



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0013841
(43) 공개일자 2020년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 163/00 (2006.01) C04B 41/48 (2006.01)
C09D 7/62 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 163/00 (2013.01)
C04B 41/4853 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0088944
(22) 출원일자 2018년07월31일
심사청구일자 2018년07월31일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
한양대학교 에리카산학협력단
경기도 안산시 상록구 한양대학로 55
(72) 발명자
김규용
대전광역시 서구 둔산로 201, 604동 803호(둔산동, 국화아파트)
남정수
대전광역시 서구 관저북로 80, 211동 1501호(관저동, 원앙마을2단지)
(74) 대리인
특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 7 항

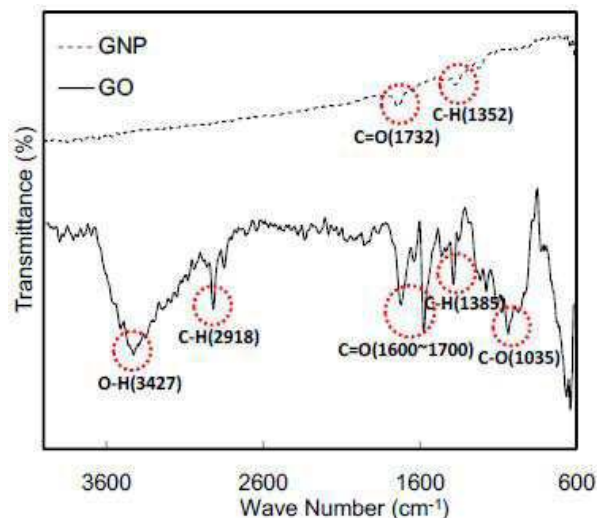
(54) 발명의 명칭 콘크리트용 에폭시 도료 및 그를 이용한 건설구조물 보수 보강제

(57) 요약

본 발명은 콘크리트용 에폭시 도료 및 그를 이용한 건설구조물 보수 보강제에 관한 것이다.

본 발명은 에폭시 기재수지에 산화 그래핀 나노플레이트릿(Oxidized Graphene nanoplatelet, GO)을 강화제로 혼합한 콘크리트용 에폭시 도료로서, 그래핀 나노플레이트릿(GNP)으로부터 산 처리되어, GO 표면에 생성된 하이드록시기, 에폭시기, 카르복실기 결합으로 인해, 상기 GO가 혼합된 에폭시 도료는 증류수나 알코올에 분산안정성이 우수하고 에폭시 매트릭스와의 결합력이 향상되어, 인장강도, 연신율, 인장 응력-변형 특성이 우수하고, 특히 GO의 혼입량을 최적화하여 에폭시 수지의 취성으로 인한 파괴거동과 그래핀의 응집현상을 최소화할 수 있다. 따라서, 본 발명의 콘크리트용 에폭시 도료는 콘크리트 크랙보수에 액상처리로 취급이 용이하며 보수효과가 우수한 건설구조물 보수 보강제로서 유용하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 7/62 (2018.01)

(72) 발명자

최경철

충청북도 보은군 보은읍 장신2길 21

윤민호

대전광역시 유성구 봉명서로 61-7, 301호 (봉명동)

이상규

충청북도 제천시 원뜰로 14, 101동 1302호 (천남동, 코아루아파트)

황의철

대전광역시 동구 성남로 15, 112동 1204호 (성남동, 스마트뷰아파트)

손민재

경기도 용인시 기흥구 흥덕3로 20, 1208동 1803호 (영덕동, 흥덕마을신동아파밀리에아파트)

김경태

대전광역시 유성구 문화원로19번길 36, 405호 (장대동)

백재욱

경기도 부천시 상동로 25, 2712동 1604호 (상동, 백송마을 GS,SK아파트)

조성광

서울특별시 구로구 구일로2길 60, 206동 2101호 (구로동, 구일우성아파트)

이한승

경기도 안산시 상록구 감골로 83, 601동 1501호(사동, 신우아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016005891

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 (재)한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업/ 선도연구센터지원사업/ 이공분야(ERC)

연구과제명 건설구조물 내구성 혁신 연구센터

기 여 율 1/1

주관기관 한양대학교(ERICA) 산학협력단

연구기간 2015.08.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

에폭시 기재수지에 산화 그래핀 나노플레이트릿(Oxidized Graphene nanoplatelet, GO)이 혼입된 콘크리트용 에폭시 도료.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산화 그래핀 나노플레이트릿(GO)이 0.1 내지 1.0중량% 혼입된 것을 특징으로 하는 콘크리트용 에폭시 도료.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 산화 그래핀 나노플레이트릿(GO)이 그래핀 나노플레이트릿(GNP)으로부터 산 처리된 산화물인 것을 특징으로 하는 콘크리트용 에폭시 도료.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 산 처리가 질산 또는 황산에서 선택된 어느 하나에 의해 처리된 것을 특징으로 하는 콘크리트용 에폭시 도료.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 GO가 혼입된 에폭시 도료가 증류수 또는 C₁ 내지 C₄의 알코올 중에서 선택된 어느 하나의 수성용매에 분산된 액상인 것을 특징으로 하는 콘크리트용 에폭시 도료.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 GO가 혼입된 에폭시 기재수지에 아민계 경화제가 하기 식 (1)에 의해 산출된 비율로 함유된 것을 특징으로 하는 콘크리트용 에폭시 도료:

$$\text{Curing agent (g)} = \frac{\text{AHEW(g/eq)} \times \text{epoxy resin (g)}}{\text{EEW(g/eq)}} \quad \text{--- (1)}$$

상기에서, AHEW는 아민수소당량(Amine hydrogen equivalent weight)이고, EEW는 에폭시당량(Epoxy equivalent weight)이다.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 콘크리트용 에폭시 도료로 이루어지되, 콘크리트 크랙보수에 유용한 건설구조물 보수 보강재.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 콘크리트용 에폭시 도료 및 그를 이용한 건설구조물 보수 보강재에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 에폭시 기재수지에 그래핀 나노플레이트릿(Graphene nanoplatelet, GNP)으로부터 산 처리된, 산화 그래핀 나노플레이트릿(Oxidized Graphene nanoplatelet, GO)을 강화제로 혼입한 것으로, GO 표면에 생성된 하이드록시기, 에폭시기, 카르복실기 결합으로 인해, 상기 GO가 혼입된 에폭시 도료는 증류수나 알코올에 분산안정성이 우수하고 에폭시 매트릭스와의 결합력이 향상되어, 인장강도, 연신율, 인장 응력-변형 특성이 우수하고 특히 GO의 혼입량을 최적화하여 에폭시 수지의 취성으로 인한 파괴거동과 그래핀의 응집현상을 최소화한, 콘크리트용 에폭시 도료 및 그를 이용한 건설구조물 보수 보강재에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 콘크리트는 반영구적인 재료로 알려져 있지만 다양한 환경조건에 의한 열화요인에 따라 최초 설계된 수준에 비하여 내구수명이 단축될 수 있다. 특히, 이산화탄소, 염화물 이온 등과 같은 열화인자는 콘크리트 내부에 침투하여 콘크리트를 중성화시키거나 철근을 부식시키는 등 콘크리트의 내구성을 저하시키는 가장 큰 요인으로 볼 수 있다.
- [0003] 이러한 열화요인에 의해 콘크리트의 내구성이 저하되면 보수 및 보강이 필요하게 되고, 보수 및 보강을 실시하더라도 초기수준 또는 그 이상으로 성능을 개선하는 데에는 막대한 비용과 시간이 소요된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 고분자 수지 도료를 콘크리트에 도포하여 콘크리트의 내구성을 향상시키는 연구가 진행되어 왔다.
- [0004] 그러나 고분자 수지 도료만으로는 콘크리트의 내구성을 향상시키는데 한계가 있기 때문에 고분자 수지에 다양한 나노소재를 첨가하여 콘크리트의 표면에 도포하는 방법을 활용하여 내구성을 향상시키는 연구가 일부 진행되었다.
- [0005] 에폭시는 일반적인 콘크리트용 도료로서 경화제와 반응하여 3차원적 망상구조를 이루며 경화하고, 우수한 접착력, 내화학성을 가지고 있다. 또한, 가공성이 우수하여, 도료, 코팅, 접착제, 난연제 등 다양한 분야에서 광범위하게 사용되고 있다.
- [0006] 그러나 경화된 에폭시는 취성적인 성질을 가지고 있기 때문에 충격에 의해 파괴되기 쉽고, 낮은 내마모성 및 인성을 가지는 단점이 있다. 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위해 다양한 나노소재를 강화제로 첨가함으로써 에폭시 도료의 특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다.
- [0007] 한편, 다양한 나노소재 중에서도 그래핀은 흑연을 한층 박리시킨 탄소계 나노소재로서, 다른 나노소재에 비해 넓은 표면적을 가지며 기계적 강도, 열적, 전기적 특성이 매우 우수한 특징이 있기 때문에 전자산업분야, 에너지 산업분야 등에 활용되고 있다[특허문헌 1 및 2].
- [0008] 따라서 이러한 그래핀을 에폭시에 첨가하였을 경우 에폭시 도료의 역학적 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있을 것으로 기대되고 있다[비특허문헌 1 및 2].
- [0009] 그러나 그래핀은 발데르발스 힘에 의해 서로 응집하려는 성질이 있기 때문에 에폭시 내에서 분산의 어려움이 있다. 이러한 이유로 에폭시와 그래핀 간의 계면 접착력이 저하되고, 그래핀이 응집되어 역학적 특성이 저하되는 특징이 있다.
- [0010] 한편, 미래창조과학부와 산업통상자원부는 2015년에 공동으로 그래핀의 제조공정을 단순화, 제조단가를 낮추기 위한 기술 개발 계획 및 그래핀 응용기술 개발 계획을 발표하였다.
- [0011] 그러나, 전자산업이나 에너지 산업분야에서 사용되는 싱글레이어 그래핀은 아직까지 제조과정이 복잡하고 고가이며, 대량생산이 어렵기 때문에 건설 산업에 적용하기에는 적합하지 않은 문제점이 있다.
- [0012] 이에, 본 발명자들은 종래 문제점을 개선하고자 노력한 결과, 싱글레이어 그래핀에 비해 제조 단가가 낮고 대량생산이 가능한 멀티레이어 구조의 그래핀 나노플레이트릿(GNP)로부터 산 처리에 의해 산화 그래핀 나노플레이트릿(GO)을 합성하고, 상기 GO가 혼입된 에폭시 도료가 증류수나 알코올에서의 분산안정성과, 고분자 매트릭스와 의 계면 접착력을 향상시켜, 인장강도, 연신율, 인장 응력-변형 특성 등의 우수한 역학적 특성을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 제2017-523117호 (2017.8.17. 공개)
(특허문헌 0002) 일본 공개특허 제2017-504548호 (2017.2.9. 공개)

비특허문헌

- [0014] (비특허문헌 0001) Characterizing thermal and mechanical properties of graphene/epoxy nanocomposites.

Composites Part B: Engineering. 2014 Jan; 56: 691-697.

(비특허문헌 0002) Mechanical and Anticorrosive Properties of Graphene/Epoxy Resin Composites Coating Prepared by in-Situ Method, Int. J. Mol. Sci. 2015, 16, 2239-2251.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명의 목적은 에폭시 기재수지에 산화 그래핀 나노플레이트릿(GO)을 혼입한 콘크리트용 에폭시 도료를 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 다른 목적은 상기 콘크리트용 에폭시 도료를 이용한 건설구조물 보수 보강재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 에폭시 기재수지에 산화 그래핀 나노플레이트릿(GO)이 강화제로 혼입된 콘크리트용 에폭시 도료를 제공한다.
- [0018] 상기에서 산화 그래핀 나노플레이트릿(GO)은 0.1 내지 1.0중량% 혼입되는 것이 바람직하고, 상기 산화 그래핀 나노플레이트릿(GO)은 그래핀 나노플레이트릿(GNP)으로부터 산 처리된 산화물로서, 상기 산 처리에 의해 GO 표면에 하이드록시기, 에폭시기, 카르복실기의 관능기가 형성된 것이다.
- [0019] 이때, 상기 산 처리는 질산 또는 황산에서 선택된 어느 하나로 수행된다.
- [0020] 이상의 GO가 혼입된 에폭시 도료는 증류수 또는 C₁ 내지 C₄의 알코올 중에서 선택된 어느 하나의 수성용매에 분산안정성이 확보된 액상으로 제공될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 콘크리트용 에폭시 도료에는 상기 GO가 혼입된 에폭시 기재수지에 아민계 경화제가 하기 식 (1)에 의해 산출된 비율로 함유되어 경화되는 것이다.

$$\text{Curing agent (g)} = \frac{\text{AHEW(g/eq)} \times \text{epoxy resin (g)}}{\text{EEW(g/eq)}} \quad \text{--- (1)}$$

- [0022]
- [0023] 상기에서, AHEW는 아민수소당량(Amine hydrogen equivalent weight)이고, EEW는 에폭시당량(Epoxy equivalent weight)이다.
- [0024] 이상의 콘크리트용 에폭시 도료는 수성용매에 분산안정성뿐만 아니라, 우수한 인장강도, 연신율을 보이고 응력-변형 특성 평가결과, 연성적인 파괴거동을 확인함으로써, 본 발명의 콘크리트용 에폭시 도료는 콘크리트 크랙보수에 액상처리로 취급이 용이하며 보수효과가 우수한 건설구조물 보수 보강재로서 유용하다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명은 에폭시 기재수지에 그래핀 나노플레이트릿(GNP)으로부터 산 처리된, 산화 그래핀 나노플레이트릿(GO)을 강화제로 혼입함으로써, GNP가 혼입된 에폭시 도료대비, 수성용매에서 분산안정성이 우수할 뿐 아니라, 인장강도, 연신율 및 응력-변형 특성 등의 물성이 향상된 콘크리트용 에폭시 도료를 제공할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 콘크리트용 에폭시 도료는 콘크리트 크랙보수에 액상처리로 취급이 용이하며 보수효과가 우수한 건설구조물 보수 보강재로서 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 에폭시 도료의 FT-IR 분석결과이고,
- 도 2는 본 발명의 에폭시 도료의 용매별 분산성 관찰 결과이고,
- 도 3은 본 발명의 에폭시 도료의 인장강도 실험결과이고,
- 도 4는 본 발명의 에폭시 도료의 연신율 실험결과이고,

도 5는 본 발명의 에폭시 도료의 인장 응력-변형 곡선이고,

도 6은 본 발명의 에폭시 도료의 파단면에 대한 주사전자현미경 관찰 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세히 설명하고자 한다.

본 발명은 에폭시 기재수지에 산화 그래핀 나노플레이트릿(GO)이 강화제로 혼입된 콘크리트용 에폭시 도료를 제공한다.

보다 구체적으로 본 발명의 콘크리트용 에폭시 도료는 에폭시 수지 내 산화 그래핀 나노플레이트릿(GO)을 균일하게 물리적 분산한 후, 경화제의 투입에 의한 경화반응으로 완성된다. 이때, 경화반응에서 생성되는 그물망형 결합구조 사이에 GO가 충전되어야 하는데, 아민 경화제의 경우, GO 표면에 존재하는 에폭시기와 반응하여 GO를 안정적으로 에폭시 도료에 포함하도록 함으로써, 기계적 강도와 연신율을 향상시킬 수 있다.

본 발명의 콘크리트용 에폭시 도료에는 상기 GO가 혼입된 에폭시 기재수지에 아민계 경화제가 하기 식 (1)에 의해 산출된 비율로 함유되어 경화되는 것이다.

$$\text{Curing agent (g)} = \frac{\text{AHEW(g/eq)} \times \text{epoxy resin (g)}}{\text{EEW(g/eq)}} \quad \text{--- (1)}$$

상기에서, AHEW는 아민수소당량(Amine hydrogen equivalent weight)이고, EEW는 에폭시당량(Epoxy equivalent weight)이다.

이때, 아민계 경화제는 25℃에서 점도 500 내지 1,000cps이고, 아민 수소당량은 95 내지 115g/eq를 충족한다면 채용할 수 있다.

또한, 에폭시 기재수지는 25℃에서 점도 2,000 내지 6,000cps이고, 에폭시 당량은 160 내지 180g/eq 를 충족하는 수지에서 선택하여 사용할 수 있다.

또한, 본 발명의 콘크리트용 에폭시 도료에는 강화제로서 산화 그래핀 나노플레이트릿(GO)이 0.1 내지 1.0중량% 혼입되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.5중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.3중량% 혼입될 때, 도료의 인장강도, 연신율 및 응력-변형 특성을 포함하는 역학적 특성을 최적화할 수 있다.

상기 산화 그래핀 나노플레이트릿(GO)은 그래핀 나노플레이트릿(GNP)으로부터 산 처리에 의해 표면개질된 산화물로서, 본 발명의 실시예에서는 질산을 이용하여 간단하게 GNP를 산 처리한 결과 강한 하이드록시, 에폭시기, 카르복실기 피크가 발견되어 상기 산 처리를 통해 친수성 관능기 생성을 확인할 수 있다.

다만, 산 처리시, 산의 농도에 따라, 그래핀 나노플레이트릿이 산 성분을 내포하는 현상이 발생할 수 있는데, 그 일례로 진한 황산 등과 같은 진한 산 용액으로 산 처리할 경우, 그래핀 나노플레이트릿의 멀티레이어의 내부 겹 사이로 산 성분이 인터칼레이션(intercalation)됨으로써, 산 처리 후 내부에 존재하는 산 성분이 상대적으로 에폭시 매트릭스와의 결합력을 저하시킬 수 있으므로 고농도의 산 용액을 사용하는 것은 바람직하지 않다.

도 1은 본 발명의 에폭시 도료의 FT-IR 분석결과로서, 질산으로 산 처리된 GO 표면에 하이드록시기 (-OH) 결합의 생성을 확인하고, 1600-1700cm⁻¹ (C=O 결합)과 1035cm⁻¹ (C-O 결합) 피크 확인에 따라, GO 표면에는 주로 에폭시기와 하이드록시기가 존재하고, 가장자리에는 카르복실기가 존재하는 것을 확인할 수 있다.

따라서, 본 발명의 GO가 혼입된 에폭시 도료는 GO 표면에 생성된 하이드록시기, 에폭시기 및 카르복실기의 관능기로 인하여, 증류수 또는 C₁ 내지 C₄의 알코올 중에서 선택된 어느 하나의 수성용매에 분산안정성이 확보된 액상으로 제공될 수 있다.

도 2는 본 발명의 에폭시 도료의 용매별 분산성 관찰 결과로서, (a) 증류수 및 (b) 에탄올에 분산된 GNP로서, GNP는 증류수에서 분산되지 않고 일부가 증류수 표면에 떠오르거나 침전되는 현상을 보이고, 에탄올에서는 초기에 분산이 되는 것처럼 보였으나, 시간이 지날수록 침전되는 현상을 보인 반면, GO의 경우 (c) 증류수 및 (d) 에탄올의 경우 안정적인 분산효과를 육안으로 관찰할 수 있으며, 특히 증류수에서 분산성이 가장 안정적인 것을 확인할 수 있다.

본 발명의 GO가 혼입된 에폭시 도료는 GNP 대비 하이드록시기, 에폭시기, 카르복실기 생성으로 에폭시 매트릭스

와의 결합력이 향상되므로, 도료의 역학적 특성을 충족시킬 수 있다.

[0043] **도 3**은 본 발명의 에폭시 도료의 인장강도 실험결과로서, 강화제로서 GO가 혼입된 경우 혼입량 0.1 내지 1.0중량% 모든 경우에 인장강도가 향상된 결과를 확인할 수 있다.

[0044] **도 4**는 본 발명의 에폭시 도료의 연신을 실험결과로서, 강화제로서 GNP 혼입한 도료 대비, GO가 혼입된 에폭시 도료의 경우 높은 연신율을 확인할 수 있다.

[0045] 또한, **도 5**는 본 발명의 에폭시 도료의 인장 응력-변형 곡선으로서, 도 4의 결과와 일치되며, GO가 혼입된 에폭시 도료에서 GO의 혼입량이 0.3중량% 함유된 경우, 연성적인 파괴거동을 확인할 수 있다.

[0046] 따라서 본 발명의 강화제가 GO가 혼입된 에폭시 도료는 에폭시 수지의 취성으로 인한 파괴거동을 보완할 수 있다.

[0047] **도 6**은 본 발명의 에폭시 도료의 파단면에 대한 주사전자현미경 관찰 결과를 나타낸 것으로서, 강화제로서 GO 또는 GNP의 종류에 관계없이 혼입물이 증가할수록 파단면이 거칠어지는 특징을 보이고, 특히 각 강화제의 함량이 0.5 중량% 및 1.0중량%일 때, 응집현상을 확인할 수 있다.

[0048] 그러나 GO가 혼입된 에폭시 도료의 경우, 상대적으로 GO의 응집현상이 적게 확인됨으로써, 이를 통해 GNP의 산 처리는 표면에 관능기를 생성함으로써, 분산에 효과적이며 그에 따라 GO 혼입량의 최적화에 따라, 그래핀의 응집현상을 최소화할 수 있다.

[0049] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 콘크리트용 에폭시 도료는 수성용매에 분산안정성뿐만 아니라, 인장강도, 연신율 및 응력-변형 특성의 역학적 특성이 우수하고, 연성적인 파괴거동을 확인함으로써, 콘크리트 크랙보수에 액상처리로 취급이 용이하며 보수효과가 우수한 건설구조물 보수 보강재로서 유용하게 활용될 것이다.

[0051] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다.

[0052] 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0053] <실시예 1>

[0054] 단계 1: GO 합성

[0055] 멀티레이어 구조의 GNP(xGNP-M-5, XG science Corp., USA)는 두께 6~8nm이고, 너비 5~25 μ m이며, 표면적 120~150m²/g인 것을 사용하였다.

[0056] 상기 GNP 1g을 60% 질산용액 200ml에 혼입하고 상기 혼합용액을 80℃ 조건에서 300rpm으로 4시간 동안 교반한 후, 증류수로 수 차례 여과하여 질산을 제거하고 이를 건조시켜 분말형태로 제조하였다.

[0057] 단계 2: 에폭시 도료 제조

[0058] 상기 단계1에서 합성된 GO 1g을 에폭시 수지 및 에탄올을 혼합하여 150 rpm 속도로, 80℃에서 60 분 동안 교반하여 현탁액(suspension)을 제조하였다. 이때, 에폭시 수지는 DGEBF(diglycidyl ether of bisphenol F) 타입의 에폭시 수지(YDF-170, Kukdo Chem., Korea)를 사용하였으며, 점도는 25℃에서 2,000~5,000cps이고, 당량은 160~180g/eq이었다.

[0059] 상기 현탁액에, 경화제를 투입하여, 15 분 동안 100rpm 속도로 교반하였다. 상기 경화제(G-A0533, Kukdo Chem., Korea)의 점도는 25℃에서 500~1,000cps이고, 아민 수소당량이 95~115g/eq인 것을 사용하였다.

[0060] 이때, GO를 혼입한 에폭시 수지와 경화제는 100:61 중량비율로 혼합하였으며, 상기 GO 혼입한 에폭시 수지와 경화제의 비율은 다음 식 (1)에 의해 산출하였다.

$$\text{Curing agent (g)} = \frac{\text{AHEW(g/eq)} \times \text{epoxy resin (g)}}{\text{EEW(g/eq)}} \quad \text{--- (1)}$$

[0061]

[0062] 상기에서, AHEW는 아민수소당량(Amine hydrogen equivalent weight)이고, EEW는 에폭시당량(Epoxyde

equivalent weight)이다.

이후, 교반과정에서 생긴 기포를 제거하기 위해 15분간 진공 데시케이터에서 탈포과정을 거쳐 0.1 GO/Epoxy 도료를 제조하였다.

<실시예 2~4>

상기 실시예 1의 단계 2에서 합성된 GO의 투입량을 에폭시 수지에 대하여, 0.3중량%, 0.5중량% 및 1.0중량%로 달리한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

<비교예 1~4>

상기 실시예 1의 단계 1에서 출발물질인 GNP를 사용하고, 그 함량을 0.1중량%, 0.3중량%, 0.5중량% 및 1.0중량%로 함유하여 에폭시 도료를 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

<비교예 5>

에폭시 도료 조성물에 있어서, 강화제 성분인 GO 또는 GNP없이 제조된 에폭시 도료를 준비하였다.

【표 1】

구분		기재 수지		경화제		강화제		
		에폭시수지		아민경화제		GO	GNP	
		g	중량%	g	중량%	g	g	중량%
실시예1	0.1GO/Epoxy	99.900	62.0	60.939	37.9	0.161		0.1
실시예2	0.3GO/Epoxy	99.700	61.9	60.817	37.8	0.483		0.3
실시예3	0.5GO/Epoxy	99.500	61.8	60.695	37.7	0.805		0.5
실시예4	1.0GO/Epoxy	99.000	61.5	60.393	37.5	0.161		1.0
비교예1	0.1GNP/Epoxy	99.900	62.0	60.939	37.9		0.161	0.1
비교예2	0.3GNP/Epoxy	99.700	61.9	60.817	37.8		0.483	0.3
비교예3	0.5GNP/Epoxy	99.500	61.8	60.695	37.7		0.805	0.5
비교예4	1.0GNP/Epoxy	99.000	61.5	60.393	37.5		0.161	1.0
비교예5	Neat Epoxy	100		61			-	-
에폭시수지: DGEBF(diglycidyl ether of bisphenol F) 타입의 에폭시 수지(YDF-170) 아민경화제: G-A0533								

<실험예 1> FT-IR 분석

상기 실시예 1~4의 에폭시 도료 조성물에서 강화제로 혼입된 GO 또는 비교예 1~4에서 강화제로 혼입된 GNP에 대하여, 푸리에변환적외선분광법(Fourier transform infrared spectroscopy; 이하 FT-IR)을 이용하여 각 화학조성을 분석하였다.

도 1에 도시된 바와 같이, GNP의 FT-IR 분석결과, 1352cm^{-1} 와 1732cm^{-1} 피크를 통해, 각각 C-H 결합 및 C=O 결합을 확인함으로써, GNP 표면에는 미량이나마 카르복실기(COOH)가 존재를 확인하였다.

반면에, GO는 GNP를 질산으로 산화시켜 합성된 것으로서, 3427cm^{-1} 에서 피크(O-H 결합)가 관찰됨으로써, GO 표면에 하이드록시기(-OH) 결합의 생성을 확인하였다.

또한, $1600\text{--}1700\text{cm}^{-1}$ (C=O 결합)과 1035cm^{-1} (C-O 결합) 피크가 강하게 나타남으로써, GO 표면에는 주로 에폭시기와 하이드록시기가 존재하고, 가장자리에는 카르복실기가 존재하는 것으로 판단할 수 있다. 이러한 결과는 선행

문헌[Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2014, Sep;64: 79-89]에서도 확인할 수 있다.

[0076] 따라서, GO에 에폭시기, 하이드록시기, 카르복실기의 관능기를 확인함에 따라, GO가 에폭시 도료 내에서 균일한 분산성을 유지하고, 에폭시 매트릭스와 화학적 결합을 유도해 역학적 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

[0077] <실험예 2> 분산성 평가

[0078] 에폭시 도료 조성물에서 강화제로 사용된 GO 및 GNP 각각에 대하여, 증류수와 에탄올에 혼입하여 육안으로 분산성을 관찰하였다.

[0079] 도 2에 도시된 바와 같이, (a)는 증류수에 함유된 GNP이고, (b)는 에탄올에 함유된 GNP로서, GNP는 증류수에서 분산되지 않고 일부가 증류수 표면에 떠오르거나 침전되는 현상을 보였고, 에탄올에서는 초기에 분산이 되는 것처럼 보였으나, 시간이 지날수록 침전되는 현상을 보였다. 이는 FT-IR 분석 결과에서 GNP 표면에 친수성인 하이드록시기, 카르복실기 등의 기능기가 충분하지 않아 증류수와 에탄올에서 분산성이 좋지 않은 결과로 뒷받침한다.

[0080] 반면에, 도 2에서 (c) 증류수에 함유된 GO이고, (d) 에탄올에 함유된 GO로서, FT-IR 분석 결과에서 확인된 바와 같이, GO 표면에 하이드록시기, 카르복실기, 에폭시기의 관능기가 존재하므로, 강한 극성용인 증류수와 에탄올 모두에서 안정적인 분산성을 보였으며, 특히 증류수에서 분산성이 가장 안정적인 것으로 확인되었다.

[0081] <실험예 3> 인장강도 측정

[0082] 에폭시 도료 조성물 중 강화제로서 GO를 0.1중량%, 0.3중량%, 0.5중량% 및 1.0중량%를 함유한 실시예 1~4의 에폭시 도료와, GNP를 0.1중량%, 0.3중량%, 0.5중량% 및 1.0중량%를 함유한 비교예 1~4에서 제조된 에폭시 도료 및 비교예 5의 에폭시 도료에 대하여, 직접인장시험(direct tensile test) 장치를 이용하여 ASTM D638 시험방법에 준하여 하중재하속도 5mm/min. 조건에서 최소 3회 이상 반복실험을 실시하였다. 이때, 인장강도 시험체는 ASTM D638에 따라 도그-본 형태로 제작하였으며, 온도 $23 \pm 2^\circ\text{C}$, 상대습도 $50 \pm 5\%$ 조건에서 7일간 양생한 후 인장강도를 평가하였다.

[0083] 도 3에서 확인된 바와 같이, 강화제 GO 또는 GNP의 종류에 관계없이 모든 시험체에서 강화제를 혼입하지 않은 비교예 5의 에폭시 도료보다 6.8 내지 26.3% 향상된 인장강도 값을 보였다.

[0084] 바람직하게는 강화제 GO를 혼입한 에폭시 도료가 GNP를 혼입한 도료에 비해 높은 인장강도 값을 나타내었다. 이러한 결과는 GO 표면에 존재하는 하이드록시기, 에폭시기, 카르복실기로 인해 GO를 혼입한 에폭시 도료 내에서 GO의 분산과 에폭시 매트릭스와의 결합력 향상에 기인한 것으로 판단된다. 한편, 강화제 GO 또는 GNP를 혼입한 에폭시 도료 모두 그 함량이 0.3중량%까지는 인장 강도 값이 증가하나 초과함량에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 특히, GO의 혼입량이 0.3중량%일 때 기존의 에폭시 도료 대비 최대 26.3% 향상되었다.

[0085] <실험예 4> 연신율 측정

[0086] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~5에서 제조된 에폭시 도료에 대하여, 강화제 혼입량별 연신율을 측정하였다.

[0087] 도 4에서 확인된 바와 같이, 강화제 GO를 혼입한 실시예 1~4의 에폭시 도료가 GNP 혼입한 비교예 1~4의 도료보다 모든 혼입률에서 높은 연신율을 보였다.

[0088] 특히, 강화제 GO의 혼입량이 0.3중량% 함유될 때, 가장 높은 연신율을 나타내었으며, 이러한 결과는 관능기의 도입으로 인한 에폭시 도료의 매트릭스와 GO의 결합력 향상으로 판단되며, 이로부터 취성적인 파괴특성을 가지는 에폭시 도료의 단점을 보완할 수 있다. 또한, GO의 혼입량이 0.5중량%, 1.0중량%에서는 연신율이 감소하는 경향을 나타내었는데, 에폭시 도료 내부에 GO의 혼입량이 많아지면서 경화 중 GO가 응집한 부분에서 파단이 일어났기 때문으로 판단된다.

[0089] 반면에, GNP를 혼입한 비교예 1~4의 도료의 경우는 비교예 5의 도료보다 낮은 연신율을 보였으며, GNP의 혼입률이 증가할수록 연신율은 감소하였다. 이러한 결과는 GNP 표면에 존재하는 기능기가 충분하지 않아 에폭시 도료와 결합력이 약해졌기 때문으로 판단된다.

[0090] <실험예 5> 인장 응력-변형 특성평가

[0091] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~5에서 제조된 에폭시 도료에 대하여, 강화제 혼입량별 인장 응력-변형 특성을

평가하였다.

[0092] 도 5에 도시된 바와 같이, GNP를 혼입한 비교예 1~4의 에폭시 도료는 비교예 5의 도료 대비, GNP의 혼입률이 증가할수록 변형률이 감소하여 취성적인 파괴거동을 보였다.

[0093] 반면에, GO를 혼입한 실시예 1~4의 에폭시 도료는 비교예 5의 도료 대비, GO의 혼입률이 0.3중량% 함유된 경우, 연성적인 파괴거동을 보였다. 다만, 초과함량인 0.5중량%, 1.0중량% 혼입률에서는 GNP를 혼입한 도료와 마찬가지로 변형 능력이 저하하는 경향을 나타내었다.

[0094] <실험예 6> 판단면 관찰 평가

[0095] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~5에서 제조된 에폭시 도료에 대하여, 분산성 차이를 확인하기 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; 이하 SEM)을 이용하여 판단면을 관찰하였다.

[0096] 도 6에서 확인된 바와 같이, 비교예 5의 도료 대비, 강화제로서 GO 또는 GNP의 종류에 관계없이 혼입률이 증가할수록 판단면이 거칠어지는 특징을 관찰하였다

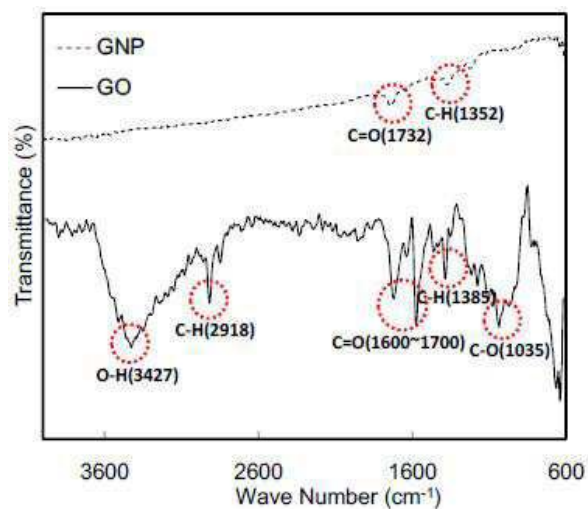
[0097] 또한, GO 또는 GNP의 0.5중량% 및 1.0중량%의 혼입률에서는 0.1중량% 및 0.3중량% 혼입률에 비해 판단면 표면에서 GO 또는 GNP가 분산되지 않고 응집되는 결과를 확인하였다.

[0098] 그러나, 이러한 응집현상은 GO를 함유한 에폭시 도료에서 적은 것을 관찰되었다. 이러한 결과는 FT-IR 분석결과와 증류수와 에탄올에서의 분산안정성 시험결과에 기반한 결과로서, GO 표면에 존재하는 관능기로 인해 GO를 함유한 에폭시 도료 내에서 분산이 용이한 결과에 해집에 따라 달성되는 것이다.

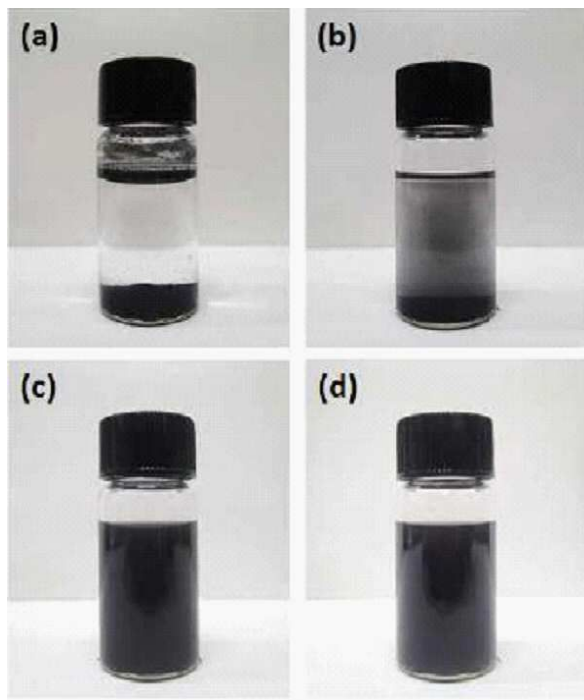
[0099] 이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

도면

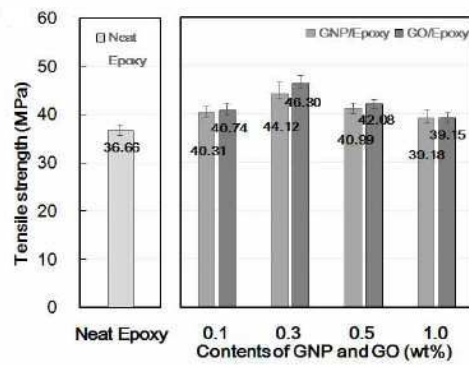
도면1



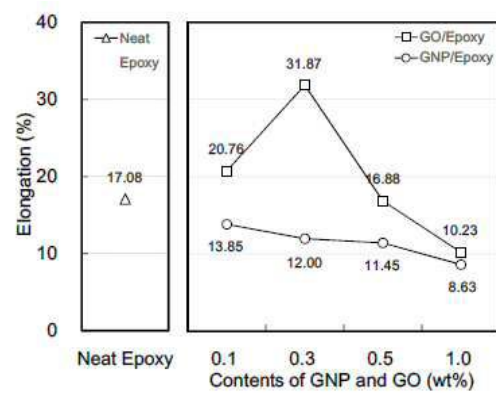
도면2



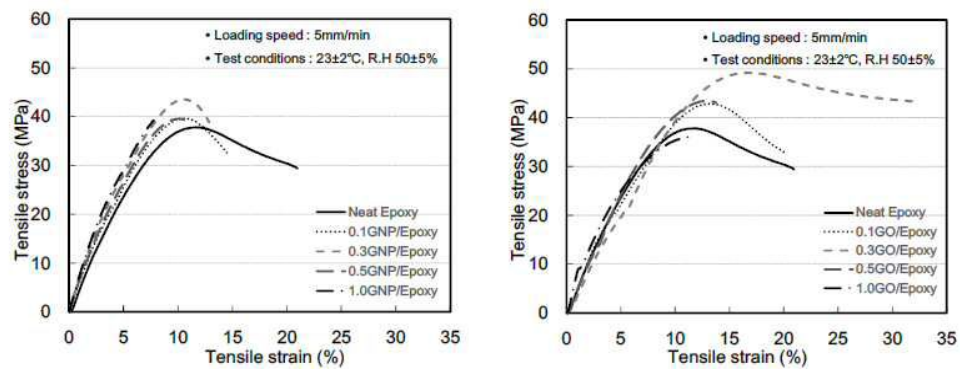
도면3



도면4



도면5



도면6

