(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0111983
(43) 공개일자 2024년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/04 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 3/042 (2017.05)
C08L 75/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0004034
(22) 출원일자 2023년01월11일
심사청구일자 2023년01월11일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
박준홍
경남 진주시 사들로 13
김형태
경남 창원시 성산구 안민안길 50
권동준
경남 진주시 진주대로 501
(74) 대리인
김종석

전체 청구항 수 : 총 13 항

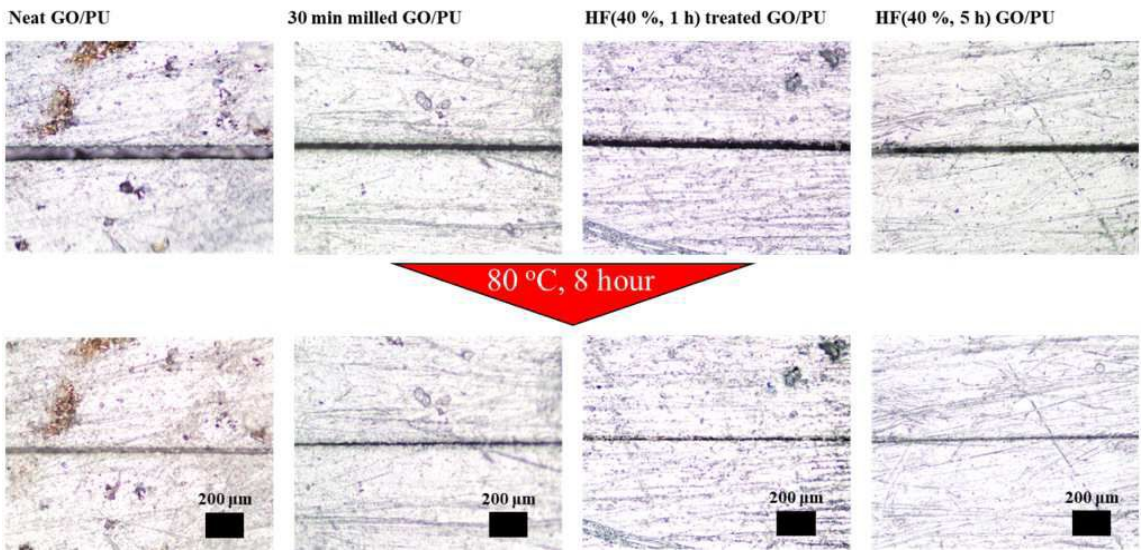
(54) 발명의 명칭 **기계적 물성 및 자가 치유 특성이 향상된 고분자 복합재 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 기계적 물성 및 자가 치유 특성이 향상된 고분자 복합재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 그래핀 옥사이드가 첨가된 폴리우레탄을 포함하며, 상기 그래핀 옥사이드는 기계적 밀링(milling) 또는 산 처리된 것을 특징으로 하는, 고분자 복합재 및 이의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따른 고분자 복합재는 인장강도(tensile strength) 및 자가 치유 효율을 향상시켜, 나아가, 고성능 모빌리티 시스템에 통합될 내구성이 높은 자가 치유 폴리머 코팅제 등으로 활용될 수 있다.

대 표 도 - 도11



(52) CPC특허분류
C08K 2201/003 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711165662
과제번호 2021R1C1C1012209
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 인지 · 학습 기능 통합형 뇌 모방 소자 개발을 위한 반데르발스 결합 소재 기반의 유무기 수직 이종접합 연구
기 여 율 40/100
과제수행기관명 경상국립대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345356236
과제번호 2021RIS-003
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 지자체대학협력기반지역혁신사업
연구과제명 (울산경남지역혁신플랫폼)경상국립대학교
기 여 율 50/100
과제수행기관명 (울산경남지역혁신플랫폼)경상국립대학교
연구기간 2022.05.01 ~ 2023.03.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415182419
과제번호 P0020967
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원
연구사업명 산업혁신인재성장지원
연구과제명 스마트센서 전문인력양성사업
기 여 율 10/100
과제수행기관명 한국반도체연구조합
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

그래핀 옥사이드가 첨가된 폴리우레탄을 포함하며,

상기 그래핀 옥사이드는 기계적 밀링(milling) 또는 산(acid) 처리된 것을 특징으로 하는, 고분자 복합재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 옥사이드는,

전체 복합재 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 10 중량부 첨가된 것을 특징으로 하는, 고분자 복합재.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 옥사이드는,

밀링 처리되어 평균 직경이 0.1 내지 5 ㎛로 형성된 것을 특징으로 하는, 고분자 복합재.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 옥사이드는,

10 내지 50% 농도의 산으로 0.5 내지 10시간 동안 처리된 것을 특징으로 하는, 고분자 복합재.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 산은,

HF, H_2SO_4, 및 폴리아크릴산으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 고분자 복합재.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 복합재는,

75 내지 85℃에서 6 내지 8시간 동안 저장되는 것을 특징으로 하는, 고분자 복합재.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 복합재는,

인장강도가 향상된 것을 특징으로 하는, 고분자 복합재.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 복합재는,

자가 치유 특성이 향상된 것을 특징으로 하는, 고분자 복합재.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 고분자 복합재를 포함하는, 고분자 코팅용 조성물.

청구항 10

그래핀 옥사이드를 기계적 또는 화학적으로 처리하는 단계;

상기 처리된 그래핀 옥사이드를 폴리우레탄과 혼합하는 단계; 및

상기 혼합물을 안정화시키는 단계를 포함하는, 고분자 복합재의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 그래핀 옥사이드를 기계적으로 처리하는 단계는,

5 내지 20 kgf/cm^2의 압력으로 1 내지 60분 동안 기계적 밀링(milling)이 수행되는 것을 특징으로 하는, 고분자 복합재의 제조방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 그래핀 옥사이드를 화학적으로 처리하는 단계는,

10 내지 50% 농도의 산(acid)으로 0.5 내지 10시간 동안 그래핀 옥사이드의 표면 처리가 수행되는 것을 특징으로 하는, 고분자 복합재의 제조방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 처리된 그래핀 옥사이드를 폴리우레탄과 혼합하는 단계는,

전체 복합재 100 중량부에 대하여, 상기 처리된 그래핀 옥사이드가 0.1 내지 10 중량부 혼합되어 수행되는 것을 특징으로 하는, 고분자 복합재의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고분자 복합재에 관한 것으로, 보다 상세하게는 기계적 물성 및 자가 치유 특성이 향상된 고분자 복합재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고분자 기반 복합재료는 기계적 내구성과 경량성을 유지하면서 다양한 항공, 자동차, 항해 및 토목 공학 구조물의 구조적 무결성을 향상시키는 데 널리 사용되고 있다. 따라서 대부분의 연구는 고분자 기반 복합재료의 구조적 강도와 안정성에 초점을 맞추었다.

[0003] 일반적으로 섬유는 복합재료의 전반적인 기계적 강도를 증가시키는 반면, 고분자 매트릭스는 섬유를 보호하고 고정한다. 외부 환경이나 기계적 하중에 의해 쉽게 변형되는 부위의 경우, 섬유와 모재가 접착되는 계면에 강한 접착력이 필요하다. 또한, 복합재료의 표면은 외부 충격에 취약하여 기계적 손상을 유발하고 미세균열을 형성하기 때문에 복합재료의 표면 및 접착 계면을 개선하기 위한 노력이 이루어지고 있다.

[0004] 복합재료가 외부 환경의 물리적 또는 화학적 영향에 노출되면, 그 충격은 복합재료 표면을 통해 내부의 고분자 매트릭스 및 섬유로 전달된다. 따라서, 섬유와 모재 사이의 계면에서 충격 손상이 먼저 발생할 가능성이 크다. 또한, 환경 변화로 인해 복합재료의 계면 특성이 급격히 저하되고 복합재료 계면의 균열 발생이 전체 표면과 내부 코어로 쉽게 전파되어 치명적인 파괴를 유발한다. 따라서 복합재료의 기계적 성능은 고분자 계면의 화학적 및 기계적 특성에 의해 크게 변경될 수 있다.

[0005] 복합재료의 기계적 내구성을 향상시키기 위해, 고분자 매트릭스 층은 환경 변화의 도입과 내부 복합 코어에 대한 외부 미세 응력 전파에 대한 스크리닝을 유도한다. 따라서 고분자 복합재료의 표면을 보호하기 위해서는 보호층의 도입이 필수적이다. 폴리우레탄 (polyurethane, PU)은 이러한 모든 요구 사항을 충족하는 고분자 코팅이다. PU의 특성은 강성을 조절하는 이소시아네이트 (isocyanate), 디히드록시텔렉식 프리폴리머 (dihydroxy telexic prepolymer), 및 증량제(extender)와 조합하여 조절할 수 있다. PU는 또한 COOH, C=C, NH_2, OH, SH, Si-O, S-S, 및 C=O와 같은 작용기의 존재로 인해 Diels-Alder 반응을 겪을 수 있기 때문에 자가 회복 특성을 나타내는 것으로 보고되었으며, PU의 화학적 조성 조절을 포함하여 PU의 자가 회복을 극대화하기 위한 많은 연구가 수행되고 있다. 예를 들면, 말레이미드 (maleimide)의 첨가는 S 또는 N의 함량을 조절할 수 있고 그에 따라 자가 치유 특성을 조절할 수 있다고 보고되었으며, 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile)을 이용하여 직경 400 nm의 나노섬유를 제조하여 PU 층의 자가 치유성을 향상시키는 강화 섬유가 보고되었다.

[0006] 현저한 연질 특성을 가진 단량체는 많은 수소 결합 및 자가 회복 반응의 형성을 유도하나, 이 과정을 통해 고분자의 기계적 강도가 저하된다. 이에 탄소계 나노입자를 이용하여 자가 치유와 기계적 물성을 동시에 얻을 수 있는 PU 첨가제를 포함한 고분자 복합재료가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2013-0001705호 (2013년01월04일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 우수한 기계적 물성 및 자가 치유 특성을 가지는 고분자 복합재 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 그래핀 옥사이드가 첨가된 폴리우레탄을 포함하며, 상기 그래핀 옥사이드는 기계적 밀링(milling) 또는 산(acid) 처리된 것을 특징으로 하는, 고분자 복합재를 제공한다.

[0010] 상기 그래핀 옥사이드는, 전체 복합재 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 10 중량부 첨가될 수 있다.

[0011] 상기 그래핀 옥사이드는, 밀링 처리되어 평균 직경이 0.1 내지 5 μm로 형성될 수 있다.

[0012] 상기 그래핀 옥사이드는, 10 내지 50% 농도의 산으로 0.5 내지 10시간 동안 처리될 수 있다.

[0013] 상기 산은, HF, H_2SO_4, 및 폴리아크릴산으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0014] 상기 고분자 복합재는, 75 내지 85℃에서 6 내지 8시간 동안 저장될 수 있다.

[0015] 상기 고분자 복합재는, 인장강도가 향상될 수 있다.

[0016] 상기 고분자 복합재는, 자가 치유 특성이 향상될 수 있다.

[0017] 본 발명은 상기의 고분자 복합재를 포함하는, 고분자 코팅용 조성물을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 그래핀 옥사이드를 기계적 또는 화학적으로 처리하는 단계; 상기 처리된 그래핀 옥사이드를 폴리우레탄과 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 안정화시키는 단계를 포함하는, 고분자 복합재의 제조방법을 제공한다.

[0019] 상기 그래핀 옥사이드를 기계적으로 처리하는 단계는, 5 내지 20 kgf/cm^2의 압력으로 1 내지 60분 동안 기계적 밀링(milling)이 수행될 수 있다.

[0020] 상기 그래핀 옥사이드를 화학적으로 처리하는 단계는, 10 내지 50% 농도의 산(acid)으로 0.5 내지 10시간 동안 그래핀 옥사이드의 표면 처리가 수행될 수 있다.

[0021] 상기 처리된 그래핀 옥사이드를 폴리우레탄과 혼합하는 단계는, 전체 복합재 100 중량부에 대하여, 상기 처리된 그래핀 옥사이드가 0.1 내지 10 중량부 혼합되어 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 고분자 복합재는 그래핀 옥사이드를 기계적 밀링 또는 산 처리하여 그래핀 옥사이드의 입자 및 표면 형태를 변화시켜 폴리우레탄에 높은 분산성으로 첨가함으로써, 이의 인장강도(tensile strength) 및 자가 치유 효율을 향상시킬 수 있다.

[0023] 본 발명에 따른 고분자 복합재의 제조방법을 통해, 우수한 인장강도 및 자가 치유 효율을 가질 수 있는 기계적 밀링 또는 산 처리의 최적 공정 조건을 제시할 수 있다.

[0024] 나아가, 본 발명에 따른 고분자 복합재는 고성능 모빌리티 시스템에 통합될 내구성이 높은 자가 치유 폴리머 코팅제 등으로 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 옥사이드(GO)의 표면 화학 변화를 나타낸 것이다.

도 2는 밀링 시간에 따른 GO의 변화를 나타낸 것으로, (a)는 밀링 시간에 따른 입자 길이, (b)는 입자간 거리, (c)는 XRD 스펙트럼, 및 (d)는 GO 형상의 개략도이다.

도 3은 상이한 HF 농도에 따른 GO의 SEM 이미지로, (a)는 0 % (pristine), (b)는 10 %, (c)는 20 %, (d)는 30 %, 및 (e)는 40 % 농도에서의 이미지이며, (f,g)는 HF 농도에 따른 FT-IR 및 (h)는 XRD 스펙트럼이다.

도 4는 상이한 HF (40 %) 처리 시간에 따른 GO의 SEM 이미지로, (a)는 0.5 시간, (b)는 1 시간, (c)는 3 시간, 및 (d)는 5 시간에서의 이미지이며, (e,f)는 HF 처리 시간에 따른 FT-IR 및 (g) XRD 스펙트럼이다.

도 5는 다양한 조건에서의 폴리우레탄/그래핀 옥사이드 (PU/GO) 복합재의 인장강도를 나타낸 것으로, (a)는 밀링 (milling) 시간, (b)는 HF 처리에 따른 변화이다.

도 6은 다양한 GO 밀링 시간에 따른 PU/GO 샘플의 점도 변화를 나타낸 것이다.

도 7은 다양한 조건에서의 PU/GO 복합재의 응력-변형률 (strain-stress) 곡선으로, (a)는 HF 농도, (b)는 HF 처리 시간, 및 (c)는 밀링 시간에 따른 곡선이다.

도 8은 다양한 표면 처리 조건에서 PU/GO 복합재의 파단면을 나타낸 것이다.

도 9는 다양한 조건에서의 PU/GO 복합재의 자가 치유 효율을 나타낸 것으로, (a)는 밀링 시간, (b)는 HF 농도, 및 (c)는 HF 처리 시간에 따른 변화를 나타낸다.

도 10은 (a) 다양한 밀링 시간, (b)는 다양한 HF 농도 및 (c) 다양한 시간에서의 HF 40% 처리에 따른 치율 효율을 나타낸 것이다.

도 11은 다양한 조건에서 어닐링 전 후의 PU/GO 복합재의 광학 현미경 이미지이다.

도 12는 다양한 처리 조건에서 PU/GO 복합재의 인장강도 및 치유 효율에 관한 것으로, (a) 및 (b)는 각각 인장강도에 대한 주요 효과 및 파레토 차트, (c) 및 (d)는 각각 치유 효율에 대한 주요 효과 및 파레토 차트를 나타낸 것이다.

도 13은 다양한 농도에서의 HF 처리 및 다양한 시간에서의 HF 40%의 처리에 따른 스펙트럼으로, (a)는 다양한 농도의 HF 처리한 PU/GO 샘플의 C 1s 스펙트럼, (b)는 다양한 시간에서 HF 40% 처리한 PU/GO 샘플의 C 1s 스펙트럼, (c)는 다양한 농도의 HF 처리한 PU/GO 샘플의 F 1s 스펙트럼, 및 (d)는 다양한 시간에서 HF 40% 처리한 PU/GO 샘플의 F 1s 스펙트럼이다.

도 14는 HF 처리 시간에 따른 PU/GO의 자가 치유 효과를 나타낸 모식도이다.

도 15는 다양한 표면 처리 조건에 따른 PU/GO 복합재의 AFM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.

[0028] 본 발명자는 그래핀 옥사이드를 폴리우레탄의 보강재로 하여 복합재를 제조하였다. 그래핀 옥사이드를 기계적 밀링 또는 플루오르화수소산(HF)으로 처리하였고, 이의 다양한 조건에서 폴리우레탄/그래핀 옥사이드 복합재의 우수한 인장강도와 자가 치유 효율을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

[0030] 본 발명은 그래핀 옥사이드가 첨가된 폴리우레탄을 포함하는 고분자 복합재를 제공한다.

[0031] 상기 그래핀 옥사이드는 전체 복합재 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 10 중량부 첨가될 수 있고, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부 첨가될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 상기 그래핀 옥사이드는 기계적 밀링(milling) 또는 산(acid) 처리되어, 상기 폴리우레탄에 첨가될 수 있다.

[0033] 상기 기계적 밀링 또는 산 처리는 동시에, 또는 순차적으로, 또는 반복적으로 수행될 수 있다.

[0034] 바람직하게는, 상기 그래핀 옥사이드는 5 내지 20 kgf/cm^2의 압력으로 1 내지 60분 동안 기계적 밀링(milling) 처리될 수 있고, 보다 바람직하게는, 10 내지 30분 동안 밀링 처리되어, 입자 크기를 처음의 1/7 내지 1/3배로 줄일 수 있다.

[0035] 이에, 상기 그래핀 옥사이드는 평균 직경이 0.1 내지 5 μm 인 입자 또는 플레이크로 형성될 수 있다.

[0036] 상기 밀링 처리에 의해 입자 크기가 보다 작아지면서 계면 및 분산도를 증가시킬 수 있으며, 이에 따라 상기 고분자 복합재의 물리적 특성을 개선할 수 있고, 특히, 인장강도를 향상시킬 수 있다.

[0037] 바람직하게는, 상기 그래핀 옥사이드는 10 내지 50% 농도의 산(acid)으로 0.5 내지 10시간 동안 처리되어, 상기 폴리우레탄에 첨가될 수 있다.

[0038] 상기 산은 HF (hydrofluoric acid), H_2SO_4 (sulfuric acid), 및 폴리아크릴산 (polyacrylic acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 상기 그래핀 옥사이드는 산 처리에 의해 그래핀 옥사이드의 표면에 주름을 형성하게 되고 표면적이 증가하여, 인장강도 및 자가치유 특성을 향상시킬 수 있다.

[0040] 보다 바람직하게는, 상기 그래핀 옥사이드는 30 내지 50% 농도의 산으로, 5 내지 10시간 동안 처리되었을 때, 보다 우수한 인장강도 및 자가치유 특성을 가질 수 있다.

[0041] 또한, 상기 고분자 복합재는 75 내지 85℃에서 6 내지 8시간 동안 저장될 수 있고, 이에 따라 치유 효율을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0042] 이에, 상기 고분자 복합재는, 고성능 모빌리티 시스템에 통합될 내구성이 높은 자가 치유 폴리머 코팅제 등으로 활용할 수 있다.

[0044] 본 발명은 상기의 고분자 복합재를 유효성분으로 함유하는, 고분자 코팅용 조성물을 제공한다.

[0045] 상기 고분자 복합재는 기계적 물성 및 자가 치유 특성이 향상되어, 구조적 복합재를 보호하기 위한 유망한 자가 치유 재료로 활용할 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명은 그래핀 옥사이드가 첨가된 폴리우레탄을 포함하는 고분자 복합재의 제조방법을 제공한다.

[0048] 상기 제조방법은 그래핀 옥사이드를 기계적 또는 화학적으로 처리하는 단계; 상기 처리된 그래핀 옥사이드를 폴리우레탄과 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 안정화시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0050] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 그래핀 옥사이드를 기계적 또는 화학적으로 처리하는 단계는, 기계적 밀링 또는 산 처리 함으로써 수행될 수 있다.

[0051] 바람직하게는, 상기 그래핀 옥사이드를 기계적으로 처리하는 단계는, 5 내지 20 kgf/cm^2의 압력으로 1 내지 60분 동안 기계적 밀링(milling) 처리함으로써 수행될 수 있다.

[0052] 보다 바람직하게는, 10 내지 30분 동안 밀링이 수행되어, 상기 그래핀 옥사이드는 평균 직경이 0.1 내지 5 μm인 입자 또는 플레이크로 형성될 수 있다.

[0053] 바람직하게는, 상기 그래핀 옥사이드를 화학적으로 처리하는 단계는, 10 내지 50% 농도의 산(acid)으로 0.5 내지 10시간 동안 그래핀 옥사이드의 표면을 처리함으로써 수행될 수 있다.

[0054] 보다 바람직하게는, 30 내지 50% 농도의 산으로, 5 내지 10시간 동안 상기 그래핀 옥사이드의 표면을 처리함으로써 수행될 수 있다.

[0055] 상기 산은 HF (hydrofluoric acid), H_2SO_4 (sulfuric acid), 및 폴리아크릴산 (polyacrylic acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 상기 기계적 또는 화학적 처리는 동시에, 또는 순차적으로, 또는 반복적으로 수행될 수 있다.

[0058] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 처리된 그래핀 옥사이드를 폴리우레탄과 혼합하는 단계는, 전체 복합재 100 중량부에 대하여, 상기 처리된 그래핀 옥사이드가 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부 혼합됨으로써 수행될 수 있다.

[0059] 상기 혼합하는 단계에서, 상기 처리된 그래핀 옥사이드를 상기 폴리우레탄 내에 1 내지 2시간 동안 분산시킬 수 있다.

[0061] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 혼합물을 안정화시키는 단계는, 상기 혼합 또는 분산된 그래핀 옥사이드가 첨가된 폴리우레탄 혼합물을 1 내지 2시간 동안 안정화시켜 기포를 제거함으로써 수행될 수 있다.

[0063] 상기의 제조방법에 따라 제조된 고분자 복합재는 인장강도 및 자가치유 특성이 향상될 수 있다.

[0065] 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 당업

계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0067] **<실험재료>**

[0068] 폴리우레탄 (polyurethane, PU) (Koreseal (PU9330PTB(L)), KCC Co., Ltd., Republic of Korea) 및 그래핀 옥사이드 (graphene oxide, GO) (GO-V20, Standard Graphene Co., Ltd., Republic of Korea)를 사용하여 일련의 PU/GO 복합재를 제조하였다. GO는 탄소 함량이 80% 이상이고 산소 함량이 15% 이하인 검은색의 가벼운 분말이었다. HF (hydrofluoric acid, 49%, Fisher Scientific Co., Ltd., U.S.A.)를 사용하여 산성 용액을 준비하였다.

[0070] **<실시예 1> 밀링된 그래핀 옥사이드(GO) 및 HF 처리된 그래핀 옥사이드의 제조**

[0071] GO 형태는 기계 밀링을 사용하여 설계되었다. GO는 10 kgf/cm^2의 압력과 서로 다른 밀링 시간 (5, 10 및 30분)에서 밀링 머신으로 입자 사이에 마찰을 유도하여 변형되었다. GO의 화학적 표면 처리를 위해, 다양한 HF 농도 (10%, 20%, 30% 및 40%) 또는 처리 시간 (0.5, 1, 3, 5시간)으로 산 처리를 수행하였다. 그 후, 산처리된 GO를 증류수로 세척하고 50℃에서 24시간 동안 건조시켰다. GO의 표면 화학 변화는 도 1에 나타난 바와 같다.

[0073] **<실시예 2> 폴리우레탄/그래핀 옥사이드 (PU/GO) 복합재 제조**

[0074] PU 복합재의 인장강도와 자가 치유 특성을 평가하기 위해, PU 수지와 경화제를 1:3 (v/v)의 비율로 혼합하고 25℃에서 24시간 동안 건조시켰다. 순수(pristine) PU (GO 보강재 없음)의 특성을 기준으로 비교하였다.

[0075] 자가 치유 효율을 높이기 위해, 50% 진폭과 0.5초 주기 조건에서 초음파 균질기 (KFS-1800N, Coprotech Co., Ltd.)를 사용하여 PU 수지와 1 wt% GO를 혼합하여 GO 강화 PU 복합재를 제조하였다. 1시간 동안 분산시킨 후, 샘플을 진공 오븐에서 1시간 동안 안정화시켜 기포를 제거하였다. PU/GO가 혼합된 경화제를 금형에 붓고 50℃에서 24시간 동안 양생하여 인장 복합재 시편을 제작하였다.

[0077] **<분석방법>**

[0078] 다양한 처리 조건에서 GO 분말과 혼합된 PU의 점도는 점도계 (DVNext Cone/Plate Rheometer, Brookfield Ametek)를 사용하여 분석되었다. 밀링 및 HF 처리 후 GO 분말의 형태는 가열 단계가 장착된 전계 방출 주사 전자 현미경 (Thermo, Apreo S)을 사용하여 결정되었다. 상이한 처리 조건을 갖는 GO의 평균 입자 길이 및 입자 간 거리는 Image J 프로그램으로 분석되었다. HF 처리된 GO 분말의 FT-IR 스펙트럼은 IS50 Thermo Fisher 분광계를 사용하여 25℃에서 기록되었다. 스펙트럼은 65 scan/s의 스캔 속도에서 4000 에서 500 cm^{-1}까지 0.09 cm^{-1}의 해상도로 평균 32회 스캔하여 기록되었다. XRD는 실온에서 BRUKER X선 회절계 (D8 Advance A25)에서 수행되었다. 인장 시험은 실온에서 LD10-10kN 시험기 (LLOYD Co., Ltd.)에서 20 mm/min의 크로스헤드 속도로 수행되었다. 각 조건 하에서 5회 측정의 평균을 취했다.

[0079] 샘플의 크기는 2.5 cm × 4.5 cm × 0.5 cm 였다. 시편 중앙에 폭 ≤10 μm, 깊이 ≤50 μm의 균열이 형성되었다. 30° 각도로 기울어진 나이프를 사용하여 시편 표면에 폭과 깊이가 ≤50 μm인 마모를 가하고 높이 조절 쐐기를 사용하여 동일한 크기의 균열을 형성하였다. 상이한 GO 처리로 얻은 PU/GO 복합재의 자가 치유 성능을 80℃에서 조사하였다. PU/GO 샘플의 표면에 형성된 마모를 광학현미경 (OM; Nikon Co. Ltd., Eclipse LV150N)으로 관찰하였다. 균열의 회복력을 극대화하기 위해 가열 시간에 따른 치유 효율의 변화도 조사하였다. 치유 효율 시험을 위한 샘플은 ON-22 강제 대류 오븐 (Lab Companion Co. Ltd.)을 사용하여 가열하였다. 자가 치유 효율은 하기 식 1을 사용하여 인장강도 회복을 기반으로 계산되었다:

[0080] <식 1>

[0081] 치유 효율 (Healing efficiency) = (가열 후 인장강도 / 순수(pristine) 인장강도)×100

[0083] PU/GO 샘플의 조도(roughness)는 512 × 512의 픽셀 해상도 및 0.5 Hz의 스캔 속도로 주변 조건(공기)에서 비접

촉 모드로 원자력 현미경 (AFM)을 사용하여 분석하였다. AFM 이미지는 MFP-3D Origin 원자력 현미경 (Oxford Instruments)을 사용하여 획득하였다. PU/GO 샘플의 유리전이온도(T_g)는 시차주사열량계(DSC)(Q20, TA Instruments)로 분석하였으며, 결정화 거동에 대한 그래핀 옥사이드의 HF 처리 효과를 연구하기 위해 사용하였다. 등온 결정화 시험 동안, 샘플을 먼저 실온에서 250℃까지 10℃/분의 속도로 올리고 5분 동안 유지하여 열 이력을 제거한 다음, 10℃/min의 속도로 지정된 등온 결정화 온도 -50℃까지 온도를 낮추고 이 온도에서 1시간 동안 유지하여 결정화 공정을 완료하였다. 상이한 HF 처리 조건의 PU/GO의 XPS 스펙트럼은 NEXSA G2 (Thermo Fisher Scientific, USA)로 기록되었다. 모든 측정 절차는 어둠 속에서 수행되었다. 미세 초점 Al Kα X선 (25 W, 100 μm)과 분석기는 조사 스펙트럼을 위해 50.0 eV의 통과 에너지로 400 μm^2 스폿 크기를 스캔하였다. 샘플은 XPS 메인 챔버 내 어두운 곳에서 초고진공 조건 하 X선 노출로 분석되었다. X선 노출 및 XPS 측정 중 챔버 압력은 7.1 × 10 e^{-7} mBar 이다. PU/GO 샘플 표면의 불소의 양은 하기 식 2를 사용하여 계산되었다:

[0084] <식 2>

[0085] 원자 분율 균질 (Atomic fraction Homogeneous, X) = (Ip/Sp)/(∑jIj/Sj)

[0087] **<분석결과>**

[0088] **1. 밀링 시간 및 HF 처리에 따른 GO 특성 변화 확인**

[0089] 밀링 시간에 따른 입자 길이 변화를 나타낸 도 2(a)를 참조하면, 평균 길이가 4.4 μm인 GO의 입자 크기는 밀링 시간 30분에 걸쳐 0.7 μm (약 85%)로 감소하였다. 밀링 시간이 증가함에 따라 GO 길이가 점차 감소하고 밀링 시간이 10분일 때 GO 길이가 가장 짧은 것을 확인할 수 있다. 전체 입자 길이에 대한 변동 계수(Coefficient of Variation, C.O.V.) 결과에 따라, C.O.V.는 밀링 시간이 증가함에 따라 증가하였으나, 일반적으로 0.7 C.O.V. 수준보다 낮았다.

[0090] 밀링 시간에 따른 GO 층 사이의 거리 변화를 나타낸 도 2(b)를 참조하면, 10분의 밀링 시간은 입자 사이의 거리 변화에 대한 변곡점(inflection point)이다. 0.6 μm의 초기 층간 거리는 0.16 μm (약 73%)로 감소하였다. 데이터의 균질성은 밀링 시간이 증가함에 따라 열화를 나타내는 C.O.V. 결과에 의해 확인되었다. 밀링 시간이 증가함에 따라 입자 사이의 거리가 감소하였다.

[0091] 밀링 시간에 따른 GO의 XRD 데이터를 나타낸 도 2(c)를 참조하면, 일반적으로 GO의 XRD 스펙트럼에서 피크는 12.2° 에 나타나나, 밀링 시간 증가로 인해 GO 모양이 변형되어 넓은 피크가 형성되었기 때문에 11° 에서 14° 로 피크 이동이 관찰되었다. 브래그 방정식(Bragg equation)은 약간의 피크 이동이 발생했음을 확인했으며, 밀링 시간이 증가함에 따라 입자의 결정자(입자) 크기가 약간 감소할 수 있다.

[0093] GO의 형태는 산 처리에 의해 크게 변경될 수 있다. 사용된 HF의 농도에 따라, GO 표면에서 구겨짐이 더 두드러지게 관찰된다.

[0094] 도 3(a) 내지 3(e)를 참조하면, 고농도의 HF로 산 처리하면 GO의 모양이 크게 바뀌고 표면 거칠기가 증가하였다.

[0095] GO 표면의 변화는 HF 농도에 따라 다르지만, 도 3(f) 및 3(g)에 나타난 바와 같이, 순수한 GO에 비해 HF 처리된 GO에서 더 많은 작용기가 검출된다. 순수한 GO의 FT-IR 스펙트럼을 기반으로, 약 3400 - 3500 cm^{-1}의 저강도 피크는 에테르 그룹(C-O-C) 또는 하이드록실 그룹(-OH)의 존재를 나타낸다. HF 처리 후, -C-F 그룹의 존재는 C-F 신축 진동에 해당하는 약 1100 cm^{-1}에서 새로운 밴드의 출현으로 확인된다.

[0096] 하기 표 1은 FT-IR 스펙트럼에서 관찰된 피크로 표시된 화학 구조를 요약한 것이다.

표 1

[0097]

No.	Wavenumber (cm^{-1})	Type of bonds
1	600-800	-C-H
2	1030	-C-O
3	1100	-C-F
4	1260	-C-O-C-
5	1430	-C=C-
6	2900	-C-H
7	3400	-OH

[0099] 또한, HF 농도에 따른 개별 GO 플레이크의 분포 상태 변화를 XRD를 이용하여 조사한 결과, 도 3(h)를 참조하면, XRD 데이터는 도 3(a) 내지 3(e)에서 볼 수 있듯이 GO를 높은 HF 농도로 처리하면 GO 플레이크에 주름이 형성되는 반면, GO의 결정 구조는 거의 유지된다는 결론을 내릴 수 있다.

[0101] GO 플레이크의 모양은 HF 처리 시 크게 변경되는 반면, GO 표면의 작용기는 거의 동일하게 유지된다.

[0102] HF 표면 처리 시간에 따른 GO 구조의 형태 변화를 나타낸 도 4(a) 내지 4(d)를 참조하면, HF 처리 시간이 증가함에 따라 GO 표면이 크게 변화하고 GO 구겨짐이 더 두드러졌다. 그러나, 도 4(e) 및 4(f)에 나타난 바와 같이, GO가 HF로 처리되면 FT-IR의 진동 모드는 HF 처리 기간이 증가함에 따라 거의 일정하며, 이는 GO에 존재하는 작용기가 HF 처리 시간에 영향을 받지 않음을 나타낸다.

[0103] GO에서 -C-O, -C-O-C, 및 -OH와 같은 다양한 작용기의 형성은 0.5시간의 HF 처리 시간에도 가능하며, 이는 다양한 HF 농도를 기반으로 얻은 FT-IR 분광법 결과와 일치한다 (도 3(f)). 반대로, HF 처리 시간이 증가함에 따라, 도 4(g)의 XRD 피크가 넓어지며, 개별 GO 입자 크기의 감소와 일치한다. 결과적으로, HF 처리 시간은 GO 입자의 구조 변화에서 주요한 변수이다.

[0105] **2. GO 처리 조건에 따른 PU/GO의 인장강도 및 치유효율 변화 확인**

[0106] PU/GO 복합재의 인장강도(tensile strength)는 GO 처리 방법에 따라 변할 수 있다.

[0107] 도 5(a)를 참조하면, GO 밀링(milling) 시간이 증가할 때 PU/GO의 향상된 인장강도가 관찰되었다. 1 wt% GO 및 30분의 밀링 시간에도, PU 수지의 인장강도는 1.2 에서 4.6 MPa (280% 증가)로 향상된다. 이는 더 작은 입자가 더 큰 PU 부피 내에서 더 나은 입자 분산을 촉진하고, 재료로 전달되는 응력 완화 기능이 최적화되기 때문이다. 그러므로, 인장강도 및 C.O.V에 대한 분산 편차가 더 낮다.

[0108] 또한, 도 6에 나타난 바와 같이, PU/GO의 점도(viscosity)는 밀링 시간 30분에서 가장 높았다. 이는 GO의 높은 분산 안정성을 설명하는 근거로 사용할 수 있다.

[0110] GO의 모양과 표면의 작용기는 산 처리에 따라 달라진다 (도 3 및 도 4).

[0111] HF 처리된 GO 강화 PU의 인장강도의 변화는 도 5(a)와 유사한 경향이 있다. HF 농도가 높을수록, 인장강도가 높아진다. 증가된 인장강도를 가진 PU/GO 복합재는 20% HF 처리된 GO (변곡점)로 제작될 수 있다.

[0112] 게다가, HF 처리 시간을 달리하여 인장강도에 미치는 영향을 조사하였다. 1시간 및 5시간의 HF 처리 시간은 인장강도 향상의 포화와 일치하는, 인장강도에 현저한 차이를 나타내지 않는 것으로 관찰되었다.

[0113] 또한, GO의 모양은 밀링과 같은 물리적 방법이나 산 처리 방법을 통한 GO 및 PU 사이 화학 반응 사이트를 형성함으로써 효과적으로 변할 수 있다. HF 처리는 PU/GO의 인장강도를 향상시킬 수 있다. 밀링 방법은 GO의 입자

크기를 감소시켜, 인장강도를 높인다 (도 7 및 도 8).

[0115] 기능화된 GO로 PU 복합재를 강화하면, 도 9와 같이, 자가 회복 효율이 상당히 향상된다. 하기 표 2 및 도 10을 참조하면, 이와 관련하여 보다 상세히 확인할 수 있다. PU/GO 복합재는 치유 효율을 최대화하기 위해 열을 필요로 하는 바, 80℃에서 평가되었다.

[0116] 하기 표 2는 다양한 처리 조건에 따른 PU/GO 복합재의 자가 치유 효율을 나타낸 것이다.

표 2

[0117]

80 ℃ storage time	Milling time				HF % (1 hour)				HF treated time (HF 40%)			
	Pristine	5 min	10 min	30 min	10 %	20 %	30 %	40 %	0.5 h	1.0 h	3.0 h	5.0 h
2 h	38	55	61	43	56	56	62	58	58	58	63	66
4 h	44	60	56	54	51	58	64	62	59	62	71	73
6 h	57	68	64	78	66	65	68	70	72	70	79	82
8 h	57	70	62	75	65	65	68	69	67	69	76	81
10 h	49	64	77	70	63	70	69	68	68	68	77	78

[0119] 도 6(a)를 참조하면, PU/GO 복합재의 치유 효율은 GO 밀링 시간에 영향을 받음을 확인할 수 있다. 복합재가 6시간 이상 (> 6 h) 80℃에서 저장되고 GO 밀링 시간이 10분 이상 (> 10 min)일 때, 치유 효율은 도 6(a)의 빨간색 영역에 표시된 것과 같이 70% 이상 (> 70 %) 이다. 도 6(b)를 참조하면, HF 농도에 따른 PU/GO 복합재의 치유 효율은 파란색 영역으로 표시된 60-70% 범위이다. 전반적으로, PU/GO 복합재의 치유 효율은 80℃에서 저장 시간에 따라 달라지는 것으로 확인되었다.

[0120] 도 6(c)를 참조하면, HF 처리 시간에 따른 PU/GO 복합재의 치유 효율의 경우, HF로 장기간 처리된 GO를 보강재로 사용하고 80℃에서 6-8시간 동안 보관하면, 시편의 치유 효율이 현저하게 높아진다 (약 82%). 이러한 결과를 기반으로, 자가-회복(self-recovery)은 HF 처리 시간에 따라 달라짐을 확인할 수 있다. 그러나, 시편을 80℃에서 8시간 이상 보관하면, PU의 열 노화가 발생하여 치유 효율이 감소할 것으로 예상된다.

[0121] 하기 표 3은 PU/GO 복합재 시편의 유리전이온도(T_g)를 나타낸 것이다.

표 3

[0122]

Samples	T_g (Glass-transition temperature, °C)
PU	-10.58
Pristine	-8.66
HF 10 %	-5.07
HF 20 %	-4.91
HF 30 %	-4.84
HF 40 %	-4.72
0.5 h	-7.88
1 h	-4.72
3 h	-4.44
5 h	-0.7

[0124] 마지막으로, GO 밀링 시간, HF 농도 및 HF 처리 시간의 영향을 분석하기 위하여, 각 변수의 파레토 효과(Pareto effect)를 실험 계획(design of experiment, DOE) 기법을 사용하여 분석하였다.

[0125] 하기 표 4는 각 변수를 나타낸 것이다.

표 4

[0126]

Sample	Milling time (min)	HF % (%)	Treatment times (h)
(- - -)	0	10	0.5
(- - +)	0	10	5
(- + -)	0	40	0.5
(+ - -)	30	10	0.5
(+ + -)	30	40	0.5
(+ - +)	30	10	5
(- + +)	0	40	5
(+ + +)	30	40	5

[0128] 폭 20㎛ 내 표면 균열의 자가 회복을 결정하고 광학 현미경(OM)을 사용하여 비교한 결과, 도 11에 나타난 바와 같이, 크랙의 폭이 약 2-3㎛로 회복되었음을 확인할 수 있다.

[0130] 다양한 변수에 따른 PU/GO의 인장강도와 치유 효율을 확인한 결과, 도 12(a) 및 12(b)를 참조하면, PU/GO의 인장강도에 영향을 미치는 가장 주요한 요인은 HF 처리 시간 (62.4%)임을 확인할 수 있다. 그 다음 밀링 시간이 뒤따른 바, 즉, GO 크기가 PU/GO의 인장강도에 미치는 영향이 상당함을 알 수 있다. HF 처리 시간이 길어질수록, 주름 현상이 더 두드러지고 찢어진 단면이 관찰되어 GO 접촉 면적이 증가하였다. 따라서, PU/GO 복합재는 GO와 PU 사이의 계면 접착 거동에 영향을 받는다.

[0131] 자가 회복에 대한 영향을 확인한 결과, 도 12(c)를 참조하면, PU/GO 복합재의 치유 효율은 GO 입자의 HF 처리 시간 (58.2%)과 가장 관련있음을 확인할 수 있다. HF 농도는 치유 효율에 22.4%의 영향을 미쳤다. 즉, GO의 주름과 찢어짐에 의해 형성된 입자가 많을수록 자가 회복력이 더 좋았다. 이는 HF 처리된 GO가 GO와 PU 사이의 접촉 영역에서 Diels-Alder 반응을 촉진하는 데 유리한 많은 양의 방향족 및 공명 구조를 가지고 있기 때문이다.

[0132] DOE 결과는 GO의 산 처리 시간을 조절하는 것이 PU의 자가 효율을 높이는 가장 효과적인 기술임을 확인하였다. 본 발명의 주요 메커니즘을 나타낸 도 14를 참조하면, GO의 모양은 HF 처리 조건에 따라 크게 달라진다. 주름 현상은 순수(pristine) GO에 비해 HF 표면 처리를 할수록 크게 증가하였다. GO 모양의 이러한 변화는 PU와의 더 많은 양의 계면(interface) 형성을 초래한다. PU와 GO 사이의 증가된 계면은 Diels-Elder 반응에 따라 상당한 효과가 발생하였다. 또한, 도 14에서 볼 수 있듯이 GO의 표면적이 클수록 치유 효과가 높다. 그리고 이러한 결과는 GO의 주름 정도에 따라 자가 회복 특성과 인장강도의 변화가 일어난다는 점에서 매우 흥미로운 결과이다.

[0134] 처리 조건이 다른 PU/GO 복합재의 XPS 분석 결과, 도 13에 나타난 바와 같이, C-F 결합은 288.4 - 288.5 eV, C-O-C 결합은 285.8 eV, C-C 결합은 284.3 eV, 및 반 이온 C-F 결합은 684.1 eV - 684.5 eV 에서 관찰되었다.

[0135] 하기 표 5는 HF 처리된 PU/GO 복합재의 XPS 정량 분석에 의해 분석된 표면의 F의 농도이다.

표 5

Samles	Concentration of F (%)
HF 10 %	0.13
HF 20 %	0.18
HF 30 %	0.22
HF 40 %	0.37
0.5 h	0.24
1 h	0.37
3 h	0.75
5 h	0.85

[0136]

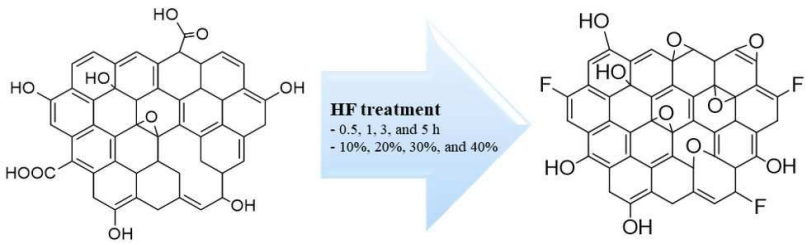
[0137] 상기 표 5를 참조하면, HF 처리 시간과 처리 농도가 각각 증가할수록 길어질수록 표면에 결합된 F 원소의 결합량(농도)이 증가함을 확인할 수 있다.

[0139] 또한, 모든 변수에 따른 GO 표면을 AFM으로 확인한 결과, 도 15에 나타난 바와 같이, 상술한 내용과 같이 주름의 증가 등 유사한 형태를 나타내었다. 즉, HF 처리를 통해 주름 증가에 따른 표면 형상 변화로 계면의 단면적이 증가하고, 이는 Diels-Alder 반응을 증가시키며, GO에 결합된 F 원소에 의한 불화수소산의 쌍극자 모멘트에 의해 Diels-Alder 반응을 촉진한다.

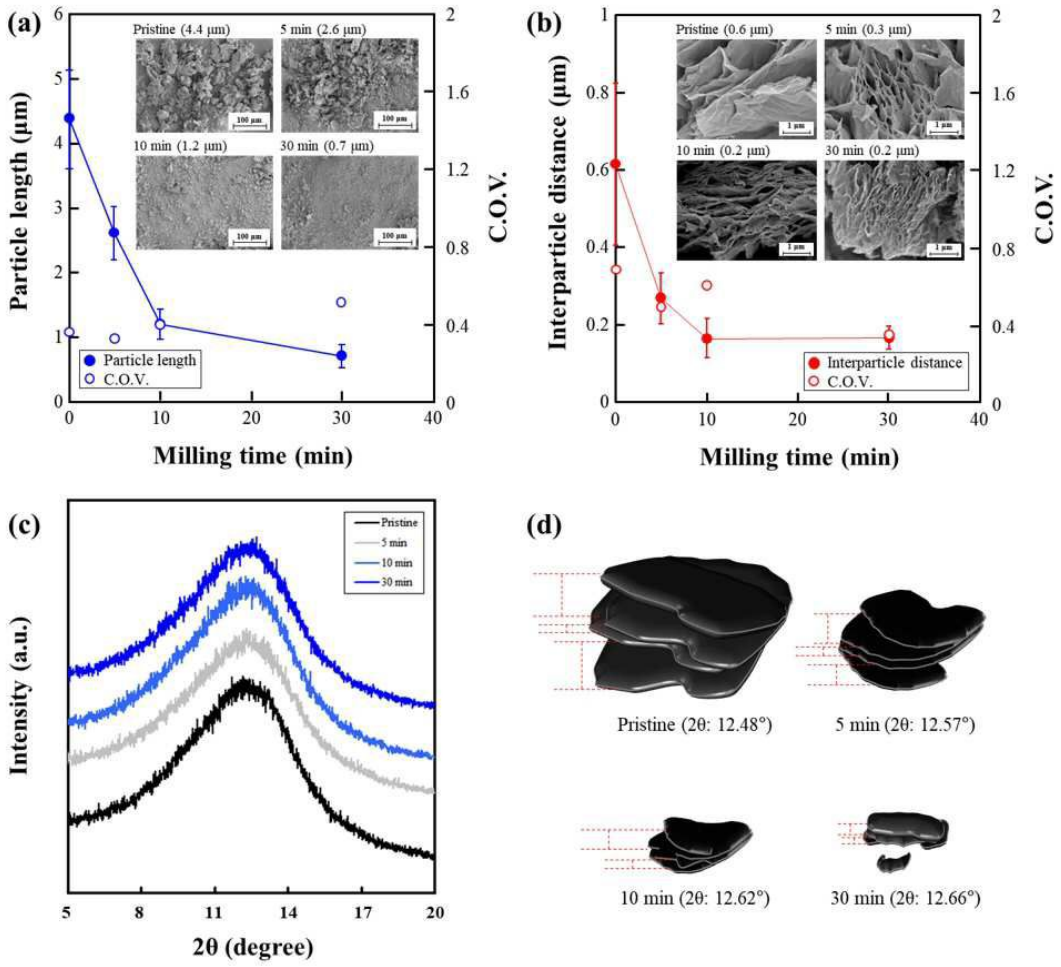
[0141] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

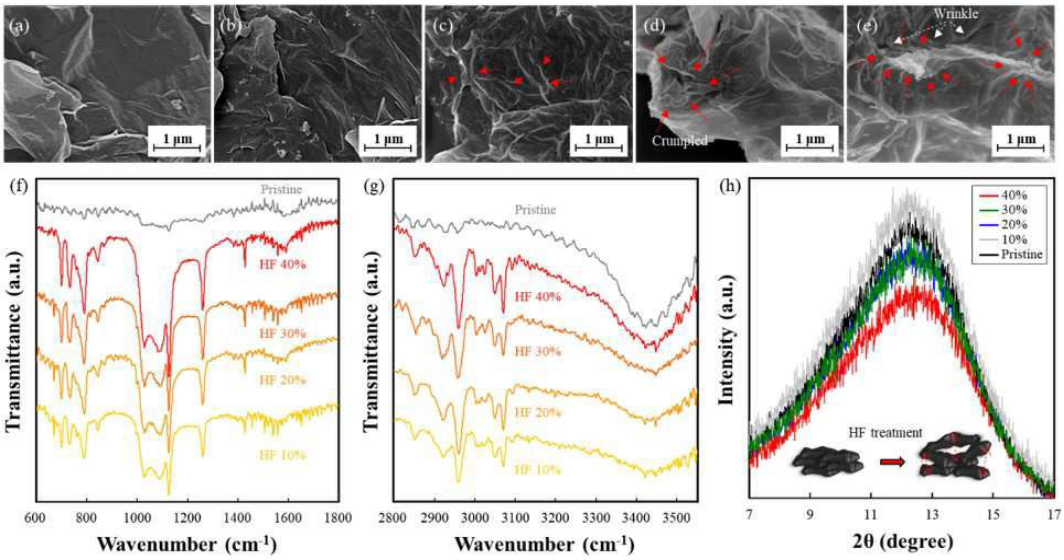
도면1



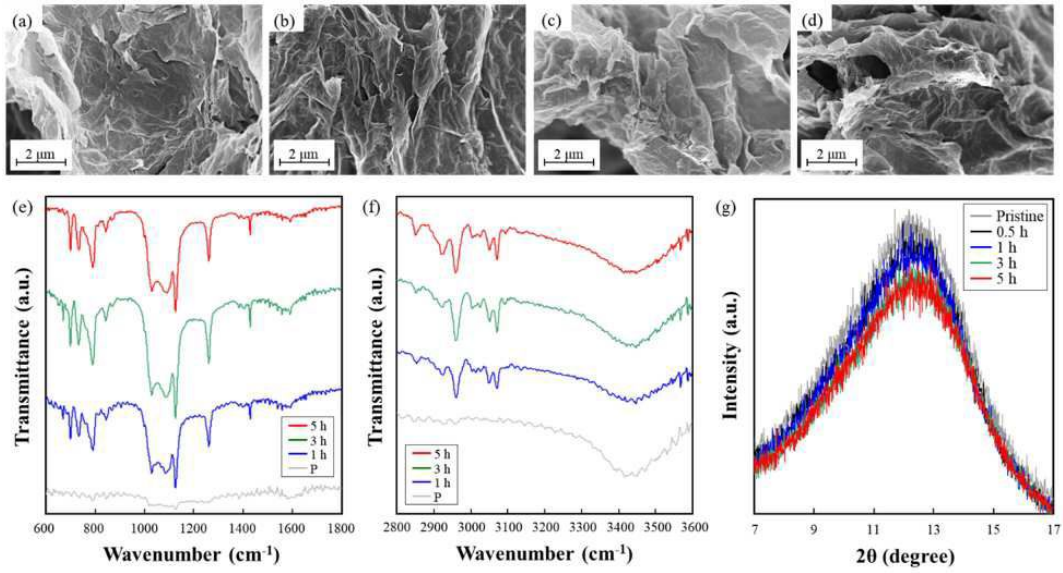
도면2


(a)
Pristine (4.4 μm)
5 min (2.6 μm)
10 min (1.2 μm)
30 min (0.7 μm)
Particle length (μm)
C.O.V.
Particle length
C.O.V.
Milling time (min)
(b)
Pristine (0.6 μm)
5 min (0.3 μm)
10 min (0.2 μm)
30 min (0.2 μm)
Interparticle distance (μm)
C.O.V.
Interparticle distance
C.O.V.
Milling time (min)
(c)
Pristine
5 min
10 min
30 min
Intensity (a.u.)
2θ (degree)
(d)
Pristine (2θ: 12.48°)
5 min (2θ: 12.57°)
10 min (2θ: 12.62°)
30 min (2θ: 12.66°)

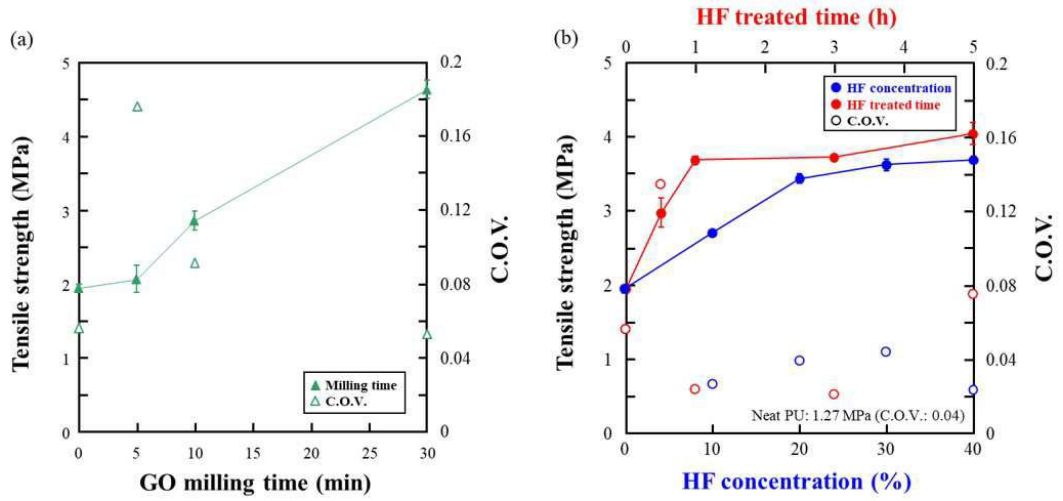
도면3


(a)
(b)
(c)
(d)
Crumpled
(e)
Wrinkle
1 μm
(f)
Pristine
HF 40%
HF 30%
HF 20%
HF 10%
Transmittance (a.u.)
Wavenumber (cm-1)
(g)
Pristine
HF 40%
HF 30%
HF 20%
HF 10%
Transmittance (a.u.)
Wavenumber (cm-1)
(h)
40%
30%
20%
10%
Pristine
HF treatment
Intensity (a.u.)
2θ (degree)

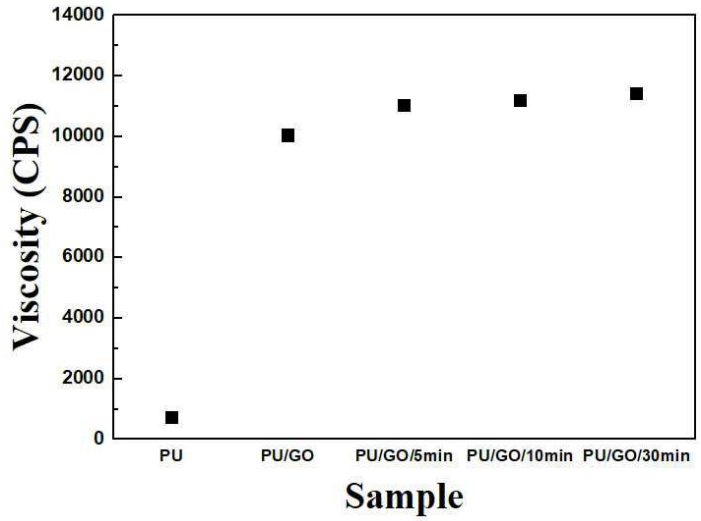
도면4


(a)
(b)
(c)
(d)
2 μm
(e)
Transmittance (a.u.)
5 h
3 h
1 h
P
Wavenumber (cm-1)
(f)
Transmittance (a.u.)
Wavenumber (cm-1)
(g)
Intensity (a.u.)
Pristine
0.5 h
1 h
3 h
5 h
2θ (degree)

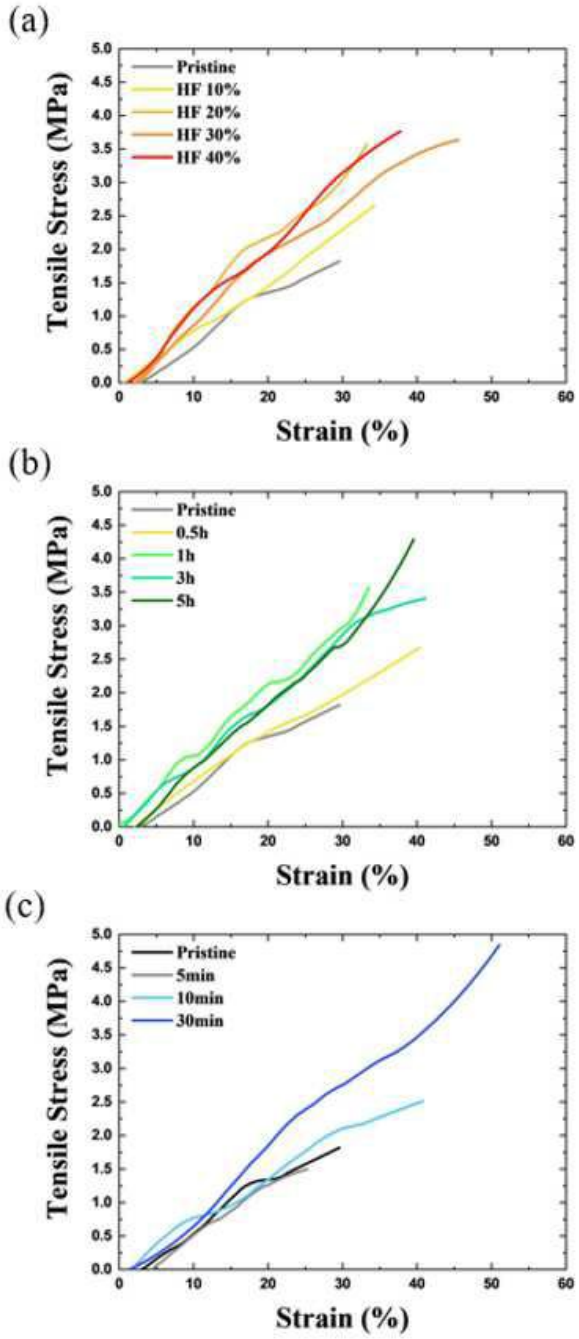
도면5


(a)
Tensile strength (MPa)
C.O.V.
Milling time
C.O.V.
GO milling time (min)
(b)
HF treated time (h)
Tensile strength (MPa)
C.O.V.
HF concentration
HF treated time
C.O.V.
Neat PU: 1.27 MPa (C.O.V.: 0.04)
HF concentration (%)

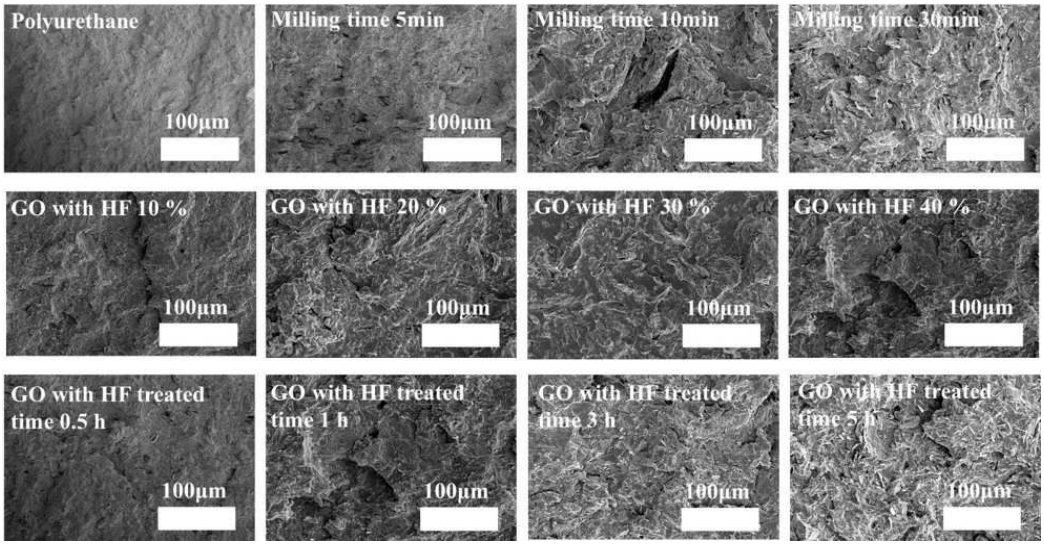
도면6


Viscosity (CPS)
PU
PU/GO
PU/GO/5min
PU/GO/10min
PU/GO/30min
Sample

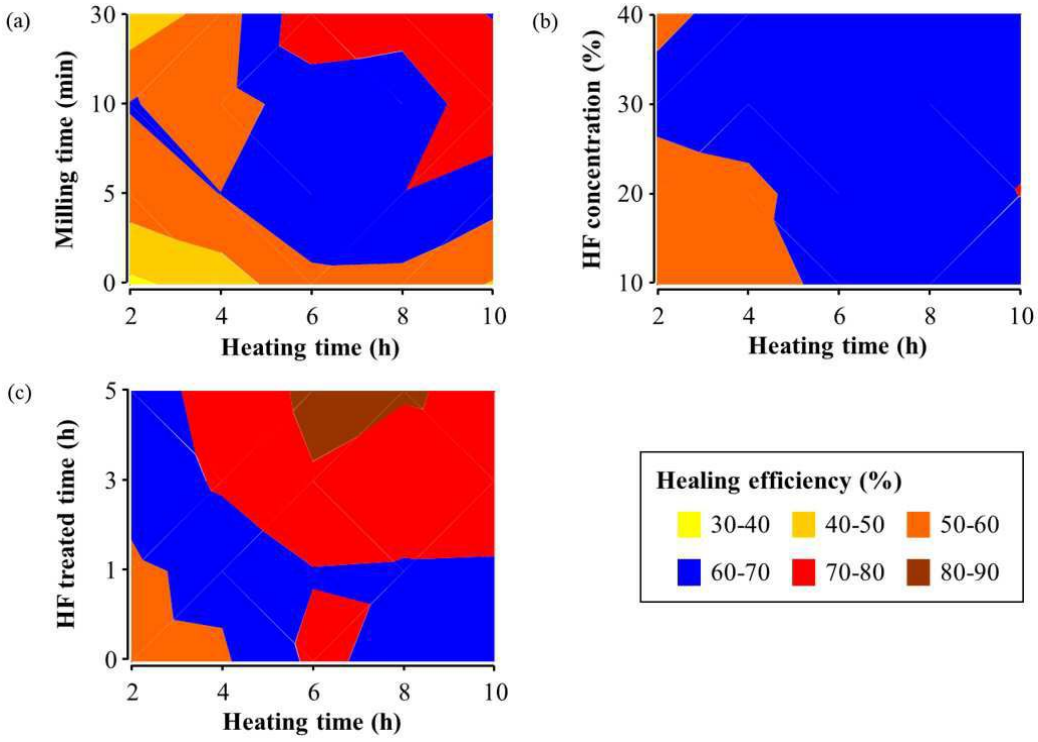
도면7


(a)
Tensile Stress (MPa)
Strain (%)
Pristine
HF 10%
HF 20%
HF 30%
HF 40%
(b)
Tensile Stress (MPa)
Strain (%)
Pristine
0.5h
1h
3h
5h
(c)
Tensile Stress (MPa)
Strain (%)
Pristine
5min
10min
30min

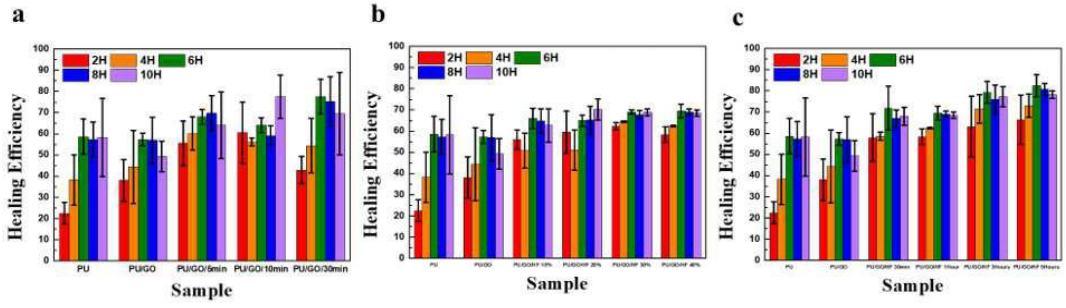
도면8


Polyurethane
100μm
Milling time 5min
100μm
Milling time 10min
100μm
Milling time 30min
100μm
GO with HF 10 %
100μm
GO with HF 20 %
100μm
GO with HF 30 %
100μm
GO with HF 40 %
100μm
GO with HF treated time 0.5 h
100μm
GO with HF treated time 1 h
100μm
GO with HF treated time 3 h
100μm
GO with HF treated time 5 h
100μm

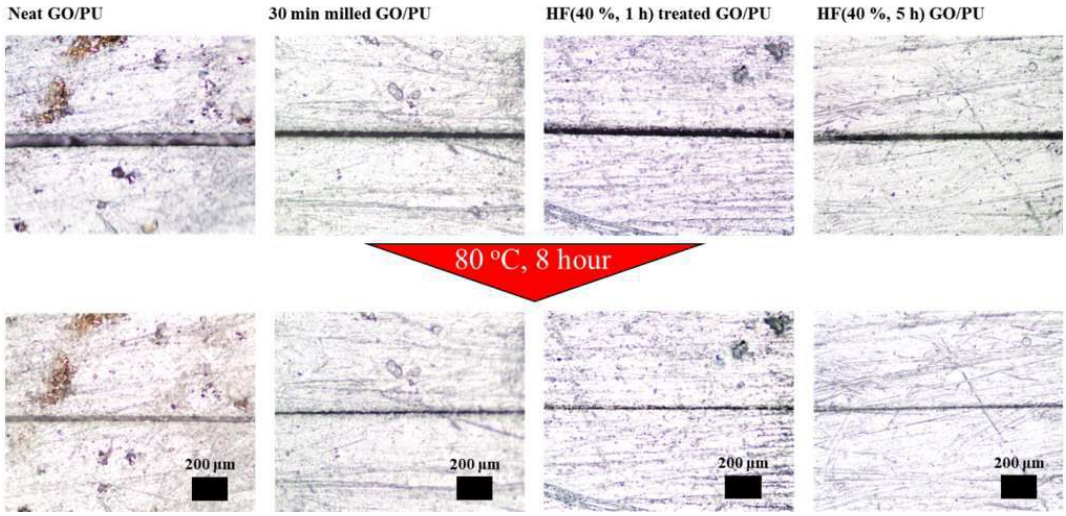
도면9


(a)
Milling time (min)
Heating time (h)
(b)
HF concentration (%)
Heating time (h)
(c)
HF treated time (h)
Heating time (h)
Healing efficiency (%)
30-40
40-50
50-60
60-70
70-80
80-90

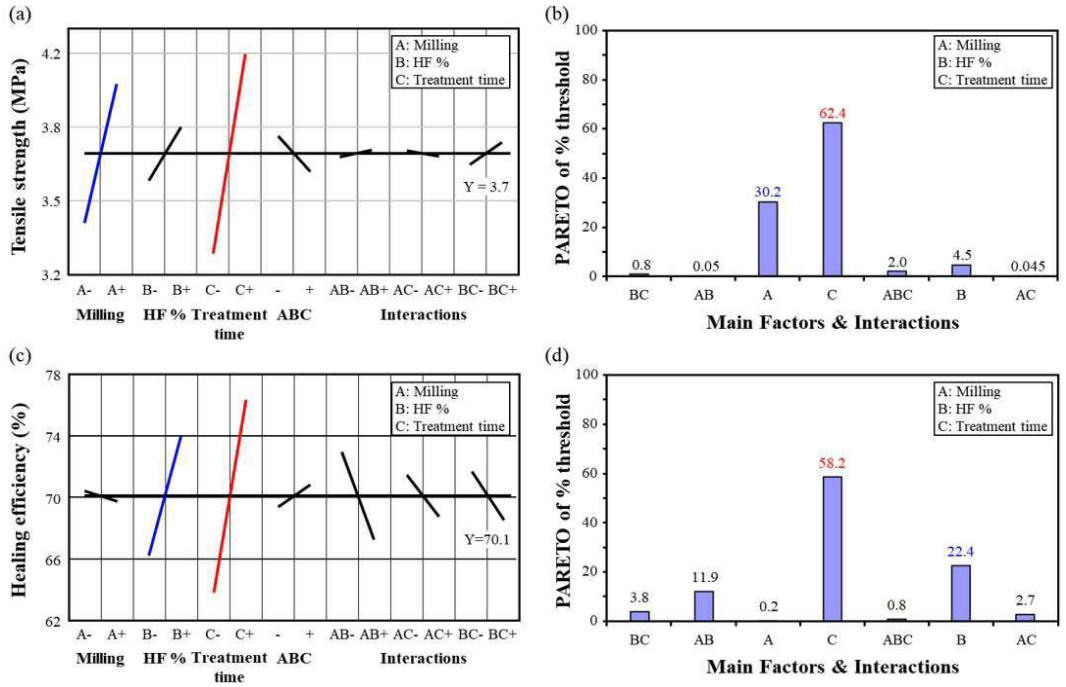
도면10


a
b
c
Healing Efficiency
Sample
2H
4H
6H
8H
10H
PU
PU/GO
PU/GO/5min
PU/GO/10min
PU/GO/30min

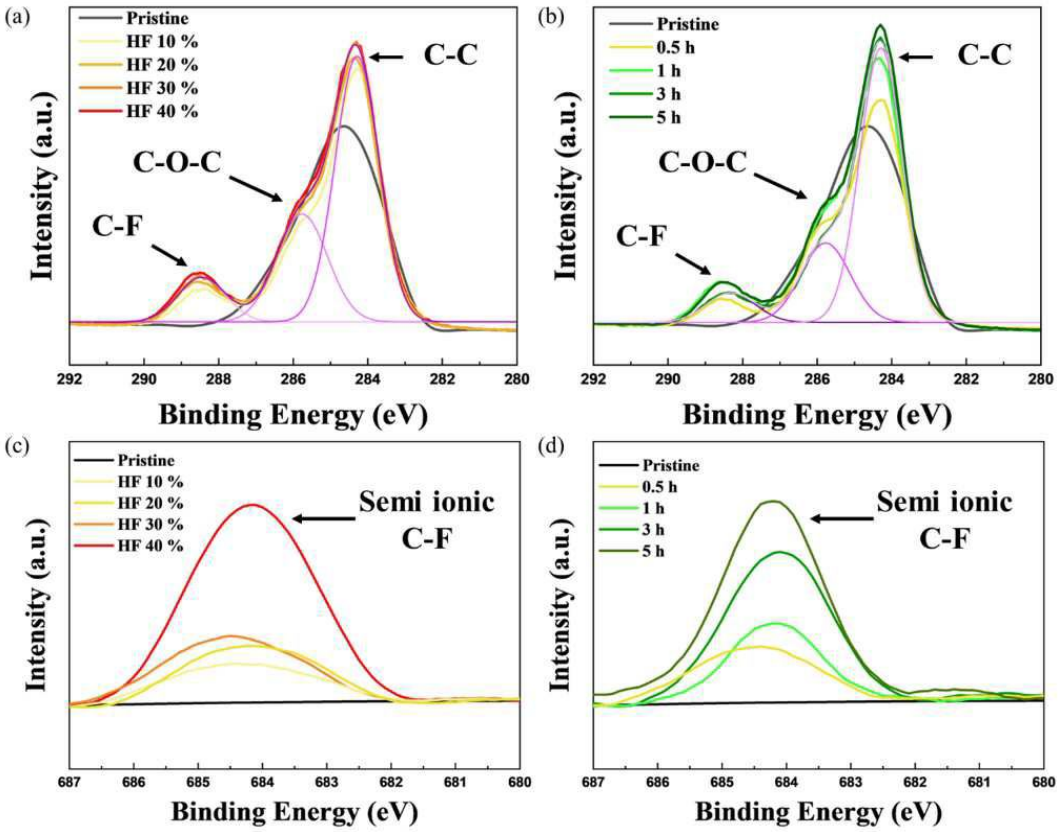
도면11


Neat GO/PU
30 min milled GO/PU
HF(40 %, 1 h) treated GO/PU
HF(40 %, 5 h) GO/PU
80 °C, 8 hour
200 μm
200 μm
200 μm
200 μm

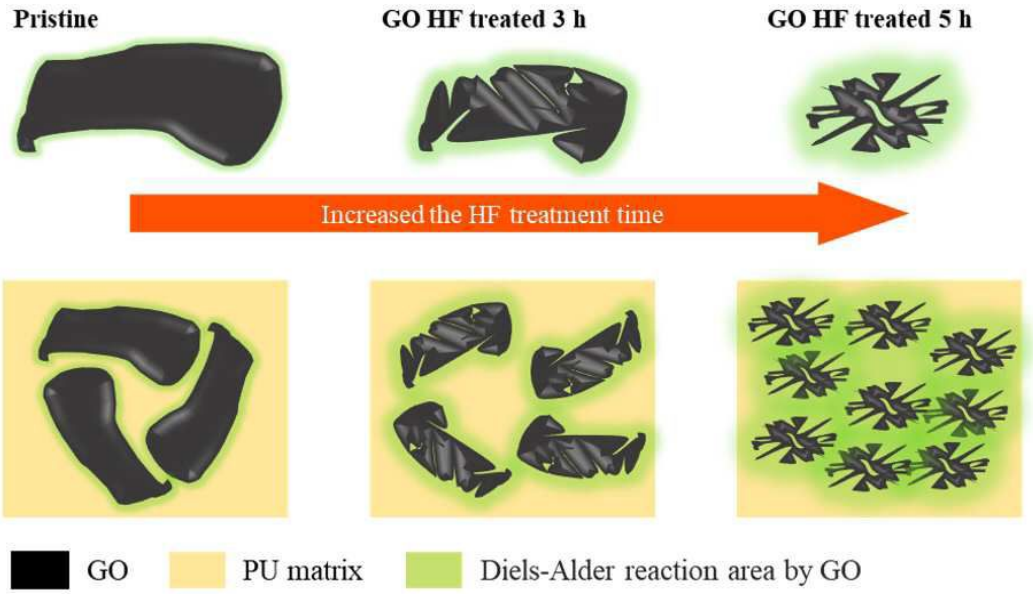
도면12


(a)
Tensile strength (MPa)
A: Milling
B: HF %
C: Treatment time
Y = 3.7
A- A+ B- B+ C- C+ - + AB- AB+ AC- AC+ BC- BC+
Milling HF % Treatment time ABC Interactions
(b)
PARETO of % threshold
62.4
30.2
0.8
0.05
2.0
4.5
0.045
BC AB A C ABC B AC
Main Factors & Interactions
(c)
Healing efficiency (%)
Y=70.1
(d)
PARETO of % threshold
58.2
22.4
11.9
3.8
0.2
0.8
2.7
Main Factors & Interactions

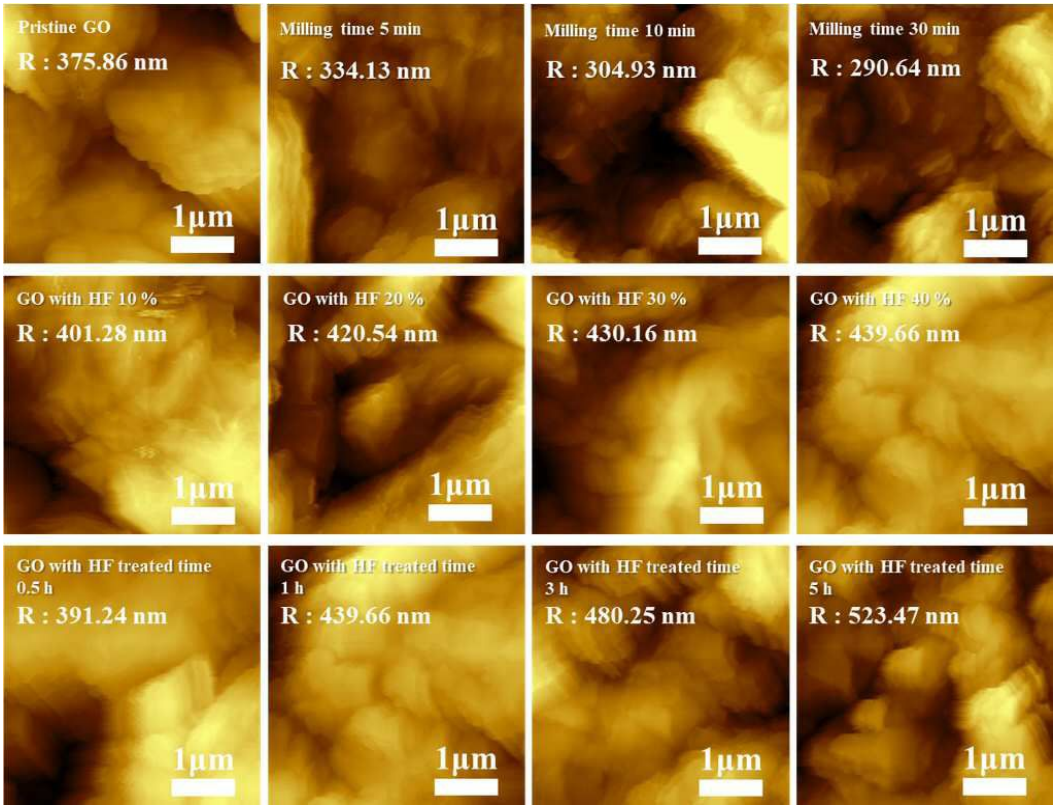
도면13


(a)
Pristine
HF 10 %
HF 20 %
HF 30 %
HF 40 %
C-C
C-O-C
C-F
Intensity (a.u.)
292 290 288 286 284 282 280
Binding Energy (eV)
(b)
Pristine
0.5 h
1 h
3 h
5 h
C-C
C-O-C
C-F
Intensity (a.u.)
292 290 288 286 284 282 280
Binding Energy (eV)
(c)
Pristine
HF 10 %
HF 20 %
HF 30 %
HF 40 %
Semi ionic C-F
Intensity (a.u.)
687 686 685 684 683 682 681 680
Binding Energy (eV)
(d)
Pristine
0.5 h
1 h
3 h
5 h
Semi ionic C-F
Intensity (a.u.)
687 686 685 684 683 682 681 680
Binding Energy (eV)

도면14


Pristine
GO HF treated 3 h
GO HF treated 5 h
Increased the HF treatment time
GO
PU matrix
Diels-Alder reaction area by GO

도면15


Pristine GO
R : 375.86 nm
1μm
Milling time 5 min
R : 334.13 nm
1μm
Milling time 10 min
R : 304.93 nm
1μm
Milling time 30 min
R : 290.64 nm
1μm
GO with HF 10 %
R : 401.28 nm
1μm
GO with HF 20 %
R : 420.54 nm
1μm
GO with HF 30 %
R : 430.16 nm
1μm
GO with HF 40 %
R : 439.66 nm
1μm
GO with HF treated time
0.5 h
R : 391.24 nm
1μm
GO with HF treated time
1 h
R : 439.66 nm
1μm
GO with HF treated time
3 h
R : 480.25 nm
1μm
GO with HF treated time
5 h
R : 523.47 nm
1μm