

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0025577 (43) 공개일자 2013년03월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 31/02 (2006.01) C08F 20/34 (2006.01)	(71) 출원인 울산대학교 산학협력단 울산 남구 무거2동 산29	
(21) 출원번호 10-2011-0088968 (22) 출원일자 2011년09월02일 심사청구일자 2012년05월31일 기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도	(72) 발명자 이형일 울산광역시 남구 남부순환도로29번길 12, 202호 (무거동)	
	(74) 대리인 특허법인 충정	

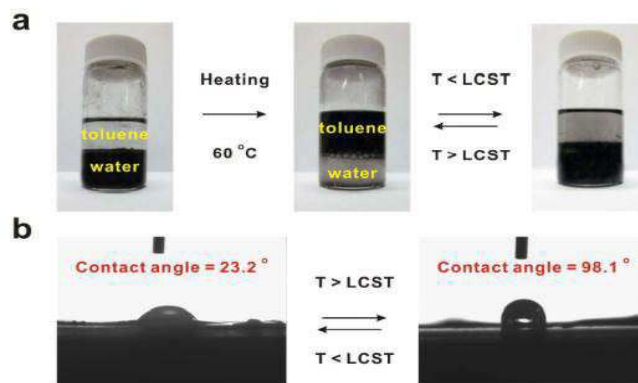
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 온도감응형 그래핀 필름 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 온도감응형 그래핀 필름 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폴리(2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트)(PDMAEMA)가 기능화된 그래핀 나노시트(FGS) 표면에 부착된 온도감응성 FGS-PDMAEMA 복합체 및 그의 제조방법, 이를 이용한 FGS-PDMAEMA 복합체 필름 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 기능화된 그래핀 나노시트에 수평균 분자량(Mn)이 7.4×10^3 내지 6.0×10^4 인 폴리(2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트)(PDMAEMA)를 표면 개시 원자 이동 라디칼 중합(SI-ATRP)의 방법으로 기능화시키면 온도변화에 따라 가역적으로 수용성 용매와 유기 용매에서 용해도가 변하는 기능화된 그래핀 시트(FGS)-PDMAEMA 복합체를 제조할 수 있으며, 상기 기능화된 그래핀 시트(FGS)-PDMAEMA 복합체는 물에 분산시켜 수성 현탁액을 기판 상에 증착함으로써 복합체 필름이 용이하게 제조되고, 상기 복합체 필름 역시 온도변화에 따라 친수성/소수성이 용이하게 조절될 수 있어 습윤성을 조절할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 기능화된 그래핀 시트(FGS)-PDMAEMA 복합체는 저비용 용액 공정의 기술을 사용할 수 있어, 그래핀계 스위칭 장치 및 센서 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도8

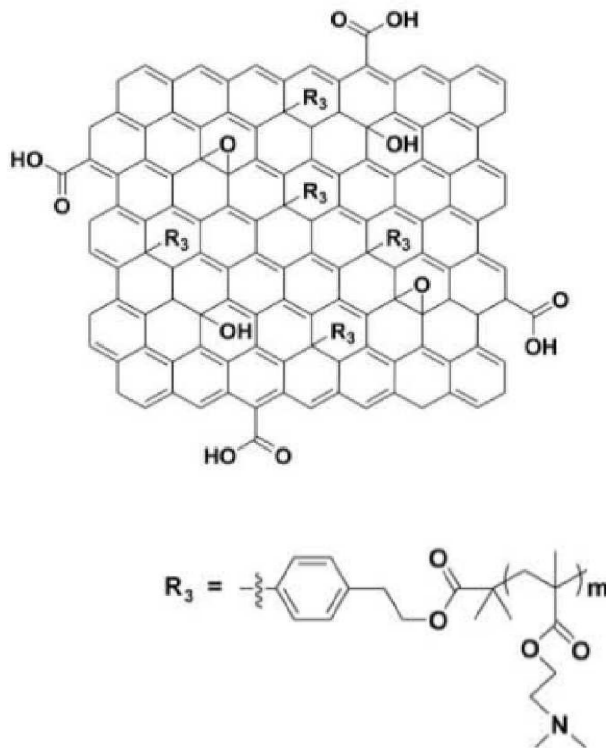


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 폴리(2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트)(PDMAEMA)가 기능화된 그래핀 나노시트(FGS) 표면에 부착된 온도감응성 FGS-PDMAEMA 복합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

이고,

m은 100~ 1,000의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 PDMAEMA의 수평균 분자량(Mn)은 7.4×10^3 내지 6.0×10^4 인 것을 특징으로 하는 온도감응성 FGS-PDMAEMA 복합체.

청구항 3

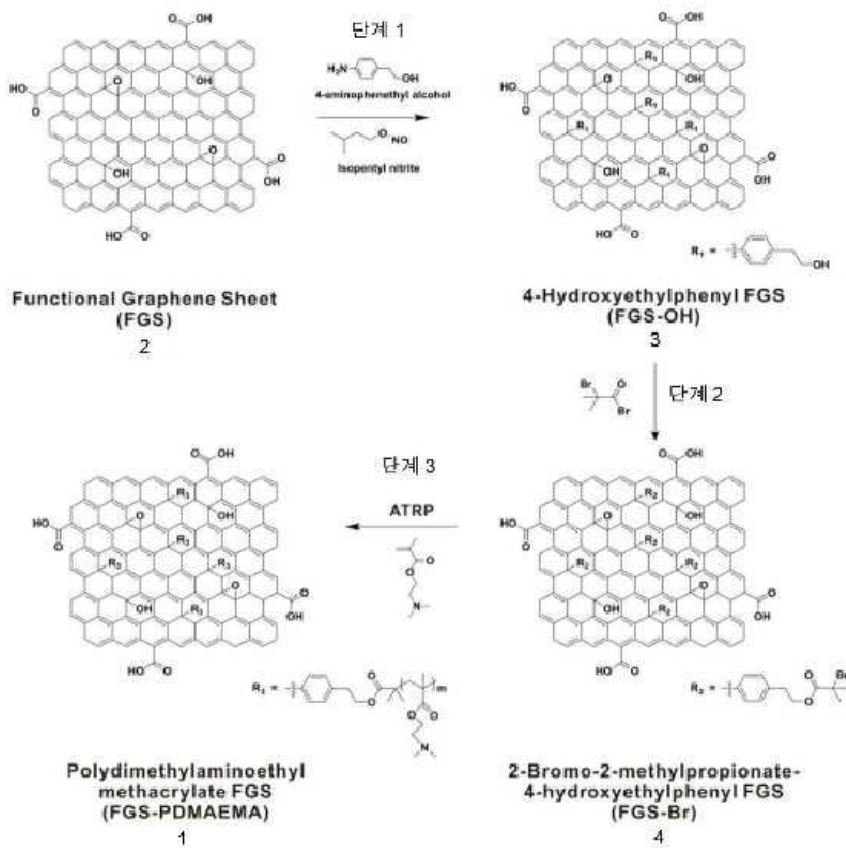
하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이,

화학식 2의 기능화된 그래핀 시트(FGS)를 4-아미노펜에틸 알콜 및 이소펜틸 나이트리트와 반응시켜 화학식 3의 4-하이드록시에틸페닐 FGS(FGS-OH)를 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조된 화학식 3의 화합물을 반응 용매 및 염기의 존재하에서 α -브로모부티릴 브로마이드와 반응시켜 화학식 4의 2-브로모-2-메틸프로파노에이트-3-메틸펜에틸 FGS(FGS-Br)를 제조하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 제조된 화학식 4의 화합물에 모노 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트(DMAEMA)를 표면 개시 원자 이동 라디칼 중합법(SI-ATRP)을 이용하여 중합시켜 화학식 1의 FGS-PDMAEMA 복합체를 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 제1항의 FGS-PDMAEMA 복합체의 제조방법:

[반응식 1]



상기 반응식 1에서, m은 100~1000의 정수이다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 단계 2의 반응 용매는 테트라하이드로퓨란인 것을 특징으로 하는 FGS-PDMAEMA 복합체의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 단계 2의 염기는 트리에틸아민인 것을 특징으로 하는 FGS-PDMAEMA 복합체의 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 화학식 4의 화합물을 희생 개시제하에서 표면 개시 원자 이동 라디칼 중합법(SI-ATRP)을 이용하여 모노 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트(DMAEMA)와 중합시키는 것을 특징으로 하는 FGS-PDMAEMA 복합체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 희생 개시제는 에틸 2-브로모이소부티레이트(EBiB)인 것을 특징으로 하는 FGS-PDMAEMA 복합체의 제조방법.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 단계 3은 CuBr/펜타메틸 디에틸렌 트리아민(PMDETA)의 촉매를 첨가하는 것을 특징으로 하는 FGS-PDMAEMA 복합체의 제조방법.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 단계 3의 중합 시간은 4시간~16시간인 것을 특징으로 하는 FGS-PDMAEMA 복합체의 제조방법.

청구항 10

제1항의 FGS-PDMAEMA 복합체가 기판 위에 증착된 필름.

청구항 11

FGS-PDMAEMA 복합체를 물에 용해시켜 수용성 현탁액을 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 수용성 현탁액을 기판 위에 증착하여 필름을 형성하는 단계(단계 2)를 포함하는 제10항의 FGS-PDMAEMA 복합체 필름의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 온도감응형 그래핀 필름 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 그래핀(Graphene)은 흑연의 구성 물질로서, 흑연을 뜻하는 그래파이트(graphite)와 화학에서 탄소 이중결합을 가진 분자를 뜻하는 접미사 -ene을 결합해 만든 용어다. 그래핀은 탄소 원자가 육각형 벌집구조로 한 층을 이루는, 두께 0.35 nm의 2차원 평면 형태의 얇은 막 구조이며, 세상에서 가장 얇은 소재라 할 수 있다.

[0003] 상기 그래핀은 상온에서 단위면적당 구리보다 약 100배 많은 전류를, 실리콘보다 100배 이상 빠르게 전달할 수 있을 뿐만 아니라 열전도성이 최고인 다이아몬드보다 2배 이상 높고, 기계적 강도는 강철보다 200배 이상 강하다. 게다가 신축성이 좋아 늘리거나 접어도 전기전도성을 잃지 않는다.

[0004] 탄소가 마치 그물처럼 연결돼 벌집 구조를 만드는 그래핀은 이때 생긴 공간적 여유로 신축성이 생겨 구조가 변해도 비교적 잘 견딜 수 있다. 육각형의 탄소 구조가 가지는 전자배치 특성 때문에 전도성을 잃지 않아 화학적으로 안정한 것이다. 따라서 상기 그래핀은 미래 디스플레이 산업에서 주요 소재로 사용될 것으로 예상되고 있다.

[0005] 일찍이 상기 그래핀의 제조방법이 개발되었으나, 진보된 방법으로서 예를 들면 기계적 박리법(micromechanical exfoliation)(Novoselov, K. S. et al., Science 2004, 306, 666-669.), 화학적 산화/환원 방법(Park, S. et al., Nano Lett. 2009, 9, 1593-1597.), 에피택시얼 성장법(epitaxial growth)(Sutter, P. W. et al, Nature Mater. 2008, 7, 406-411.) 및 화학기상증착법(Li, X. et al. Nano Lett. 2009, 9, 4359-4363.)이 있으며, 이러한 방법들은 그래핀을 현 나노기술의 범위로 이끌어왔다.

[0006] 다양한 종류의 그래핀과 이와 관련된 탄소 나노구조체들 중, 특히 기능화된 그래핀 시트(FGS)(Schniepp, H. C. et al., J. Phys. Chem. B 2006, 110, 8535-8539.)가 천연 흑연으로부터 조절된, 측량가능한 및 재현성있는 방법으로 손쉽게 합성되는 특성 때문에 기본 그래핀(pristine graphene)으로서 가장 일반적으로 선택되는 것으로 여겨지고 있다.

[0007] 그러므로, 상기 그래핀의 특별한 물리적 및 기계적 특징과 함께 그래핀 나노시트 상에서 다목적의 화학 개질 방법의 모든 장점을 발휘하기 위하여, 그래핀 나노시트는 다양한 고분자를 이용하여 기능성 혼성 나노물질의 개발로 진화하고 있다(Verdejo, R. et al, J. Mater. Chem. 2011, 21, 3301-3310.). 최근 고분자 매트릭스 내부로 그래핀 나노시트를 통합시키는 방법으로 단순 용액 혼합법(Yoonessi, M. et al., ACS Nano 2010, 4, 7211-7220.), 용융 혼합법(Zhang, H.-B. et al., Polymer 2010, 51, 1191-1196.), 비공유 안정화법(An, X. et al., Nano Lett. 2010, 10, 4295-4301.), 직접 중합법(Feng, R. et al., J. Mater. Chem. 2011, 21, 3931-3939.), 예비 형성된 고분자의 공유 부착법(Fang, M. et al., J. Mater. Chem. 2009, 19, 7098-7105.) 및 상기 그래핀

표면으로부터 직접 중합법(Fang, M. et al., J. Mater. Chem. 2010, 20, 1982-1992.)을 포함한다.

- [0008] 이와 관련된 종래 기술로는 대한민국 특허공개 제2010-0131229호에 기계적 강도, 내열성 및 전기전도도가 우수한 폴리락티드/그래파이트 나노복합체가 개시되어 있고, 국제공개특허(WO) 제2009/14777호에서는 고분자 필름을 소성하여 생성된 열분해 그래파이트 시트와, 주성분으로서 흑연 가루를 함유하고, 상기 열분해 그래파이트 시트에 직접 접합된 흑연층을 구비한, 그래파이트 복합체가 개시되어 있다.
- [0009] 혼성 그래핀-고분자 나노복합체(Kim, H. et al., Macromolecules 2010, 43, 6515-6530.)의 실현에 있어서, 화학적 조성의 미세 조절, 구조, 및 상기 그래핀 나노시트와 고분자 사이의 계면을 안정화시키는 것이 각 구성요소의 특성들을 생성되는 혼성 나노물질에 효과적으로 전이시키는 핵심 인자들이다. 이 점과 관련하여, 스마트 그래핀-고분자 나노복합체 물질의 제조를 위하여 다양한 범위의 분산 매질 내 그래핀-고분자 나노복합체의 안정한 분산을 달성하려는 노력이 계속되고 있다.
- [0010] 한편, 고분자 브러쉬(polymer brushes)란 사슬의 한쪽 끝이 표면이나 계면에 고정되어 있는 고분자 사슬의 집합체이다.
- [0011] 고정된 사슬의 밀도가 충분히 크면 과밀한 고분자 사슬간에 반박 작용에 의해 외부에서 전기장이나 힘을 가하지 않은 상태에서도 자유로운 고분자 사슬보다 계면에서 멀리 고분자의 주축 방향으로 늘어난(stretched) 형태를 가진다. 이 때문에 고분자 브러쉬로 이루어진 고분자 박막의 두께는 브러쉬를 구성하는 고분자 사슬의 길이, 즉 분자량에 의해 결정되고 이는 수 나노미터에서 수 십 나노미터에 이른다. 고분자 브러쉬 박막을 구성하는 고분자 사슬의 입체적 형태(conformation), 즉 그 방향이나 길이 등을 비교적 쉽게 예측할 수 있기 때문에 고분자 브러쉬 박막을 코팅함으로써 표면 특성을 정성 또는 정량적으로 제어할 수 있고, 반데르발스 작용보다 강한 화학적인 결합을 통하여 표면에 고정되어 있어 박리 등의 문제가 없을 뿐만 아니라 다양한 화학적 구조를 도입할 수 있으므로 일반적인 고분자 코팅으로는 기대할 수 없는 새로운 특성을 가진 고분자 박막을 개발할 수 있다.
- [0012] 거대분자의 구조 및 물리적 성질은 온도, pH 및 빛과 같은 다양한 자극에 의해 영향을 받는다(Lee, H.-I. et al., Prog. Poly. Sci. 2010, 35, 24-44.). 이중, 낮은 임계 용액 온도(lower critical solution temperature; LCST)를 나타내는 온도감응성 고분자는 이의 LCST 이상으로 가열하면 상 분리가 일어난다. 수용액에서 이들 고분자는 상기 LCST 이하에서 물 분자와 수소 결합을 통해 용해되나, 상기 LCST 이상으로 가열하면 불용성이 된다.
- [0013] 따라서, 이러한 온도감응성 고분자를 기능화된 그래핀 시트와 결합한다면, 기능화된 그래핀 시트의 분산 상태는 온도에 의해 가역적으로 조절될 수 있을 것이며, 이는 그래핀 기반 스위치 장치 및 센서 분야에 적용될 수 있다.
- [0014] 이에, 본 발명자들은 그래핀 나노시트를 온도감응성 고분자와 효과적으로 결합시켜 필름을 제조하기 위하여 연구하던 중, 기능화된 그래핀 나노시트(FGS)에 특정 분자량의 폴리(2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트)(PDMAEMA)를 표면 개시 원자 이동 라디칼 중합법(SI-ATRP)을 이용하여 중합시킴으로써 제조된 FGS-PDMAEMA 복합체가 온도에 의해 물층과 유기층으로 가역적으로 이동이 가능한 온도감응성 필름을 용이하게 제조할 수 있어, 상기 필름의 친수성/소수성 조절이 가능함을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명의 목적은 온도감응성 고분자를 기능화된 그래핀 시트와 결합하여 온도에 따라 친수성/소수성 조절이 가능한 온도감응성 복합체를 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 다른 목적은 상기 온도감응성 복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 온도감응성 복합체를 이용한 온도감응성 필름을 제공하는 것이다.
- [0018] 본 발명의 다른 목적은 상기 온도감응성 필름의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 폴리(2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트)(PDMAEMA)가 기능화된 그

래핀 나노시트(FGS) 표면에 부착된 온도감응성 FGS-PDMAEMA 복합체를 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 FGS-PDMAEMA 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0021] 나아가, 본 발명은 상기 FGS-PDMAEMA 복합체 필름을 제공한다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 FGS-PDMAEMA 복합체 필름의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따르면, 기능화된 그래핀 나노시트에 수평균 분자량(Mn)이 7.4×10^3 내지 6.0×10^4 인 폴리(2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트)(PDMAEMA)를 표면 개시 원자 이동 라디칼 중합(SI-ATRP)의 방법으로 기능화시키면 온도변화에 따라 가역적으로 수용성 용매와 유기 용매에서 용해도가 변하는 기능화된 그래핀 시트(FGS)-PDMAEMA 복합체를 제조할 수 있으며, 상기 기능화된 그래핀 시트(FGS)-PDMAEMA 복합체는 물에 분산시켜 수성 현탁액을 기관 상에 증착함으로써 복합체 필름이 용이하게 제조되고, 상기 복합체 필름 역시 온도변화에 따라 친수성/소수성이 용이하게 조절될 수 있어 습윤성을 조절할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 기능화된 그래핀 시트(FGS)-PDMAEMA 복합체는 저비용 용액 공정의 기술을 사용할 수 있어, 그래핀계 스위칭 장치 및 센서 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 FGS-PDMAEMA 복합체의 구조를 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명에 따른 FGS-PDMAEMA 복합체의 중합 시간에 따른 수평균 분자량 및 분자량 분포도를 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명에 따른 FGS-PDMAEMA 복합체의 제조 단계에 따른 열중량 분석도이다((a) 순수한 FGS, (b) FGS-Br, (c) 1시간 동안 중합된 FGS-PDMAEMA, (d) 3시간 동안 중합된 FGS-PDMAEMA, (e) 16시간 동안 중합된 FGS-PDMAEMA).

도 4는 본 발명에 따른 FGS-PDMAEMA 복합체의 제조 단계에 따른 고해상 C1s XPS 스펙트럼이다((a) 순수한 FGS, (b) FGS-Br, (c) 16시간 동안 중합된 FGS-PDMAEMA).

도 5는 본 발명에 따른 FGS-PDMAEMA 복합체의 제조 단계에 따른 주사전자현미경(a-d) 및 투과전자현미경(e-h) 사진이다((a, e) 순수한 FGS, (b, f) FGS-Br, (c, d, g, h) 16시간 동안 중합된 FGS-PDMAEMA).

도 6은 본 발명에 따른 FGS-PDMAEMA 복합체의 온도변화에 따른 물 분산 정도를 나타내는 사진이다.

도 7은 본 발명에 따른 FGS-PDMAEMA 복합체의 온도변화에 따른 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다.

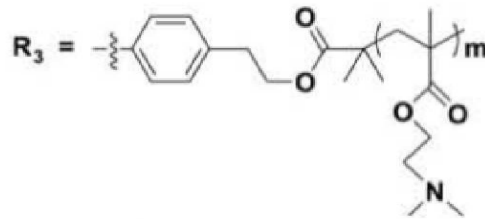
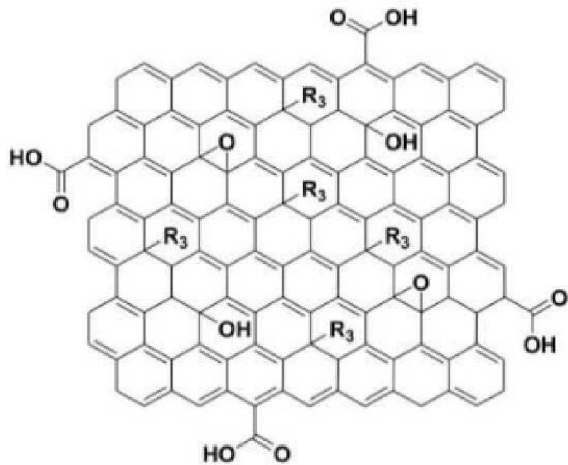
도 8은 본 발명에 따른 FGS-PDMAEMA 복합체의 온도감응 특성을 나타내는 사진이다((a) 온도변화에 따른 상전이, (b) 온도변화에 따른 접촉각 측정).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0026] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리(2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트)(PDMAEMA)가 기능화된 그래핀 나노시트(FGS) 표면에 부착된 온도감응성 FGS-PDMAEMA 복합체를 제공한다.

화학식 1



[0027]

[0028]

상기 화학식 1에서,

이고,

[0029]

m은 100~1,000의 정수이다.

[0030]

[0031]

본 발명에 따른 복합체는 도 1에 나타난 바와 같이, 기능화된 그래핀 나노시트 표면에 온도감응성의 특성을 갖는 폴리(2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트)(PDMAEMA)가 균일하게 분산된 상태로 공유결합에 의해 부착되어 있으며, 상기 PDMAEMA는 온도변화에 따라 분산(소수성) 및 집합(친수성)이 가역적으로 일어나므로 친수성/소수성 조절이 가능하다.

[0032]

이때, 본 발명에 따른 복합체에 있어서, 상기 PDMAEMA는 분자량에 따라 온도감응성의 특성이 달라지기 때문에, 적절한 온도감응성의 특성을 나타내기 위하여, 상기 PDMAEMA의 수평균 분자량(Mn)은 7.4×10^3 내지 6.0×10^4 이 바람직하다.

[0033]

또한, 본 발명은 상기 FGS-PDMAEMA 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0034]

본 발명에 따른 FGS-PDMAEMA 복합체는 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

[0035]

화학식 2의 기능화된 그래핀 시트(FGS)를 4-아미노펜에틸 알콜 및 이소펜틸 나이트리드와 반응시켜 화학식 3의 4-하이드록시에틸페닐 FGS(FGS-OH)를 제조하는 단계(단계 1);

[0036]

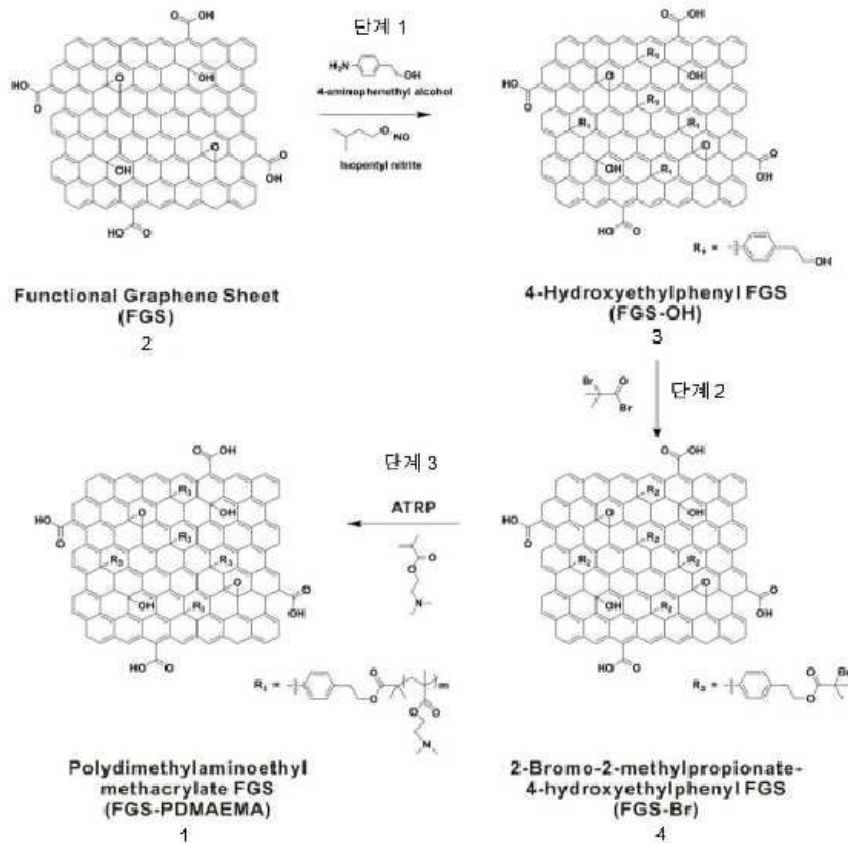
상기 단계 1에서 제조된 화학식 3의 화합물을 반응 용매 및 염기의 존재하에서 α -브로모부티릴 브로마이드와 반응시켜 화학식 4의 2-브로모-2-메틸프로파노에이트-3-메틸펜에틸 FGS(FGS-Br)를 제조하는 단계(단계 2); 및

[0037]

상기 단계 2에서 제조된 화학식 4의 화합물에 모노 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트(DMAEMA)를 표면 개시 원자 이동 라디칼 중합법(SI-ATRP)을 이용하여 중합시켜 화학식 1의 FGS-PDMAEMA 복합체를 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0038]

[반응식 1]



[0039]

[0040]

상기 반응식 1에서, m은 100~1,000의 정수이다.

[0041]

먼저 단계 1은 화학식 2의 기능화된 그래핀 시트(FGS)를 4-아미노펜에틸 알콜 및 이소펜틸 나이트리트와 반응시켜 화학식 3의 4-하이드록시에틸페닐 FGS(FGS-OH)를 제조하는 단계이다.

[0042]

상기 단계 1에서, 반응은 유기합성분야에서 통상적으로 사용되는 방법으로 수행할 수 있으며, 바람직하게는 질소 충전된 플라스크 내 50~70 °C의 반응 온도에서 2~4시간 동안 수행할 수 있다.

[0043]

다음으로, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 화학식 3의 화합물을 반응 용매 및 염기의 존재하에서 α-브로모부티릴 브로마이드와 반응시켜 화학식 4의 2-브로모-2-메틸프로파노에이트-3-메틸펜에틸 FGS(FGS-Br)를 제조하는 단계이다.

[0044]

상기 단계 2에서, 반응 용매로서 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름(CHCl₃), 톨루엔(Toluene) 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 테트라하이드로퓨란(THF)을 사용할 수 있다.

[0045]

상기 단계 2에서, 염기로는 아민류의 화합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 트리에틸아민 및 피리딘을 사용할 수 있다.

[0046]

상기 단계 2에서, 화학식 3의 화합물과 α-브로모부티릴 브로마이드의 혼합은 0°C 이하의 저온에서 수행하는 것이 바람직하며, 혼합물은 상온에서 45~50시간 동안 반응시켜 화학식 4의 2-브로모-2-메틸프로파노에이트-3-메틸펜에틸 FGS(FGS-Br)를 제조할 수 있다.

[0047]

다음으로, 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 화학식 4의 화합물에 모노 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트(DMAEMA)를 표면 개시 원자 이동 라디칼 중합법(SI-ATRP)을 이용하여 중합시켜 화학식 1의 FGS-PDMAEMA 복합체를 제조하는 단계이다.

[0048]

구체적으로, 상기 단계 2에서 제조된 화학식 4의 화합물을 희생 개시제하에서 표면 개시 원자 이동 라디칼 중합

법(SI-ATRP)을 이용하여 모노 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트(DMAEMA)와 중합시킴으로써 화학식 1의 FGS-PDMAEMA 복합체를 제조할 수 있다.

- [0049] 이때, 상기 희생 개시제로는 에틸 2-브로모이소부티레이트(EBiB)를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 희생 개시제는 FGS의 표면 위에 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 단량체를 전과 반응(propagation reaction)시켜 사슬의 길이가 증가하여 고분자가 형성되도록 한다.
- [0050] 상기 단계 3에서 상기 전과 반응이 잘 일어나도록 하기 위하여 촉매를 사용할 수 있으며, 상기 촉매로는 CuBr/펜타메틸 디에틸렌 트리아민(PMDETA) 시스템을 사용할 수 있다.
- [0051] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 제조된 PDMAEMA는 분자량에 따라 온도감응성의 특성이 달라지며, 상기 PDMAEMA의 분자량은 중합 반응시간이 증가함에 따라 증가하게 된다. 따라서, 제조된 복합체의 적절한 온도감응성의 특성을 나타내기 위하여, 상기 PDMAEMA의 수평균 분자량(Mn)은 7.4×10^3 내지 6.0×10^4 인 것이 바람직하며, 이를 위하여 중합 시간은 4시간~16시간인 것이 바람직하다.
- [0052] 나아가, 본 발명은 상기 FGS-PDMAEMA 복합체 필름 및 이의 제조방법을 제공한다.
- [0053] 본 발명에 따른 FGS-PDMAEMA 복합체 필름은, FGS-PDMAEMA 복합체를 물에 용해시켜 수용성 현탁액을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 수용성 현탁액을 기판 위에 증착하여 필름을 형성하는 단계(단계 2)를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0054] 이때, 상기 기판은 상기 기판의 표면은 에틸알코올, 물, 아세톤 등으로 세척하여 오염물질을 제거한 후 사용하는 것이 바람직하다.
- [0055] 상기 기판은 특별히 제한되는 것은 아니나, 실리콘 웨이퍼 기판, 마이카 및 PDMS를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 실리콘 웨이퍼 기판을 사용할 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 그래핀 시트(FGS)-PDMAEMA 복합체는 온도변화에 따라 가역적으로 수용성 용매와 유기 용매에서 용해도가 변하는 것으로 나타났으며(도 6 내지 8a 참조), 물에 분산시켜 수성 현탁액을 기판 상에 증착함으로써 복합체 필름이 용이하게 제조되고, 상기 복합체 필름 역시 온도변화에 따라 친수성/소수성이 용이하게 조절될 수 있어 습윤성이 조절되는 것으로 나타났다(도 8b 참조).
- [0057] 따라서, 본 발명에 따른 기능화된 그래핀 시트(FGS)-PDMAEMA 복합체는 저비용 용액 공정의 기술을 사용하여 필름을 제조할 수 있으며, 온도변화만으로도 친수성/소수성을 용이하게 조절할 수 있어, 그래핀계 스위칭 장치 및 센서 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.
- [0058] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명할 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0059] <실시예> FGS-PDMAEMA의 제조
- [0060] 단계 1: 4-하이드록시에틸페닐 FGS(FGS-OH)의 제조
- [0061] 기능화된 그래핀 시트(FGS)를 브로디법(Brodie method)을 이용하여 제조하였다. 2,2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트(98%, DMAEMA)를 불순물을 제거하기 위하여 염기 알루미늄으로 충전된 컬럼을 통해 통과시킴으로써 정제하였다. CuBr(98%), 에틸 α -브로모이소부티레이트(EBiB, 98%), 4-아미노페닐에틸알콜(98%), 이소펜틸 나이트리트(96%), α -브로모이소부틸 브로마이드(98%) 및 트리플루오로아세트산(99%)은 알드리치(Aldrich)로부터 구입하였다. N,N,N',N''-펜타메틸디에틸렌트리아민(PMDETA)은 도쿄 화학공장(TCI)으로부터 구입하였다.
- [0062] FGS(1.00 g, 10 mmol), 4-아미노페닐에틸 알콜(13.72 g, 100 mmol), 이소펜틸 나이트리트(150 ml, 1.11 mol)을 500 mL의 삼목 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 반응 플라스크를 격막으로 봉한 다음 질소로 충전하고 60 °C에서

오일 배쓰 내에 가열한 다음 3시간 동안 환류시켰다. 이후, 반응 혼합물을 필터 페이퍼(기공 크기: 5 μ m, Advantec)를 통해 여과시키고, 아세톤(300 mL), DMF(300 mL), 및 아세톤(300 mL)으로 세척하였다. 이 과정을 불순물이 완전히 제거될 때까지 여러 번 반복하였다. 마지막으로 반응 혼합물을 디에틸 에테르(300 mL)로 세척한 다음 60 $^{\circ}$ C 진공 오븐에서 건조시켜 4-하이드록시에틸페닐 FGS(FGS-OH, 2.20 g)를 제조하였다.

[0063] 단계 2: 2-브로모-2-메틸프로파노에이트-4-메틸펜에틸 FGS(FGS-Br)의 제조

상기 단계 1에서 제조된 FGS-OH(2.20 g, 22 mmol)을 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 건조 THF(50 mL)에 분산시킨 후 30분 동안 초음파 교반을 수행하였다. 여기에 트리에틸아민(61.31 mL, 440 mmol)을 첨가하고, 아이스 배쓰에서 2시간 동안 α -브로모부티릴 브로마이드(54.38 mL, 440 mmol)를 적가하였다. 혼합물을 상온에서 48시간 동안 교반시켰다. 반응 혼합물을 필터 페이퍼(기공 크기: 5 μ m, Advantec)를 통해 여과시키고, 아세톤(300 mL), THF(300 mL), DMF(300 mL) 및 증류수(300 mL)으로 세척하였다. 이 과정을 불순물이 완전히 제거될 때까지 여러 번 반복하였다. 마지막으로 반응 혼합물을 디에틸 에테르(300 mL)로 세척한 다음 60 $^{\circ}$ C 진공 오븐에서 건조시켜 2-브로모-2-메틸프로파노에이트-3-메틸펜에틸 FGS(FGS-Br, 2.54 g)를 제조하였다.

[0065] 단계 3: FGS-PDMAEMA 복합체의 제조

깨끗하고 건조된 쉬랭크(Schlenk) 플라스크에 FGS-Br(0.10 g), DMAEMA(15.3 mL, 90 mmol), PMDETA(31.5 μ L, 0.15 mmol), 아니솔(15.3 mL), EBiB(44 μ L, 0.30 mmol)을 채워넣었다. 상기 플라스크를 5회의 프리즈-펌프-쓰우 사이클(Freeze-Pump-Thaw cycles)을 통해 산소를 제거하였다. 이후, CuBr(21.45 mg, 0.15 mmol)를 아르곤 분위기 하에서 상기 혼합물에 첨가하였으며, 상기 플라스크를 50 $^{\circ}$ C의 오일 배쓰에서 가열하였다. 예정된 시점이 지난 후, 상기 혼합물을 정기적으로 쉬랭크 플라스크에서 꺼내 모노머 변환 및 분자량을 측정하였다. 16시간 후 상기 혼합물에 공기를 노출시킴으로써 중합을 정지시켰다. 제조된 FGS-PDMAEMA를 아세톤에서 소켓 추출을 이용하여 정제하여 FGS-PDMAEMA 표면에 물리적으로 흡착될 수 있는 자유 고분자들을 제거하였다. 그 결과 생성된 FGS-PDMAEMA 복합체를 상온에서 24시간 동안 진공 하에서 건조시켰다.

[0067] <실험예 1> 수평균 분자량 및 분자량 분포도 측정

실시예에서 제조된 FGS-PDMAEMA 복합체를 반응 시간에 따라 수평균 분자량 및 분자량 분포도를 겔 투과 크로마토그래피(GPC)(Agilent technologies 1200 series)(표준: 폴리스티렌, 용출액: DMF, 온도: 30 $^{\circ}$ C, 유속: 1.00 mL/분)을 이용하여 측정하였다.

[0069] 측정 결과를 도 2 및 표 1에 나타내었다.

표 1

반응시간 (h)	수평균 분자량(Mn)	분자량 분포도(PDI=Mw/Mn)
0.5	7400	1.09
1	11700	1.08
2	17300	1.06
3	22000	1.08
4	26700	1.09
5	30700	1.10
16	59200	1.22

[0071] 도 2 및 표 1에 나타난 바와 같이, 단일 분포를 갖는 겔 투과 크로마토그래피 조각들은 중합을 통하여 고분자량 쪽으로 연속적으로 이동하였으나, 분자량 분포는 일정한 것으로 나타났다. 이는 적어도 용액 내 사슬 증가에도 자유롭게 그래프트 중합에 대한 조절이 잘 이루어지고 있음을 나타낸다.

[0072] <실험예 2> 열중량 분석

[0073] 실시예에서 제조된 FGS-PDMAEMA 복합체 내 상대적인 고분자의 조성 및 이의 열 안정성은 열중량 분석기(TGA, TA

Instrument)를 이용하여 측정하였다. 상기 열중량 분석은 질소(N₂) 분위기 하에서 10 °C/min의 속도로 가열함으로써 측정하였다.

[0074] 비교를 위하여, 순수한 FGS, 및 표면 개질된 FGS-Br에도 동일한 조건 하에서 열중량 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0075] 도 3은 (a)는 순수한 FGS, (b)는 FGS-Br, (c)는 1시간 동안 중합된 FGS-PDMAEMA, (d)는 3시간 동안 중합된 FGS-PDMAEMA, (e)는 16시간 동안 중합된 FGS-PDMAEMA의 열중량 분석도를 나타낸다.

[0076] 도 3에 나타난 바와 같이, FGS는 1000 °C까지 가열함에 따라 28%의 질량 손실을 나타내었으며, 이는 상기 FGS의 표면에 함유된 산소 함유 기능기에 기인한다.

[0077] 표면 개시제로 개질함에 따라, FGS-Br은 개시제 부분의 분해 때문에 235 °C에서 약 15%의 초기 질량 손실을 나타내었으며, 이후 약 44%의 최종 질량 손실을 나타내었다.

[0078] 또한, ATRP의 조절 특성은 열중량 곡선에서 분명하게 증명되는데, 이는 다른 중합시간이 본 발명에 따른 FGS-PDMAEMA 복합체의 중합 정도에 영향을 미침을 나타내며, 이는 상기 FGS-PDMAEMA 복합체 내의 PDMAEMA의 상대적인 조성의 차이를 나타낸다. 예를 들면, 본 발명에 따른 FGS-PDMAEMA 복합체는 1, 3, 16시간의 중합 시간에 따라 출발 물질과 비교시 각각 68.9%, 84.1%, 및 92.8%의 분해를 나타내었으며, 이는 FGS 표면 위에 그래프트된 PDMAEMA 브러시의 상대적인 조성이 24.9%, 40.1%, 및 48.8% 임을 나타낸다.

[0079] 나아가, 본 발명에 따른 FGS-PDMAEMA 복합체는 250-400 °C 범위에서 급격한 질량 감소를 나타내는데, 이는 PDMAEMA의 분해에 의한 것이며, 이후 FGS 상에 불안정한 표면 기능기의 완전한 변화에 영향을 미칠 것을 알 수 있다.

[0080] <실험예 3> XPS 분석

[0081] FGS-PDMAEMA의 표면 관능기는 XPS(Thermo Fisher, K-alpha)에 의해 특정되었다. 구체적으로, 각 기능성 그래핀 나노시트에 따른 C1s 피크의 특정 결합 에너지의 과정을 관찰하기 위하여 X-선 광전자 분광학(XPS) 분석을 수행하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0082] 도 4a에 나타난 바와 같이, FGS 상에 존재하는 부유한 표면 기능기에 관하여 제공된 C 1s 스펙트럼 정보는 sp² 혼성 그래파이트 탄소(284.4 eV), sp³ 혼성 포화탄소(285.0 eV), C-O(285.7 eV), C=O(287.7 eV), 및 카르복실기(290.5 eV)를 포함한다.

[0083] 일반적으로, XPS에서 각 피크의 상대적인 세기는 표면 개질의 정도에 따라 다양하게 변한다. 예를 들면, 도 4b에 나타난 바와 같이, 표면 개시제 기로 반응시킨 후, 새로운 피크 C-Br (285.7 eV)가 생성되는 반면, sp² 혼성 그래파이트 탄소에 대응되는 피크(284.5 eV)는 부수적으로 감소되었다. 또한, 이러한 결과는 추가적으로 원소 분석에서 FGS-Br 내의 Br의 존재가 나타남으로써 확인되었다.

[0084] 도 4c에 나타난 바와 같이, ATRP를 통한 중합 후, 공유결합으로 부착된 PDMAEMA에 의해 관찰된 C-O 및 O=C-O와 같은 피크들은 급격하게 증가하였다. 게다가, 본 발명에 따른 FGS-PDMAEMA 복합체는 비록 순수한 FGS와 비교할 때에는 낮은 수준이지만 여전히 많은 양의 sp² 혼성 그래파이트 탄소를 함유하는 것으로 나타났으며, 이는 그래핀 시트의 표면위에 PDMAEMA의 그래프팅이 그래핀 나노시트의 표면을 변형시키지 않음을 나타낸다.

[0085] <실험예 4> 표면 모폴로지 분석

[0086] 기능화된 그래핀 나노시트를 분명히 증명할 수 있는 많은 특성들을 알아보기 위하여 상기 FGS-PDMAEMA 복합체를 수용액에 분산시킨 다음, 실리콘 웨이퍼 상에 증착시켰다.

[0087] 시료의 표면 모폴리지는 주사전자현미경(SEM, FEI, NOVA NANOSEM 230) 및 에너지 필터링 투과전자현미경(TEM, Carl Zeiss-LIBRA 120)을 이용하여 측정하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0088] 도 5의 주사전자현미경 및 투과전자현미경 이미지는 분산된 그래핀 시트의 박리 정도를 나타내며, 종종 접혀있는 박막 그래핀 층의 존재를 나타낸다.

[0089] 그러나, 중합이 진행됨에 따라 기능화된 FGS-PDMAEMA 복합체는 어두운 명암을 가진 그래핀 시트의 두꺼운 판을

나타내었으며, 이는 그래핀 나노시트의 중합체 구조를 연상시킴을 알 수 있다.

[0090] <실험예 5> 온도에 따른 분산 상태 측정

[0091] 본 발명의 FGS-PDMAEMA 복합체의 온도 변화에 따른 물에서의 분산 상태 조절 효과를 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0092] 각각 다른 길이의 PDMAEMA 사슬을 갖는 6개의 FGS-PDMAEMA 복합체 시료를 물에 0.03 중량%로 물에 분산시킨 다음, 가열함에 따라 FGS-PDMAEMA 복합체의 분산 정도를 관찰하여 도 6에 나타내었다.

[0093] 도 6에 나타난 바와 같이, 가열함에 따라 PDMAEMA의 온도감응성 집합 때문에 모든 FGS-PDMAEMA 복합체의 분산성이 감소되었다. 이러한 FGS에 기능화된 PDMAEMA의 스위칭 특성은 고분자의 사슬 길이에 매우 의존하는 것으로 나타났다. 예를 들면, 고분자량의 PDMAEMA(52000 g/mol)은 가열함에 따라 상전이가 일어났으나, 저분자량의 PDMAEMA인 경우에는 명확한 스위칭 특성이 나타나지 않았으며, 이로부터 FGS의 분산 상태가 표면 그래프트된 PDMAEMA 사슬의 작은 부분에 의해서는 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

[0094] 다음으로, 본 발명에 따른 16시간 중합 후의 FGS-PDMAEMA 복합체를 중수(D₂O)에 넣은 후 온도 의존성 ¹H-NMR 측정을 통하여 가열에 따른 PDMAEMA 사슬의 집합 거동을 관찰하여 도 7에 나타내었다.

[0095] 도 7에 나타난 바와 같이, 25 °C에서 디메틸기의 특징을 나타내는 피크가 2.25 ppm에서 일어났으나, 온도를 75 °C로 증가시키에 따라 디메틸기 피크는 높은 ppm 값으로 이동할 뿐만 아니라 피크의 세기가 점차적으로 감소되었다. 이는 LCST 이상에서 물 분자와의 수소 결합의 분해에 의한 탈수 때문이다.

[0096] 본 발명에 따른 FGS-PDMAEMA 복합체의 특별한 특성은 PDMAEMA의 LCST 거동에 의하여 온도 변화에 따라 FGS의 용해도가 용이하게 변할 수 있다는 것이다.

[0097] 도 8a에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 16시간 중합 후의 FGS-PDMAEMA 복합체의 수성 현탁액은 60 °C 이상으로 가열함에 따라 유기상으로 용이하게 상전이 되었다. 다음으로 위쪽 톨루엔 상에 용해된 상기 FGS-PDMAEMA 복합체는 상온으로 냉각함에 따라 원래 상태로 상전이 되었다. 이러한 과정은 여러 번 반복되었다.

[0098] 이러한 FGS-PDMAEMA 복합체의 용해 특성에 대응하여, FGS-PDMAEMA 시트의 필름 또한 온도 조절에 따른 습윤성에 대한 동일한 조절이 가능함을 나타내었다.

[0099] 수용액에 내에 분산된 상기 FGS-PDMAEMA 시트를 실리콘 웨이퍼 위에 균일한 박막의 형태로 증착시켰으며, 이후 여기에 물을 한방울 떨어뜨린 다음 물 점적의 접촉각을 측각기로 측정하였다.

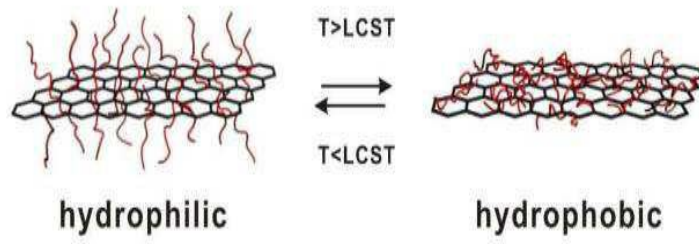
[0100] 그 결과, 도 8b에 나타난 바와 같이, 실온에서는 물 점적의 접촉각이 친수성(23.2 °)이었으나, 온도를 증가시키에 따라 상기 접촉각이 소수성(98.1 °)으로 급격하게 변화하였다.

[0101] 따라서, 본 발명의 FGS-PDMAEMA 복합체는 온도 변화에 따라 용해성 및 습윤성이 변화하므로 그래핀계 스위칭 장치 및 센서에 유용하게 사용될 수 있다.

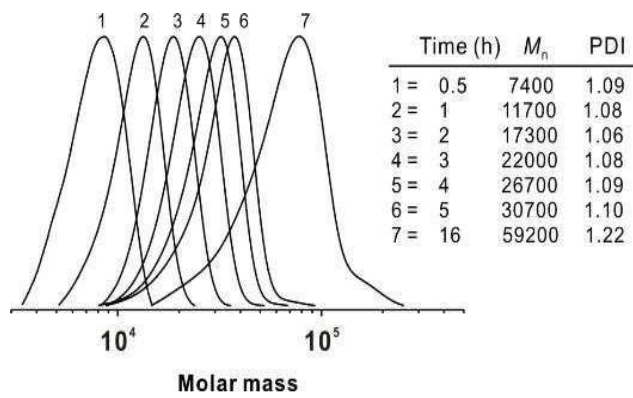
[0102] 상기한 바와 같이 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시 예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허 청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

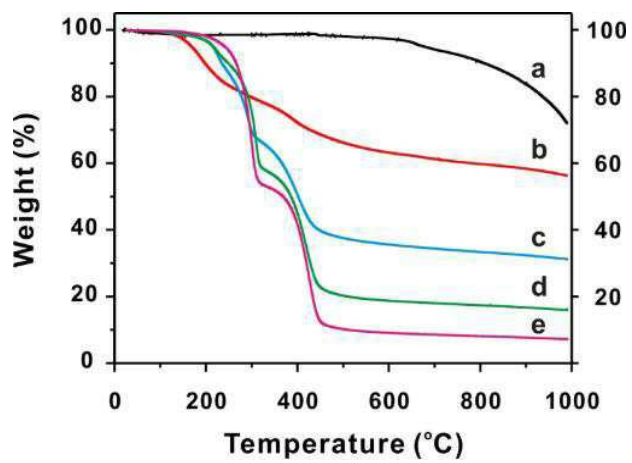
도면1



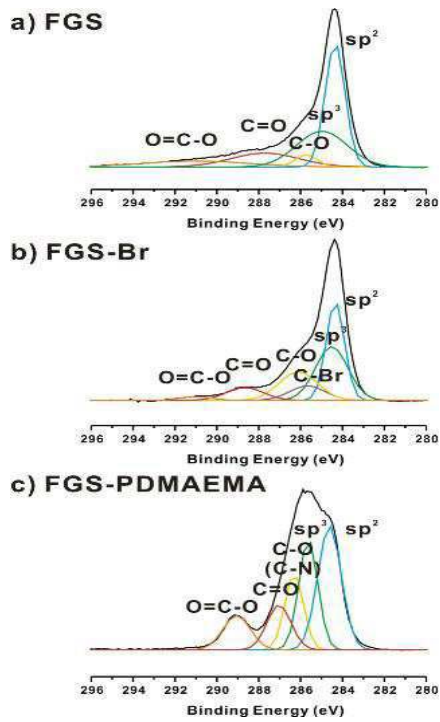
도면2



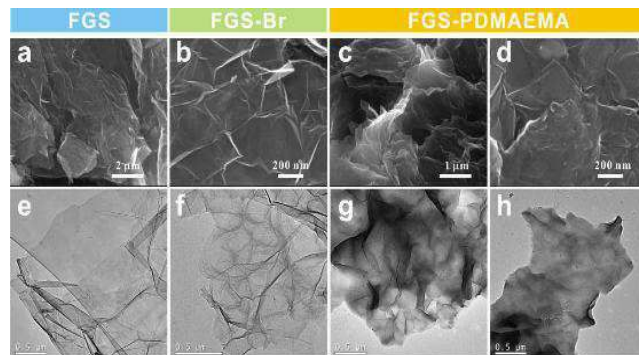
도면3



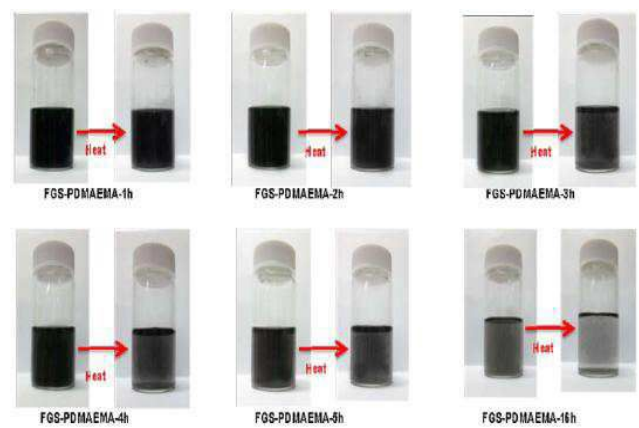
도면4



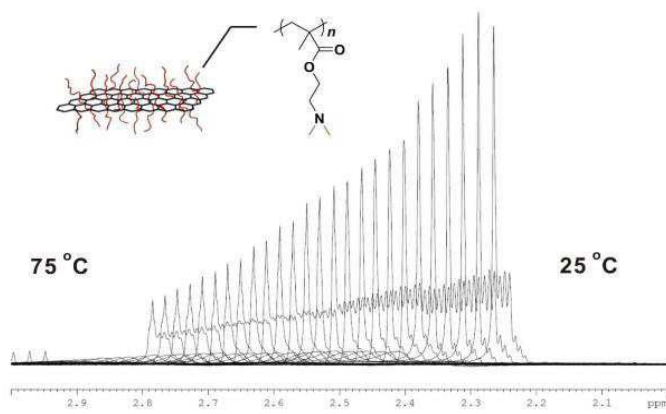
도면5



도면6



도면7



도면8

