

[0049] c. 산화그래핀(Graphene oxide) 합성

[0050] 산화그래핀은 수정된 Hummer 방법으로 흑연 나노판에서 만들어졌다. 흑연 나노판 5 그램은 5g의 $NaNO_3$ 과 농축 H_2SO_4 300 mL 용액에서 분산되었다. 그 반응 혼합물을 얼음욕조에 넣고 온도를 15℃ 이하가 되게 유지했다. 그리고 저으면서 $KMnO_4$ 30g을 천천히 추가하였다. 온도를 15℃ 이하로 유지하면서 2시간 동안 추가하였다. 그 반응 용기를 35℃ 물욕조에 30분 동안 담군뒤, 70℃ 물 200mL를 그 반응 용기에 드랍방식으로 추가하였다. 이로 인해, 그 반응 혼합물은 98℃ 에 이르렀고, 그리고, 추가 한 시간 동안 저었다. 70℃물 700mL를 더 넣고, 그리고 나서, 30wt% 과산화 수소 100mL를 넣었다. 그 반응물을 다시 1시간 동안 저어 진한 갈색이 되게 했다. 그 반응 혼합물을 원심분리 시켜 나온 물질을 산도가 중성이 될 때까지 씻어냈다. 그럼으로써 불필요한 산과 무기염류를 없앨 수 있었다. 그래서 나온 산화 흑연가루는 진공 오븐에너 48시간 동안 45℃ 로 건조되었다. 그리고 다시 증류수에 넣고 저어서 초음파 처리를 하였다. 이는 흑연 가루가 산화그래핀이 되기 위해 박피하는 과정이었고, 그 용액은 원심분리 시켰다. 수집된 물질들은 최종적으로 상온에서 건조되었다.

[0051] d. In situ 산화 중합반응을 통한 WKF 상 피롤 또는 피롤/산화그래핀 퇴적

[0052] 피롤 용액(12% v/v)은 메탄올 과 물 50:50 으로 만들어 진다. WKF를 초음파 발생기에 담긴 이 용액에 넣고 60분 동안 상온에서 두었다. WKF를 그 용액에서 꺼내어 $FeCl_3$ (12% w/v) 수용액 (산화제) 에 넣은 후 15분간 담구어 중합 반응을 끝내도록 하였다. 그리하여 얻어진 폴리피롤 코팅 WKF 을 탈염수로 여러 번 씻어낸 후 60℃ 오븐에서 하룻밤 동안 말렸다. 폴리피롤/산화그래핀 코팅 WFK를 준비하기 위해서, 산화그래핀은 NMP에서 처음에 분산되고, 그리고 1시간동안 초음파처리 되었다. 피롤 단량체 (12%v/v) 가 NMP에 있는 산화그래핀 분산물에 추가되었다. 그리고 나서 WKF를 피롤 용액에 담구었고 60분 동안 25℃ 물욕조에서 초음파 처리하였다. NMP는 케블라를 부풀리게 할 수 있어서 용제로 사용되었고 산화그래핀 분산에도 좋은 용제이다. 이런 성질들로 인해 WKF 표면에 산화그래핀/폴리피롤 의 퇴적이 더 잘 이루어 졌다. 그 샘플은 그 뒤 15분 동안 $FeCl_3$ 수용액 (12% w/v) 으로 이동 시킨 뒤, 최종적으로 섬유를 꺼내어 씻고, 오븐에서 하룻밤 동안 말렸다.

[0053] e. 탄소나노튜브 마이크로파 유도 성장

[0054] 상기 코팅된 샘플을 톨루엔에 많은 양의 페로센을 용해시켜 준비된 페로센 용액에 섞어 15분 동안 초음파작동 욕조에 담구었다. 이는 페로센이 샘플들 사이에 골고루 분산되었다. 샘플 대비 페로센을 세가지 중량비 1:1, 1:0.5, 그리고 1:0.1로 평가하였다. 기질 표면의 탄소나노튜브 성장을 강화하기 위해서0.25mL 헥산을 추가하였다. 상기 샘플을 공기에서 1분간 용제증발을 일부분 시킨 후에 가정 전자레인지 오븐에서 마이크로파 조사를 하였다. 철-탄소나노튜브를 포함하는 샘플들로 VARTM 공정에 의해 PES와 함께 합성물을 만들도록 준비하였다.

[0055] f. 특성화

[0056] 532-nm 자극 레이저를 사용하는 마이크로-라만 현미경을 통해서 후방산란 기하학적 구조로 라만 스펙트라를 사용하였다. 편광자를 분석자와 평행되게 놓았다. WKF 표면의 철-탄소나노튜브의 성장을 15kV 로 작동되는 Nova NanoSEM 230 을 이용하여 조사하였다. HR-TEM 분석을 통하여 탄소나노튜브의 합성을 확인하였다. 넓은 각도의 X-ray 회절계를 사용하여 크리스탈 모노크롬화된 20-mA 전류의 5° ~ 80° (2Θ) Cu-Kα 방사선을 사용하여 40kV 전압에서 회절도를 구하였다. 4,000~ 500 cm^{-1} 의 분광 광도계로 FT-IR 연구를 행하였다. 상기 샘플의 온도 안정성과 WKF표면의 철-탄소나노튜브의 성장은 열무게분석기 (TGA) 에서 모아진 데이터로 결정되었다. TGA는 질소대기 하에서 1,200℃ 까지 10℃/분 열비율로 작동되었다. Instron 5982 유니버셜 테스팅 기계가 최대하중 100kN, 변위속도 2mm/분 으로 상기 샘플의 인장력 테스트에 사용되었다. 상기 실험은 ASTM D3039에 따라 각 샘플당 세 번씩 행하였다. 인장력 대비 섬유방향 +45라 로 WKF 합성물의 면상 전단 반응 실험을 행하였다. ASTM D5628-10 에 따라 충격실험은 낙중충격 시험기를 사용하였다. 원형 클램프의 직경은 40-mm였고, 5-kg 임팩터를 가졌다.

데이터는 초기 충격 접촉 포인트와 통과 포인트 사이에서 얻어졌는데, 샘플들이 완전히 관통된 상황인 100J로 결정되었다. 6517 Multimeter 로 전기전도 실험을 행하였다.

[0057] 흑연 나노분자들의 로만 스펙트럼은 D밴드에 상응하는 1,350cm-1 에서 하나의 밴드를 포함한다. 도 16에서 보여지는 바와 같이, 구조적인 결함과 흑현 조각의 E2g방식 때문에 대략 1,587 cm_{-1}에서 크고 날카로운 G밴드가 나타난다. 2,714 cm^{-1} 에서의 G'밴드의 모양은 흑연 조각에서의 결함과 관련이 있다. 산화그래핀의 형성은 상기 D 와 G 밴드 사이의 강도비(ID/IG) 를 증가시키는 결과를 가져왔다. 상기 ID/IG 비율은 산화그래핀으로 전환하자마자 방향성을 방해하는 여러 기능 그룹들이 존재하므로써 생기는 결함으로 인해 증가하였다. WKF에서 성장한 철-탄소나노튜브의 로만 스펙트라는 도 6에 보여진다. WKF의 스펙트럼에서 발견되는 정점은 문헌에서 보고되어진 바와 잘 맞아 떨어진다. WKF의 표면에서 피롤의 in situ 중합반응은 폴리피놀의 퀴니오드 비폴라론과 폴라론 구조와 연관된 937 과 937 cm^{-1}에서 정점을 기록한다. 1,061 과 1,111 cm^{-1}에서의 밴드들은 -CH 확장 때문이다. 폴리피롤과 산화그래핀으로 증착된 WKF 샘플들의 스펙트라는 폴리피롤에 특성화된 정점을 보여준다. 1,326 과 1,575 cm^{-1} 에서의 정점은 산화그래핀의 D와 G 밴드들에 의해 약간 증가하고, 산화그래핀의 G' 밴드 때문에 새로운 정점이 2,665 cm^{-1} 에서 나타났다. 폴리피롤 코팅 또는 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF 의 표면에 있는 철-탄소나노튜브의 성장은 2,665 cm^{-1} 에서의 정점이 더 현저하게 두드러지는 동안 D와 G 밴드들 사이의 강도를 더 강화시켰다. D와 G 밴드의 동일강도는 탄소나노튜브가 다중벽을 이루었다는 것을 의미한다. 도 6은 WKF, 폴리피롤 코팅 WKF, 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF, 폴리피롤 코팅 WKF에서 성장한 철-탄소나노튜브들, 그리고 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF 에서 자란 철-탄소나노튜브들의 로만 스펙트라를 나타내고 있다.

[0058] 도 7은 폴리피롤 코팅과 폴리피롤/산화그래핀 코팅된 WKF, 그리고 마이크로파를 조사한 후 철-탄소나노튜브의 성장의 SEM 마이크로그래프를 나타낸다. 맨 WKF의 표면형태와 완전 다른 폴리피롤 코팅 WKF가 거친 반면 WKF는 표면이 매끄럽다. 섬유 표면에 오돌토돌한 폴리피롤이 선명하게 보인다. 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF의 마이크로그래프는 폴리피롤이 내장되고 섬유 표면에 붙은 산화그래핀 시트를 보여준다. 산화그래핀 복합결합과 피롤링 사이의 π-π 상호작용 뿐만 아니라, 산화그래핀의 음전하와 양극으로 대전한 피롤사이에서의 정전기 상호작용은 산화그래핀 시트의 표면에 피롤의 중합반응을 가능하게 한다. 피롤은 산화그래핀 시트의 표면적이 넓어서 중합을 위한 영역이 충분하다. 그러므로, 산화그래핀은 폴리피롤의 얇은 코팅을 가진 구조적 합성물로서 작용한다. 페로센(1:1), 톨루엔, 그리고 헥산과 섞인 폴리피롤 코팅 WKF을 마이크로파 조사에 노출시키면 섬유 표면에 철-탄소나노튜브의 밀집된 성장을 촉진시킨다. 상기 섬유는 도 3d의 현미경 사진에서 보여지는 바와 같이 철 나노분자들이 끝에 달리고 랜덤하게 방향이 지어진 탄소나노튜브들로 둘러싸여졌다. 폴리피롤이 마이크로파 방사선을 흡수하여 페로센 분자들이 자유 철 원자와 두개의 사이클로펜타디에닐 (C_5H_5) 고리로 분해되어 급속한 온도 증가를 초래한다. 철 나노분자들은 아직 녹은 상태로 되어 있는 철 원자들이 응축되어 형성된다. 상기 시클로펜타디에닐 그룹과 톨루엔, 그리고 헥산은 탄소원료로 쓰이고, 기질과 철 나노분자들의 표면에 걸쳐 분산된다. 탄소 원자들이 철 나노분자들로부터 침전되어 스스로 흑연 막을 형성한 후, 나노튜브들이 성장한다. 페로센(1:1), 톨루엔, 헥산 과 혼합되어 15-30초 마이크로파 조사한 뒤의 산화그래핀/폴리피롤 코팅된 샘플들의 현미경 사진을 보면 섬유 표면에 탄소나노튜브가 끝에 철 나노분자들을 달린 채 유사하게 성장되어 있는 모습이다(도 7의 (e)). 철-탄소나노튜브의 성장은 성장 용액내에 페로센의 농도에 달려있다. 페로센 대 기질의 비율이 1:0.5에서 1:0.1로 바뀌었을 때 섬유상의 철-탄소나노튜브의 밀집도와 탄소나노튜브의 두께, 즉, 나노튜브의 내부 직경이 줄어들었다(도 7의(e)-(f)). 한편, 도 7의 SEM사진을 참조하면, (a)는 WKF, (b)는 폴리피롤 코팅 WKF, (c)는 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF, (d)는 폴리피롤 코팅 WKF (1:1, 기질:페로센) 에 성장한 탄소나노튜브들을 나타내고, (e)는 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF (1:1, 기질:페로센) 에 성장한 철-탄소나노튜브들을 나타내고, (f)는 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF (1:0.5, 기질:페로센) 에 성장한 철-탄소나노튜브들을 나타내며, (g)는 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF (1:0.1, 기질:페로센) 에 성장한 철-탄소나노튜브들을 나타낸다. 한편 사진 상 우측 상측으로 삽입된 사진들은 탄소나노튜브들의 헤드 끝에 철 분자들이 달린 모습의 고해상도 현미경 사진이다.

[0059] 도 8의 TEM 현미경 사진을 참조하면, 폴리피롤 코팅 WKF와 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF 에서 자란 철-탄소나노튜브들은 분명히 다중벽 형태의 탄소나노튜브이다. 두 경우 모두에서, 철 나노분자들은 각 나노튜브의 끝과 나노튜브들 사이에서 피포성을 가진다. 이는 나노튜브의 내부 직경이 페로센 농도가 약해짐에 따라 줄어드는 이유이다. 철 나노분자들은 나노튜브들 사이에 쌓인다. 탄소나노튜브들이 흑연막으로부터 자라나는 동안에 생긴 모세혈관 효과로 인해 처음에 용융된 상태였던 철 나노분자들이 나노튜브들 사이에 내장되는 결과를 가져온다.

탄소나노튜브들의 모세력을 포함하여 철 나노분자들의 점성력, 여러 힘들 사이의 균형, 기존 탄소나노튜브의 내부벽과 내장된 철 나노분자들 사이의 마찰력, 그리고 탄소나노튜브의 성장으로 인한 철 나노분자들에 생긴 압력들은 나노튜브들 내부의 철 나노분자들의 위치를 결정하는 요소들이다. 어떠한 경우들에는, 용융 촉매 분자들은 작은 조각으로 각립시키는 것 보다 나노튜브들 내에 장방형 모양을 갖는다 (도 8의 (b)). 한편, 도 8은 마이크로파 조사 후의 (a)와 (b) 폴리피롤 코팅 WKF와 (c)와 (d) 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF 에합성된 철-탄소나노튜브의 TEM 현미경사진이다.

[0060] X-ray 회절도에서, 흑연 나노판은 (002)면 때문에 2Θ=23.7° 에서 강하고 날카로운 정점을 보인다. 산화그래핀에서, 이 정점은 10.35° 이동하였고, 도 17에서 보는 바와 같이 17.03° 에서 넓은 정점이 나타났다. 넓은 정점의 모양은 산화그래핀 표면에 다양한 산소포함 기능 그룹들이 존재하기 때문이다. 이들 그룹들은 산화그래핀 시트가 느슨하게 쌓이도록 하여 산화그래핀 시트층들 사이의 공간을 증가시킨다. 도 9는 WKF, 코팅 WKF, 그리고 WKF에 자라난 철-탄소나노튜브의 X-ray 회절도로서, 마이크로파 조사 후의 모습이다. WKF는 각각 (110) 과 (200) 면에 해당하는 2Θ= 20.64° 그리고 23.19° 에서 강한 회절 정점을 보인다. 순수 피롤의 회전도는 20° 과 25° 사이에서 넓은 정점을 가진다. 폴리피롤 코팅 WKF의 강도증가가 2Θ= 20.90° 그리고 23.67° 에서 보이는 정점에서 나타나는데, WKF 회절도에서 나타나는 정점이 순수 폴리피롤에서 나타나는 정점과 만나기 때문이다. 산화 그래핀의 (002)흑연 면때문에 생기는 회절 정점이 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF 의 회절도에서 관찰되었다. 게다가, (110)과 (200) 판에 상응하여 나타나는 정점들도 강도가 증가하였다. 폴리피롤 코팅 WKF 표면에 있는 철-탄소나노튜브들의 성장은 41.41° (C(100 면), 43.32° (Fe3C), 44.52° (Fe) 그리고 53.76° (탄소나노튜브 004 면) 에서 보이는 정점들로 확인이 되었다. 탄소나노튜브의 C(002) 면에 상응하는 23.19° 에서의 정점의 강도도 현저히 증가하였다. 폴리피롤/산화그래핀 코팅 샘플들에서 자라는 탄소나노튜브의 회절도는 42.68° (C(100면)), 43.50° (Fe3C), 45.43° (Fe), 그리고 56.59° (탄소나노튜브의 004 면) 들에서 유사한 정점들을 가지며 23.21° 에서 정점의 강도가 강화되었다. 도 9는 WKF, 폴리피롤 코팅 WKF, 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF, 폴리피롤 코팅 WKF에서 자라난 철-탄소나노튜브들, 그리고 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF에서 자란 철-탄소나노튜브들의 X-ray 회절도를 나타낸다.

[0061] FTIR 연구는 도 18에서 보여지는 바와 같이, 3,329 cm^{-1} (-NH 확장), 2,926 cm^{-1} ($-CH_2$ 비대칭 확장), 2,845 cm^{-1} ($-CH_2$ 대칭확장), 1,651 cm^{-1} (C=O 확장), 1,312 cm^{-1} (CH_2 변형), 1,109 cm^{-1} (C-N 확장), 985cm^{-1}(평면내 아릴C-H 진동), 그리고 820 cm^{-1} (평면 외 C-H 굴절) 에서 비처리 WKF는 흡수 밴드들로 나타난다. WKF의 표면 기능화는 카르복시 산 그룹의 -OH 확장과 아민 그룹의 -NH 확장으로 인해서 3,329cm^{-1} 에서의 정점의 너비에 의해서 확인된다. 카르복시 그룹의 -OH 굴절 진동은 1,405 cm^{-1} 에서의 정점을 더 두드러지게 한다. 1,108 cm^{-1} (C-N확장) 에서는 정점 강도가 발견되었다. 표면 처리 후에, 카르복시산과 주된 아민 그룹이 상기 WKF 표면에 그 표면 폴리머 연쇄의 중추에 연결된 아미드들의 굴곡을 통과하여 발달하여, C-N 유대 확장에 상응하는 정점의 강도가 감소하였다. 표면 기능화된 아라미드 섬유의 FTIR 연구에서 Ehlert et al. 에 의해 유사한 발견이 보도되었다. 폴리피롤 코팅 샘플들의 스펙트라는 1,652 cm^{-1}(C=O 아라미드확장), 1545 그리고 1,455 cm^{-1}(폴리피롤의 비대칭적 그리고 대칭적 고리 확장), 1,295, 1,088 cm^{-1}(C-H 평면내 변형), 그리고 781 cm^{-1}(C-H 평면외 변형) 도 10에서 정점들을 나타내었다. 903 cm^{-1} 에서의 정점은 폴리피롤의 도핑 상태에 기인한다. 산화그래핀/폴리피롤 코팅 샘플들은 1,722, 1,546, 1,403, 1,252, 그리고 1,024 cm^{-1}에서 FTIR 흡수 정점을 나타내었는데, 이는 각각 C=O 카르복시 그룹의 확장, 폴리피롤의 비대칭 고리확장, 그리고 C-OH, C-O-C, 그리고 산화그래핀 기능 그룹들의 C-O 확장 진동 때문이다. 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF 에서 자란 철 나노분자-탄소나노튜브들의 스펙트럼은 폴리피롤, 산화그래핀, 그리고 WKF의 특징적인 정점들을 포함한다. 게다가, 584 cm^{-1} 에서도 한 정점이 철-탄소 확장 때문에 나타난다. 그 섬유들을 PES 수지 합성물로 도입하여 C=C 이중 결합에 할당된 3,042 그리고 1,725 cm^{-1} 에서, 그리고 메틸, 메틸렌 결합 확장에 할당된 2,959 그리고 2,883 cm^{-1} 에서 정점을 나타낸다. 983 그리고 906 cm^{-1} 에서의 정점들은 C-H (CH=CH) 면내 결합 과 C-H(CH=CH) 폴리에스터 벤젠 고리의 평면외 결합 모드를 각각 나타낸다. 586 cm^{-1}에서 나타난 정점은 철-탄소 확장 때문이다. 도 10은 각각 폴리피롤 코팅 WKF, 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF, 폴리피롤 코팅 WKF에 자란 철-탄소나노튜브, 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF 에 자란 철-탄소나노튜브 들의 FTIR 스펙트라를 나타내고 있으며, WKF 샘플들의 열중량 커브들이 도 11에 나타난다. 폴리피롤 코팅WKF는 맨 WKF보다 열 안정성이 덜하다. WKF 표면 상에서 도전 폴리피롤이 in situ 퇴적

됨으로써 초기 저하 온도 (Ti) 와 최대 열분해 온도 (Tm) 가 줄어드는 반면, 그 잔여 무게는 맨 WKF 의 무게에 비하여 증가한다. 폴리피롤 중합반응 동안 사용된 $FeCl_3$ 산화제는 250 ~ 260℃ 보다 더 낮은 저온 범위에서 감소하기 시작한다. 폴리피롤은 원래 내열성이 아니다. 그러므로 폴리피롤 코팅 WKF의 열 안정성은 맨 WKF 보다 더 낮다. WKF와 폴리피롤의 탄화도 때문에 맨 WKF 보다 잔여무게가 더 많이 나간다. 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF 샘플은 무게로스에서 비슷한 패턴을 가지나 더 높은 온도에서 일어난다. 이는 산화그래핀 시트의 높은 열안정성과 폴리피롤, 산화그래핀과 WKF 사이의 강한 계면 상화작용 때문에 연쇄 유동성이 줄어들어서 온도 안정성이 있다는 것을 나타낸다. 철-탄소나노튜브 샘플은 더 온도 안정성이 크다. 샘플 표면에 자라난 철-탄소사노튜브의 양은 WKF 상에서의 철-탄소나노튜브의 무게로스, 그리고 폴리피롤 코팅 또는 산화그래핀/폴리피롤 코팅 샘플상에서 자란 천-탄소나노튜브의 무게로스 의 차로 계산되었다. 도 11에서 우측상부에 삽입된 그래프는 폴리피롤 코팅 WKF와 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF 상에서의 철-탄소나노튜브의 무게 비율이 각각 5.38%과 5.01%인 것을 보여준다. 유사하게, 페로센, 그래핀, 그리고 탄소 섬유의 혼합물에 마이크로파를 조사한 뒤 자라난 탄소사노튜브의 양은 TGA 분석에 기반하여 Bajpai et al. 에 의해 계산되었다. 도 11은 WKF, 폴리피롤 코팅 WKF, 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF, 폴리피롤 코팅 WKF 상에서 성장한 철-탄소나노튜브, 그리고 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF 상에서 성장한 철-탄소나노튜브의 열무게 분석 곡선. 삽입도는 폴리피롤 코팅 WKF 와 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF 의 표면에서 성장한 철-탄소나노튜브의 무게 비율을 TGA 곡선에 기초하여 나타낸 것이다.

[0062] WKF합성물에서의 철-탄소나노튜브로 인해 제공될 수 있는 기계적 강화 정도는 응력변형곡선 과 합성물의 인장강도와 계수를 나타내는 도 12의 (A) 와 (B)에서 산정되었다. 폴리피롤과 산화그래핀/폴리피롤로 코팅된 합성물은 맨 WKF/PES 합성물 보다 기계적으로 더 강하다. 폴리피롤과 함께 산화그래핀을 grafting 한 것이 상부 표면 영역에 나타났고 산화그래핀 시트, 폴리피롤, WKF 그리고 PES 사이의 상호작용 정도를 더 높여 놓았다. 결과적으로 기계적 강도가 더 세졌다. 산화그래핀 시트덕분에 외부에서 압력이 주어졌을 때 폴리머로부터 섬유에 까지 그 압력의 이동이 잘 되었다. 게다가, 산화그래핀 표면의 기능 그룹들은 기능화된 WKF의 카르복시 산과 아민 그룹과 상호작용을 잘 하였다. 폴리피롤이 산화그래핀과 π-π 적층된 것, WKF의 카르복시 산 그룹과 상호작용하는 것이 WKF 표면에서 폴리피롤과 산화그래핀의 접착력을 강화시켰다. 코팅된 섬유의 상위 비표면 영역, 주름지고 평면인 산화그래핀의 기하학적 구조, 펜던트 기능 그룹의 가교 들이 폴리피롤과 PES 연쇄와 함께 교합되는 결과를 가져왔다.

[0063] 마이크로파 조사 후의 폴리피롤 또는 산화그래핀/폴리피롤 코팅 섬유의 표면에서 일어나는 철-탄소나노튜브의 합성은 또한 합성결과물의 기계적 성질을 개선시켰다. 철-탄소나노튜브가 추가된 것이 합성물 내에서 네트워크 구조를 만들었다. 이는 폴리머와 섬유 사이의 상호작용을 효과적으로 증가시켰고, 폴리머로부터의 하중이동의 효율성을 강화시켰다. 나노튜브의 끝에 철 나노분자를 고정시키는 것은 상호작용 영역을 더 넓히는 결과였다. 철 나노분자들은 주어진 합성물질들의 기계적 성능을 확실히 증가시켰다. 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF 상의 철-탄소나노튜브의 합성은 인장력과 계수를 각각 122.57% 그리고 89.82% 증가시켰다. 폴리피롤 코팅 WKF상의 같은 과정도 역시 각각 105.41 % 와 78.67% 증가를 가져왔다. 산화그래핀/폴리피롤 표면상의 철-탄소나노튜브 성장은 탄소물질의 상위표면영역을 만들었다. 게다가, 산화그래핀과 철-탄소나노튜브의 상조적인 효과가 특히 합성물의 하중 전달 효율성을 증가시켰다. 폴리머 연쇄의 이동성은 산화그래핀 시트, WKF, 그리고 철-탄소나노튜브들이 폴리에스터 수지에서 가지는 강한 이오닉 결합 때문에 제한되었다. 이는 가교 구조를 가지고 아주 뻣뻣한 합성물을 만들어냈다. 도 12의 (A)는 인장 응력변형 곡선을, (B)는 WKF/PES, 폴리피롤 코팅 WKF/PES, 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF/PES, 폴리피롤 코팅 WKF/PES상에 성장한 철-탄소나노튜브, 그리고 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF/PES 상에 성장한 철-탄소나노튜브의 인장강도와 계수를 나타낸다. 평면내 응력 변형 곡선과 전단 강도표가 도 13(A)와 (B)에 보여진다. 도 13의 (B) 에 표시된 전단강도는 다음과 같이 계산되었다.

[0064] 수학식 1

[0065] $$\tau_{12}^{m}=\frac{F^{m}}{2\cdot b\cdot d}$$

[0066] 여기서, τ_{12}^{m} 는 평면내 전단 강도(MPa), Fm 은 최대 평면 하중(N), b는 견본 너비 (mm) 이며, d는 견본 두께 (mm)이다. 전단 효과 때문에 생기는 실패는 주로 매트릭스 상에서 미소결함에 의해 관리된다. 각 경우에서, 더 많은 압력을 받았을 때 생긴 합성물 내의 피해로 곡선의 경사가 줄어든다. 맨 WKF/PES 합성물에 비해 코팅 WKF/PES와 철-탄소나노튜브 WKF/PES 합성물에게서 비율 연장선이 더 높게 나타났다. 폴리피롤 그리고 산화그래핀/폴리피롤 WKF/PES 합성물들이 맨 WKF/PES 합성물 보다 더 높은 전단력을 견디었다. 산화그래핀과 폴리피롤

두 결합 사이의 π-π 상호작용, 산화그래핀의 주름지면서 평면인 기하학적 구조, 그리고 WKF와 PES 사이의 상호작용으로 생긴 상부 표면 영역은 합성물의 물리적 성질을 궁극적으로 결정하였다. 게다가, 산화그래핀 시트의 표면에 생긴 산소 함유 기능적 그룹들은 WKF, 폴리피롤 그리고 PES와 강하게 상호작용 하여, 그들 사이의 강한 계면적 접착력을 만들었다. 폴리피롤과 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF/PES 상에 성장한 철-탄소나노튜브를 함유한 합성물들은 평면내 전단 강도가 각각 65.59% 그리고 81.39% 증가하였다. 산화그래핀/폴리피롤 코팅 섬유상에 성장한 철-탄소나노튜브들을 함유하는 WKF/PES 합성물들에서 기계적 성능의 가장 크게 강화되었다. 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF 상에서 합성한 철-탄소나노튜브들이 그들 끝에 철 나노분자들과 결합한 것과 산화그래핀 나노시트들 덕분에 PES 와 WKF 와 함께 상호작용을 하기 위한 매우 높은 상부 표면을 가질 수 있었다. 폴리머 매트릭스에서 섬유로의 하중 이동은 WKF 표면상에서 성장한 철-탄소나노튜브들의 높은 밀집도로 활성화된 네트워크 구조를 통해 효과적으로 이루어졌다. 도 13의 (A)는 평면내 전단 반응 응력 변화 곡선이며, (B)는 WKF/PES. PPY 코팅 WKF/PES, 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF/PES, 폴리피롤 코팅된 WKF/PES 상에 성장한 철-탄소나노튜브와 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF/PES 에서 성장한 철-탄소나노튜브들의 평면내 전단력을 나타낸다.

[0067] WKF 합성물들의 충격 저항은 도 14(A) 에서 시간의 함수로 나타낸 흡수 에너지 표로 보여진다. 충격 에너지는 충격장치로부터 합성물로 전달되는 운동 에너지의 양이다. 낮은 속도의 충격인 경우에, 흡수에너지와 리바운드된 에너지의 합이 충격에너지이다. 흡수에너지는 충격이 종료된 직후 합성물 내에서 소멸되는 에너지의 양이고, 벤딩 변형 에너지와 박리에너지로 구성된다. WKF 상에서 폴리피롤의 in situ 중합반응을 통해서 만들어진 합성물들은 맨 WKF/PES 합성물 보다 더 강한 충격 저항력 (19.49% 증가) 을 가진다. 그 합성물들은 또한 산화그래핀, WKF, 폴리피롤, PES 사이의 계면 상호작용 때문에 생긴 박리에너지를 더 많이 흡수한다. 에너지 흡수의 이러한 증가들은 1) 산화그래핀의 기능 그룹들과 WKF의 카르복시산 과 아민 그룹들 사이의 상호작용, 2) WKF의 카르복시 산 그룹과 폴리피롤의 상호작용, 3) 폴리피롤의 피롤고리와 산화그래핀의 접합결합 사이의 π-π 상호작용, 4) 산화그래핀 나노시트에 의해 할당된 상호작용의 강화된 표면 영역, 그리고 5) PES 의 에스테르 그룹과 WKF 의 기능 그룹들 사이의 상호작용 에 기인한다. 폴리피롤 코팅된 WKF/PES상에 성장한 철-탄소나노튜브들을 포함하는 합성물들은 흡수에너지가 77.29% 증가하였다. 철 나노분자들은 상호작용의 표면적을 더 강화하였고 나노튜브들은 매트릭스로 가교구조를 형성하였다. 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF/PES 상에 성장한 철-탄소나노튜브를 포함하는 합성물들에서 흡수에너지가 가장 높았다 (84.03%). 상기 샘플들에서, 산화그래핀 나노시트와 결합된 철-탄소나노튜브들은 인터페이스에서 강화된 상호작용을 할 수 있도록 하게 하는 높은 비표면을 가질 수 있게 한다. 다중벽을 가진 탄소나노튜브를 만든 후에 직포 케블라 섬유/에폭시 합성물의 충격저항이 강화되었다는 이전 연구들에서 보여준 바 있다. 여기서는, WKF, 폴리피롤, 산화그래핀, 철-탄소나노튜브, 그리고 PES 사이의 상호작용이 합성물질 내에서 극도로 네트워크화된 구조를 만들어 냈다는 것을 보여준다.

[0068] 도 14(B)는 WKF 합성물들에서의 속도-시간 반응 곡선을 나타낸다. 관통 한계, 즉, 입사 속도와 잔여 속도 사이의 차가 맨 WKF/PES 합성물에서 제일 적었다. 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF/PES 상의 철-탄소나노튜브들을 포함하는 샘플들에서 관통 한계가 가장 컸다. 이는 나노튜브들과 산화그래핀 나노시트들에 의해 만들어진 뻣뻣함 때문이다. 다른 샘플들에서는 다음과 같은 순서로 관통한계가 줄어들었다.이는 폴리피롤/산화그래핀 코팅 WKF/PES 상의 철-탄소나노튜브>폴리피롤 코팅 WKF/PES 상의 철-탄소나노튜브>산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF/PES>폴리피롤코팅 WKF/PES>맨 WKF/PES. 합성물 내에 상호작용의 정도 강화를 포함하여 속도 비율의 감소는 철-탄소나노튜브 샘플들에서 더 높았다. 이는 뛰어난 계면접착성으로 극도로 강화된 합성물을 만들었음을 확인할 수 있다. 도 14의 (A)는 에너지-시간 반응을, (B)는 WKF/PES, 폴리피롤 코팅 WKF/PES, 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF/PES, 폴리피롤 코팅 WKF/PES 에서 성장한 철-탄소나노튜브, 그리고 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF/PES 에서 성장한 철-탄소나노튜브들의 속도-시간 반응 곡선을 나타낸다.

[0069] 도 15는 WKF 합성물들의 전기 전도를 보여준다. 전기 전도성을 가진 폴리피롤을 비 전도의 WKF에 코팅을 하여 전기 전도성을 가진 WKF/PES 합성물을 만들어 냈다. 폴리피롤 코팅 WKF 상에 자라난 철-탄소나노튜브들이 합세하여 전기 전도성을 더 증가시켰다. 다양한 농도의 FeCl3 로 만들어진 폴리피롤 코팅 케블라에서의 전도성은 0.68S/cm 였다. 본 연구의 폴리피롤 코팅 WKF/PES 합성물의 전기전도는 0.016S/cm 였다. 본 연구에서 쓰인 PES 때문에 전도성이 떨어졌다. 전도성의 폴리아닐린 코팅 유리 섬유/아이소택틱 폴리프로필렌/말레익 무수물 접합 폴리프로필렌 은 $1X10^{-9}$ S/cm의 전도성을 나타내었다. 탄소나노튜브들과 그 접합 철 나노분자들은 본 연구의 합성물들에서 관찰된 전기 전도성의 원인이 되었을 것이다. 철 탄화물을 합병은 폴리머 합성물들의 전기적 이동성질을 증가시킨 것으로 보여진다. Liu et al. 은 폴리피롤 코팅 비산회 (fly ash) 가 마이크로파 조사를 통해서 그 표면에 탄소 나노뷰브를 성장시키면서 0.87 S/cm 의 전기전도성을 가진다고 발표한 바 있다. 그러나, 본 연구에서의 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF/PES 합성물들은 폴리피롤 코팅 WKF/PES 보다 더 낮은 전기 전도성을

가지는데, 이는 산화그래핀 나노시트들 상의 산소함유 기능 그룹들 때문이다. 이들 그룹들이 WKF에 대하여 전자벽 역할을 함으로써 전류의 흐름을 효과적으로 막았다. 본 연구에서 가장 높은 전도성은 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF/PES 상에서 성장한 철-탄소나노튜브를 포함하는 합성물들에서 나타났다. 도 15는 폴리피롤 코팅 WKF/PES, 폴리피롤 코팅 WKF/PES 상에서 자라난 철-탄소나노튜브, 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF/PES, 그리고 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF/PES상에서 자라난 철-탄소나노튜브들의 전기전도를 나타낸다.

[0070] 상기한 바에 따르면, 폴리피롤 또는 산화그래핀/폴리피롤로 코팅된 WKF 표면상의 층 나노분자들이 붙은 탄소나노튜브들을 합성하는데 가정용 전자레인지 오븐과 페로센 촉매제가 사용되었다. 이 기술은 CVD 방식과 관련된 장애물들을 극복할 수 있는 빠르고, 비용효율적인 방법이다. 섬유 표면에 철-탄소나노튜브들을 고정시킴으로써 집적과 이종분산을 또한 막을 수 있었다. WKF 의 표면처리는 산화그래핀과 폴리피롤의 결합을 개선시키는 카르복시 산과 아민 기능 그룹들을 생성하였다. 합성물들은 진공보조 수지 이동 몰딩 (VARTM)을 이용하여 WKF 상에 성장한 철-탄소나노튜브들로 만들어졌다. 라만 분광 분석을 통하여 케블라 표면 상에 산화그래핀 형성과 나노튜브들의 성장을 확인하였고, D, G 밴드들에서 강도가 강화된 것으로 증명되었다. SEM 분석으로 나노튜브들의 끝에 철 분자들이 위치한 상태로 폴리피롤과 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF 표면상에 철-탄소나노튜브가 성장하였다는 것을 확인하였다. 나노튜브 성장은 기질:페로센 비율이 1:1일 때 가장 높았으며, 페로센 비율이 낮아지면 성장이 감소하였다. TEM 분석은 나노튜브들이 그들 끝이나 사이에 철 나노분자들을 가지고 성장하였음을 증명하였다. WKF 표면 기능화는 FTIR 분석으로 특성화 되었다. FTIR 과 XRD 분석 모두 철-탄소나노튜브들의 성장을 확인해 주었고, WKF, 폴리피롤, 산화그래핀, 탄소나노튜브, 그리고 PES 사이의 분자간 상호작용을 나타내었다. 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF/PES 상에서 자란 철-탄소나노튜브를 포함하는 합성물들에서 인장강도와 계수가 각각 105.41% 와 125.57% 증가하였다. 폴리피롤 코팅 WKF/PES 상에서 성장한 철-탄소나노튜브를 가진 합성물들은 같은 변수들에서 78.67% 과 89.82% 각각 증가하였다. 폴리피롤 코팅 WKF/PES 상의 철-탄소나노튜브와 산화그래핀/폴리피롤 코팅 WKF/PES 상의 철-탄소나노튜브의 합성물들에서 면내 전단력 강화가 64.59% 와 81.39% 로 각각 드러났다. 충격에너지 흡수도 84.03% 까지 증가하였고 철-탄소나노튜브 샘플들의 관통한계도 맨 합성물에서 보다 더 컸다. 본질적으로 전기 절연성인 WKF/PES 합성물들은 철-탄소나노튜브들을 합병함으로써 전기 전도성을 가지게 되었다. WKF, 폴리피롤, 산화그래핀, 철-탄소나노튜브, 그리고 PES 매트릭스 사이의 상호작용이 상기와 같은 WKF 합성물의 물리적 전기적 성능을 강화시켰다.

[0071] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

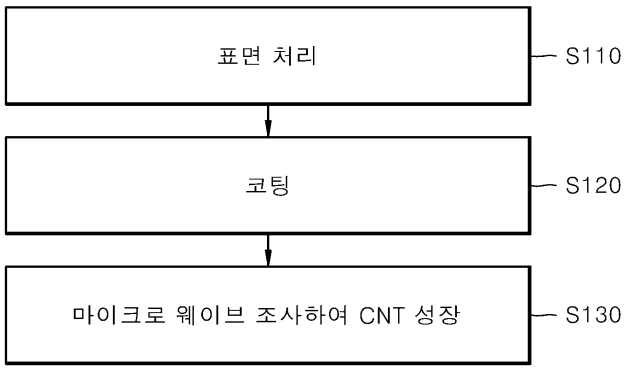
부호의 설명

[0072] 10,100... 섬유소재 20... 촉매금속

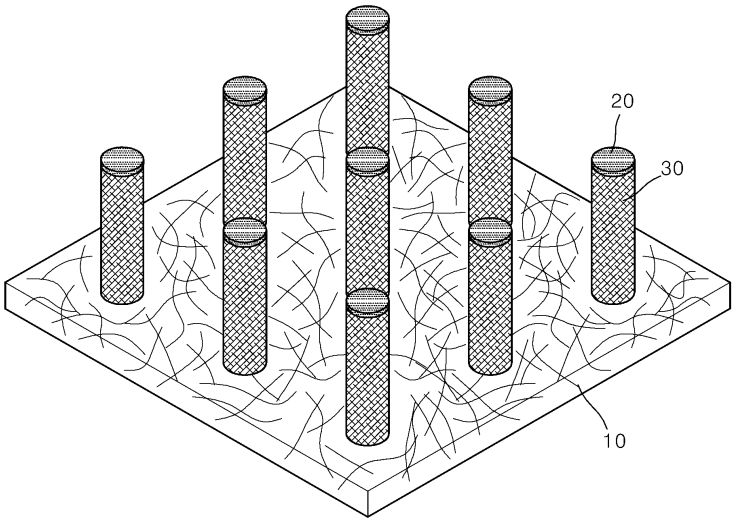
30,200... 탄소나노튜브 300... 수지층

도면

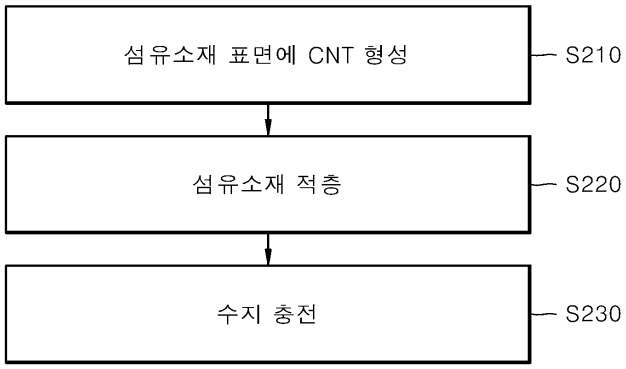
도면1



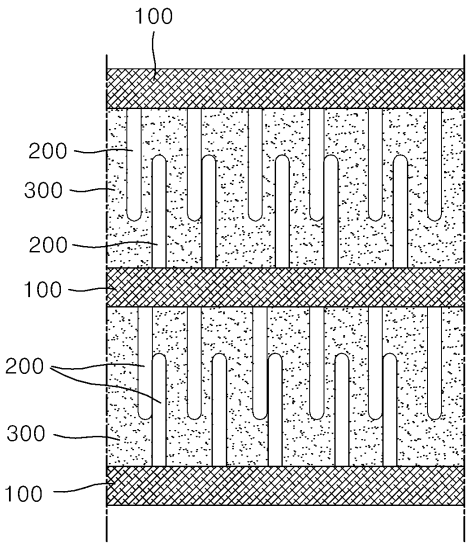
도면2


20
30
10

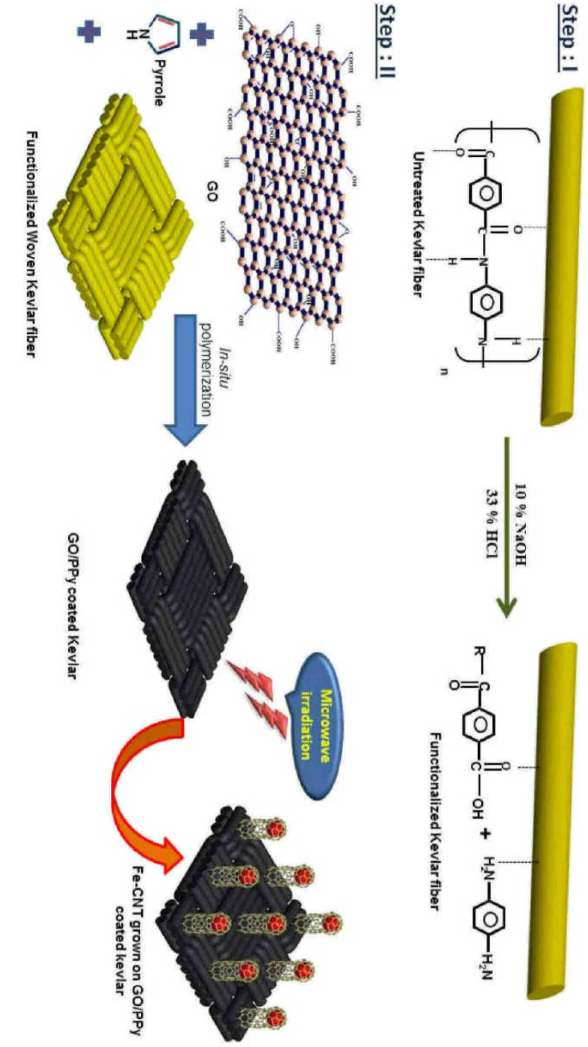
도면3


섬유소재 표면에 CNT 형성
S210
섬유소재 적층
S220
수지 충전
S230

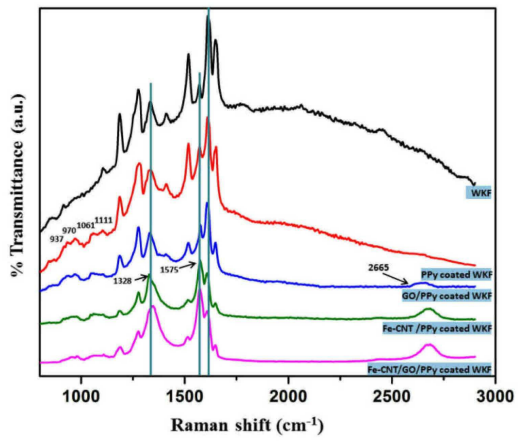
도면4


100
200
300
200
100
200
300
100

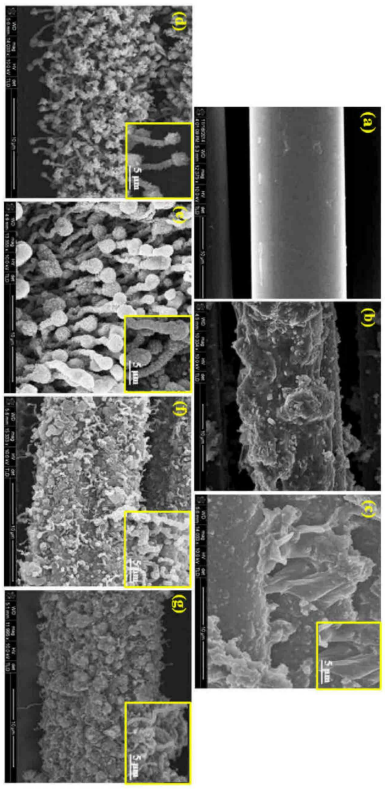
도면5


Step : I
Untreated Kevlar fiber
10 % NaOH
33 % HCl
Functionalized Kevlar fiber
Step : II
Pyrrole
GO
Functionalized Woven Kevlar fiber
In-situ polymerization
GO/PPy coated Kevlar
Microwave irradiation
Fe-CNT grown on GO/PPy coated kevlar

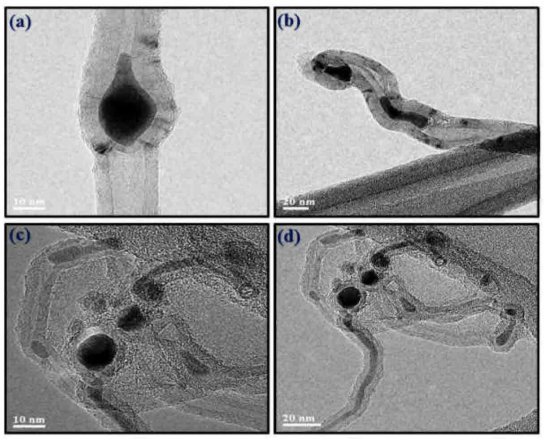
도면6


% Transmittance (a.u.)
Raman shift (cm-1)
WKF
PPy coated WKF
GO/PPy coated WKF
Fe-CNT /PPy coated WKF
Fe-CNT/GO/PPy coated WKF
937
970
1061
1111
1328
1575
2665
1000
1500
2000
2500
3000

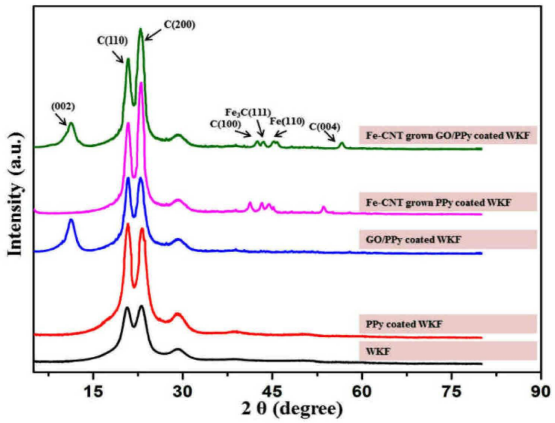
도면7



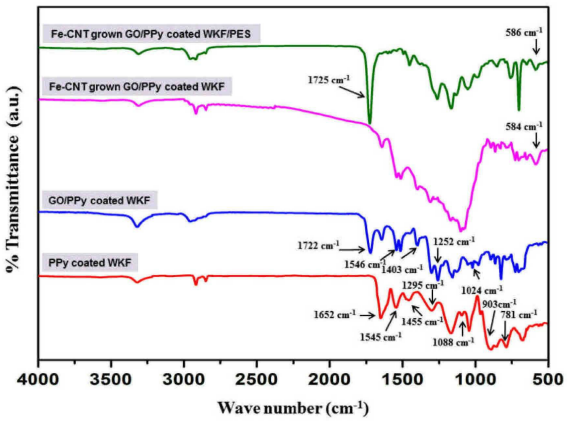
도면8



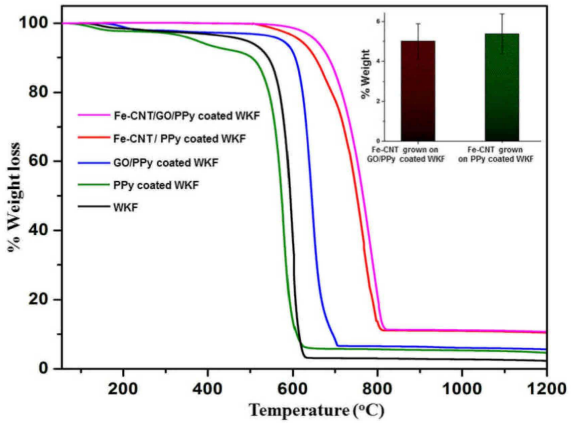
도면9



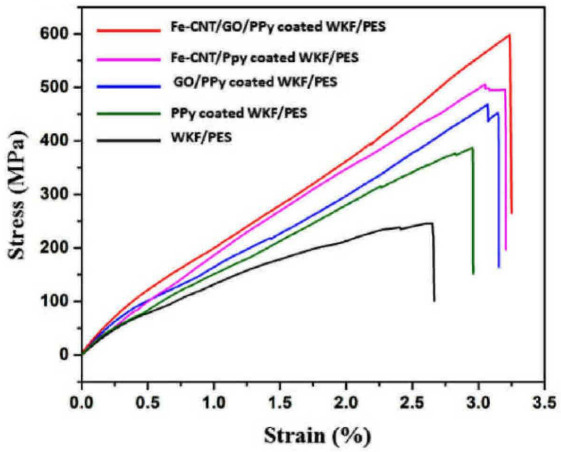
도면10



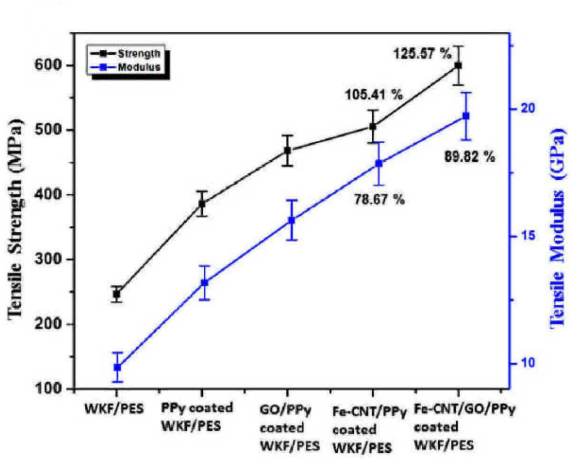
도면11



도면12

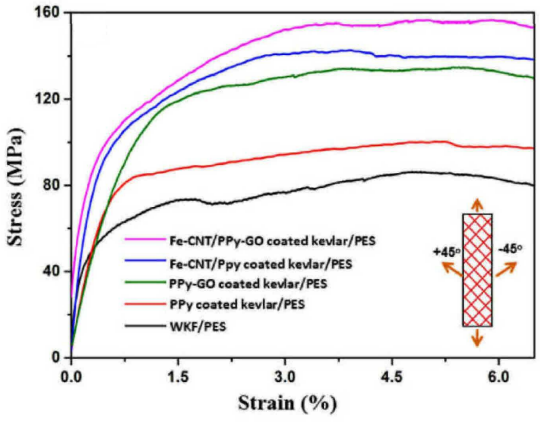

Fe-CNT/GO/PPy coated WKF/PES
Fe-CNT/Ppy coated WKF/PES
GO/PPy coated WKF/PES
PPy coated WKF/PES
WKF/PES
Stress (MPa)
Strain (%)
0
100
200
300
400
500
600
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5

(a)

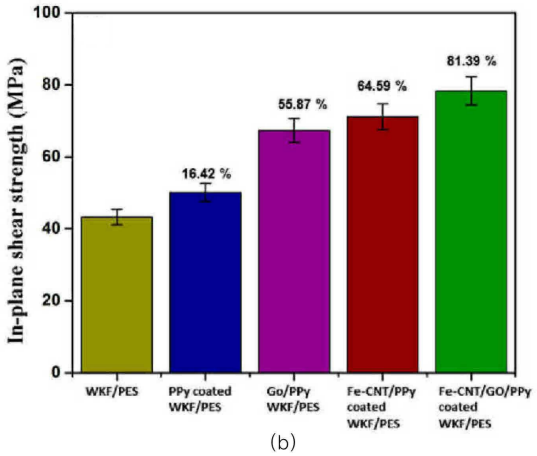

Strength
Modulus
125.57 %
105.41 %
89.82 %
78.67 %
Tensile Strength (MPa)
Tensile Modulus (GPa)
100
200
300
400
500
600
10
15
20
WKF/PES
PPy coated WKF/PES
GO/PPy coated WKF/PES
Fe-CNT/PPy coated WKF/PES
Fe-CNT/GO/PPy coated WKF/PES

(b)

도면13

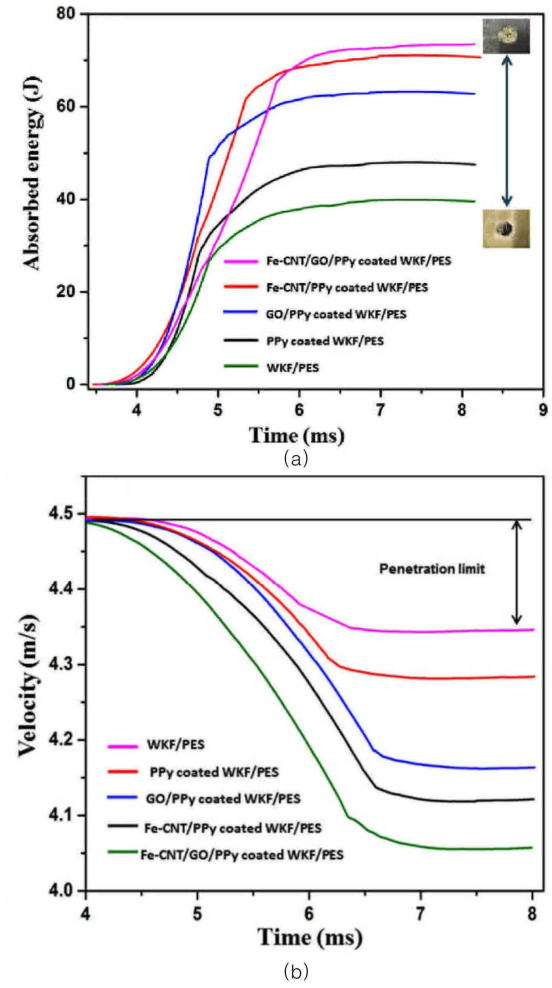

Stress (MPa)
Strain (%)
Fe-CNT/PPy-GO coated kevlar/PES
Fe-CNT/Ppy coated kevlar/PES
PPy-GO coated kevlar/PES
PPy coated kevlar/PES
WKF/PES
+45°
-45°

(a)

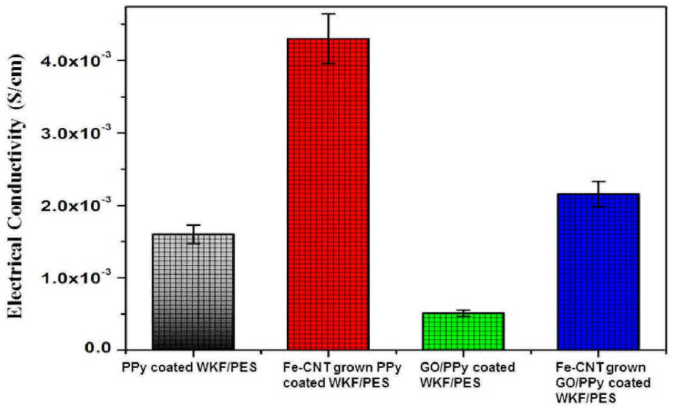

In-plane shear strength (MPa)
16.42 %
55.87 %
64.59 %
81.39 %
WKF/PES
PPy coated WKF/PES
Go/PPy WKF/PES
Fe-CNT/PPy coated WKF/PES
Fe-CNT/GO/PPy coated WKF/PES

(b)

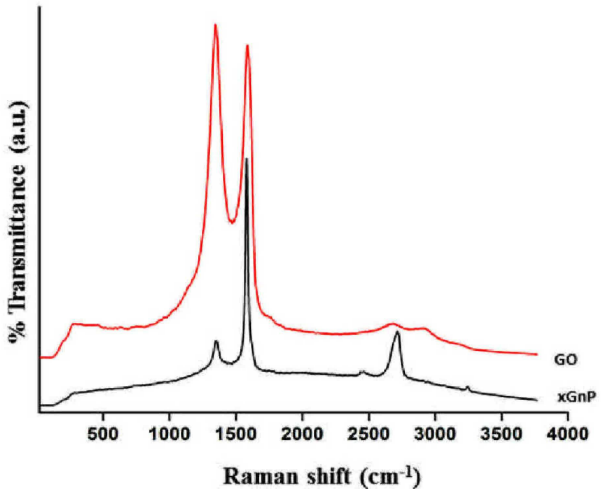
도면14


Absorbed energy (J)
Time (ms)
Fe-CNT/GO/PPy coated WKF/PES
Fe-CNT/PPy coated WKF/PES
GO/PPy coated WKF/PES
PPy coated WKF/PES
WKF/PES
(a)
Velocity (m/s)
Penetration limit
WKF/PES
PPy coated WKF/PES
GO/PPy coated WKF/PES
Fe-CNT/PPy coated WKF/PES
Fe-CNT/GO/PPy coated WKF/PES
Time (ms)
(b)

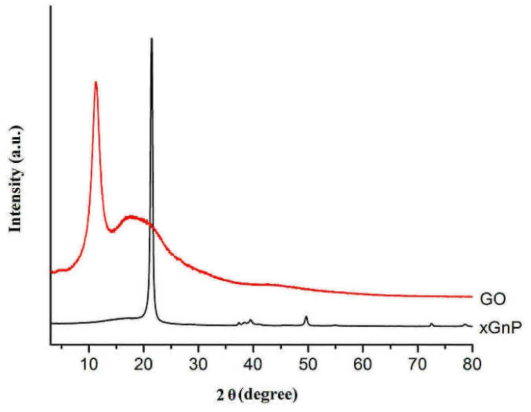
도면15


Electrical Conductivity (S/cm)
PPy coated WKF/PES
Fe-CNT grown PPy coated WKF/PES
GO/PPy coated WKF/PES
Fe-CNT grown GO/PPy coated WKF/PES

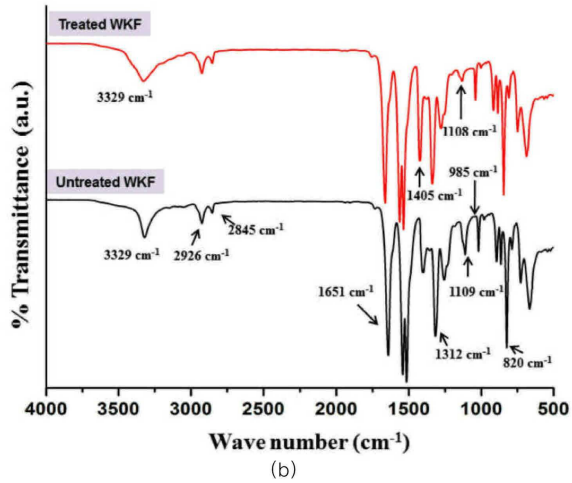
도면16


% Transmittance (a.u.)
GO
xGnP
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
Raman shift (cm-1)

도면17


Intensity (a.u.)
GO
xGnP
10
20
30
40
50
60
70
80
2 θ (degree)

(a)


Treated WKF
3329 cm-1
1108 cm-1
985 cm-1
1405 cm-1
Untreated WKF
2845 cm-1
3329 cm-1
2926 cm-1
1651 cm-1
1109 cm-1
1312 cm-1
820 cm-1
% Transmittance (a.u.)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wave number (cm-1)

(b)