(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0063490
(43) 공개일자 2016년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0166520
(22) 출원일자 2014년11월26일
심사청구일자 2014년11월26일

(71) 출원인
주식회사 상보
경기도 김포시 통진읍 서암 617-4
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
심유경
경기도 의정부시 평화로202번길 20, 110동 903호 (호원동, 신일유토빌플러스아파트)
정재은
서울특별시 송파구 석촌호수로 230, 1402호 (석촌동, 미켈란 호수家)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

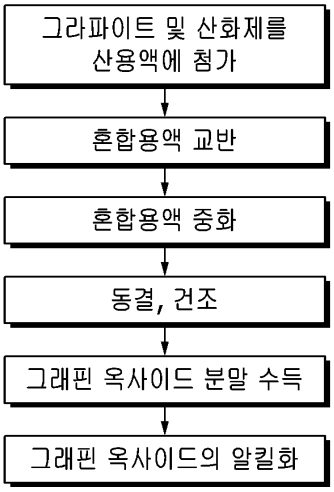
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **기능화된 그래핀 옥사이드 제조방법, 그에 따른 기능화된 그래핀 옥사이드, 이를 이용한 고분자 필름 제조방법 및 그에 따른 고분자 필름**

(57) 요 약

그라파이트 및 산화제를 산 용액에 첨가 후, 혼합용액을 교반하는 단계, 상기 혼합용액을 중화시키는 단계 및 상기 중화된 혼합용액을 동결 건조시키는 단계를 포함하는 그래핀 옥사이드 분말을 제조하는 단계; 및 상기 그래핀 옥사이드 분말을 알킬화시키는 단계;를 포함하는 알킬화된 그래핀 옥사이드 제조방법, 상기 알킬화된 그래핀 옥사이드 제조방법에 따라 제조된 알킬화된 그래핀 옥사이드, 상기 알킬화된 그래핀 옥사이드를 이용한 고분자 필름 제조방법 및 상기 고분자 필름 제조방법에 따라 제조된 고분자 필름이 제공된다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

이규

경기도 부천시 원미구 정주로34번가길 20, 103호 (도당동, 루다아파트)

박경민

경기도 김포시 통진읍 흥신로 291, 105동 403호 (태일포로미)

최종근

경기도 안산시 단원구 한양대학로 130, 106동 1303호 (고잔동, 양지마을아파트)

김혜민

부산광역시 동래구 온천장로 20, 1010호 (온천동, 신화타워아파트)

노우석

경기도 김포시 통진읍 흥신로 291, 105동 101호 (태일포로미)

진형준

서울특별시 양천구 목동동로 100, 1305동 206호 (신정동, 목동신시가지아파트13단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10044366

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국기술산업평가관리원

연구사업명 그래핀 소재부품기술개발사업

연구과제명 기체/수증기 (10-6 cc(g)/m2 day)급 차단 그래핀 복합필름 제조 및 포장, 태양전지, 디스플레이 상용화 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 ㈜ 상보

연구기간 2013.05.01~2019.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

그라파이트 및 산화제를 산 용액에 첨가 후, 혼합용액을 교반하는 단계, 상기 혼합용액을 중화시키는 단계 및 상기 중화된 혼합용액을 동결 건조시키는 단계

를 포함하는 그래핀 옥사이드 분말을 제조하는 단계; 및

상기 그래핀 옥사이드 분말을 알킬화시키는 단계;를 포함하는 알킬화된 그래핀 옥사이드 제조방법.

청구항 2

제1항에서,

상기 산 용액은 질산(HNO_3)인 알킬화된 그래핀 옥사이드 제조방법.

청구항 3

제1항에서,

상기 산화제는 염소산나트륨($NaClO_3$), 염소산칼륨($KClO_3$), 과산화수소(H_2O_2), 과망간산칼륨($KMnO_4$), 크롬산칼륨(K_2CrO_4), 중크롬산칼륨($K_2Cr_2O_7$), 질산칼륨(KNO_3), 산소(O_2), 오존(O_3), 플로린(F_2), 염소(Cl_2), 브롬(Br_2), 요오드(I_2), 질산(HNO_3), 무수크롬산(CrO_3), 크롬산(CrO_4), 중크롬산(Cr_2O_7), 산화망간(MnO), 과산화망간(MnO_4), 일산화질소(NO), 이산화질소(NO_2), 아산화질소(N_2O), 사산화오스뮴(OsO_4), 설폭사이드(sulfoxides), 질산암모늄세륨(ammonium cerium nitrate), 과망간산염(permanganate salts) 또는 이들의 조합인 알킬화된 그래핀 옥사이드 제조방법.

청구항 4

제1항에서,

상기 그래핀 옥사이드 분말을 알킬화시키는 단계는,

상기 그래핀 옥사이드 분말을 염기성 용액에 분산시키는 단계;

상전이 촉매를 첨가하고 교반하는 단계;

할로겐화 알킬, 술폰산 알킬 또는 알킬아민을 첨가하는 단계;

제1 유기용매를 이용하여 세척하는 단계; 및

케톤(ketone) 구조를 가지는 제2 유기용매로 세척 후 건조하는 단계

를 포함하는 알킬화된 그래핀 옥사이드 제조방법.

청구항 5

제4항에서,

상기 상전이 촉매는 양이온 상전이 촉매인 알킬화된 그래핀 옥사이드 제조방법.

청구항 6

제4항에서,

상기 상전이 촉매는 테트라-n-옥틸암모늄 브로마이드인 알킬화된 그래핀 옥사이드 제조방법.

청구항 7

제4항에서,

상기 할로겐화 알킬은 도데실아이오다이드(dodecyliodide) 또는 브로모데칸(Bromodecane)인 알킬화된 그래핀 옥사이드 제조방법.

청구항 8

제4항에서,

상기 제1 유기용매는 아세토니트릴, 클로로포름, 벤젠, 디옥산, 부탄올, 2-메틸 프로판올, 메틸렌 클로라이드, 디메틸포름아미드, 2-메톡시에탄올, 톨루엔, 포름아미드, 에틸렌 옥사이드, 트리클로로 에틸렌 또는 이들의 조합인 알킬화된 그래핀 옥사이드 제조방법.

청구항 9

제4항에서,

상기 케톤(ketone) 구조를 가지는 제2 유기용매는 아세톤(acetone), 메틸에틸케톤 (MEK; Methyl ethyl ketone), 메틸 이소부틸케톤 (MIBK; Methyl isobutyl ketone), 사이클로헥사논 (Cyclohexanone) 또는 이들의 조합인 알킬화된 그래핀 옥사이드 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 알킬화된 그래핀 옥사이드 제조방법에 따라 제조된 알킬화된 그래핀 옥사이드.

청구항 11

제10항의 알킬화된 그래핀 옥사이드를 유기용매 내에 분산시키는 단계;

상기 유기용매 내에 분산된 알킬화된 그래핀 옥사이드를 고분자 용액에 첨가하여 교반하는 단계; 및

상기 교반하여 수득한 교반액을 필름 상에 코팅 및 건조하는 단계

를 포함하는 고분자 필름 제조방법.

청구항 12

제11항에서,

상기 유기용매는 N,N-다이메틸아세트아미드(DMAc; N,N-dimethylacetamide), N-메틸-2-피롤리돈(NMP; N-methyl-

2-pyrrolidone), 테트라히드로퓨란(THF; tetrahydrofuran), N,N-다이메틸포름아마이드(DMF; N,N-dimethylformamide) 또는 이들의 조합인 고분자 필름 제조방법.

청구항 13

제11항에서,

상기 고분자는 폴리비닐알콜(PVA; poly vinyl alcohol), 폴리염화비닐리덴(PVDC; Polyvinylidene chloride), 에틸렌비닐알콜(EVOH; Ethylene vinyl alcohol), 폴리아크릴로니트릴(PAN; polyacrylonitrile) 또는 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE; Polychlorotrifluoroethylene)인 고분자 필름 제조방법.

청구항 14

제13항에서,

상기 에틸렌비닐알콜은 에틸렌비닐알콜 100 중량%를 기준으로, 에틸렌 함량이 27 중량% 내지 44 중량%인 고분자 필름 제조방법.

청구항 15

제11항에서,

상기 유기용매 내에 분산된 알킬화된 그래핀 옥사이드를 고분자 용액에 첨가하여 교반하는 단계에서,

상기 알킬화된 그래핀 옥사이드는 상기 고분자 용액 100 중량부를 기준으로 0.01 중량부 내지 0.1 중량부로 포함되는 고분자 필름 제조방법.

청구항 16

제11항에서,

상기 교반하는 단계는 15℃ 내지 35℃에서 진행하는 고분자 필름 제조방법.

청구항 17

제11항에서,

상기 교반하는 단계 이후, 기포제거 공정을 1000rpm 내지 3000rpm의 조건에서 5분 내지 20분 동안 진행하는 단계를 더 포함하는 고분자 필름 제조방법.

청구항 18

제11항에서,

상기 필름은 125 ㎛ 이하의 두께를 가지는 고분자 필름 제조방법.

청구항 19

제11항에서,

상기 필름은 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET; polyethyleneterephthalate), 폴리에틸렌(PE; Polyethylene), 폴리프로필렌(PP; Polypropylene), 연신폴리프로필렌(OPP; Oriented Polypropylene), 이축연신폴리프로필렌

(BOPP; Biaxially oriented Polypropylene), 폴리에틸렌 2,6-디카르복실 나프탈레이트(PEN; Polyethylene 2,6-dicarboxyl naphthalate), 폴리에스테르(Polyester) 또는 폴리스티렌(PS; Polystyrene)인 고분자 필름 제조방법.

청구항 20

제11항의 고분자 필름 제조방법에 따라 제조된 고분자 필름.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 기재는 기능화된 그래핀 옥사이드, 구체적으로 알킬화된 그래핀 옥사이드 제조방법, 알킬화된 그래핀 옥사이드, 상기 알킬화된 그래핀 옥사이드를 이용한 고분자 필름 제조방법 및 고분자 필름에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 그래핀은 탄소 원자층이 육각형의 격자점 평면에 꽉 들어찬 2차원 탄소 원자면 구조를 가지고 있다. 그래핀은 인장강도가 강철보다 311배 더 강하고, 전자 이동도는 실리콘보다 1,000배 더 빠르며, 열전도도는 구리보다 10배 이상 우수하고, 빛의 98%를 통과시킬 정도로 투명하며, 휘거나 늘려도 특성이 유지되는 성질을 가지고 있다. 이러한, 특성으로 인하여 나노소재, 잉크, 배리어 소재, 방열소재, 초경량 소재, 에너지 전극 소재, 차세대 반도체, 투명전극 등에 널리 활용될 수 있다.

[0003] 이러한 그래핀을 고분자 필름 등에 코팅하게 되면, 특히 우수한 배리어 소재로서 널리 활용할 수 있을 것으로 기대되고 있어, 그래핀 등을 코팅하는 기술에 대한 연구가 시작되었으며, 대표적으로 그래핀 코팅에는 용액공정이 널리 이용되고 있다. (한국 특허공개번호 제10-2011-0016287호)

[0004] 그러나, 종래 용액공정의 경우, 그래핀, 분산제, 바인더 등을 단순 혼합하여 사용하는 경우가 대부분이었고, 그래핀의 분산 안정성이 저하되는 문제가 있었다. 또한, 용액공정 중 그래핀 표면에 붙은 유기용매를 깨끗하게 세척하는 것이 어려운 문제도 있었다.

[0005] 이에, 그래핀의 분산 안정성을 향상시키기 위해 그래핀 옥사이드를 이용하는 경우도 있었으나, 이 역시 분산 안정성의 개선이 크지 않고, 고온에서 공정이 진행되어야 하기 때문에 대량 공정에는 부적합한 문제가 있었다.

[0006] 따라서, 상기 문제점들을 해결할 수 있는 그래핀 또는 그래핀 옥사이드를 이용한 고분자 필름 및 그 제조방법에 대한 연구가 계속되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 일 구현예는 대량 공정에 적합하고 상온 조건에서 제조 가능한, 분산성이 우수한 기능화된 그래핀 옥사이드, 구체적으로 알킬화된 그래핀 옥사이드 및 그 제조방법, 상기 알킬화된 그래핀 옥사이드를 필름에 코팅하여 수분 및 가스 차단성을 향상시킨 고분자 필름 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 일 구현예는 그라파이트 및 산화제를 산 용액에 첨가 후, 혼합용액을 교반하는 단계, 상기 혼합용액을 중화시키는 단계 및 상기 중화된 혼합용액을 동결 건조시키는 단계를 포함하는 그래핀 옥사이드 분말을 제조하는 단계; 및 상기 그래핀 옥사이드 분말을 알킬화시키는 단계;를 포함하는 알킬화된 그래핀 옥사이드 제조방법을 제공한다.

[0009] 상기 산 용액은 질산(HNO_3), 브롬산($HBrO_3$), 염산(HCl), 염소산($HClO_3$), 과염소산($HClO_4$), 요오드산(HIO_3), 과요오드산(HIO_4), 인산(H_3PO_4), 플루오르안티몬산($HSbF_6$), 플루오로술폰산(FSO_3H) 또는 이들의 조합일 수 있으나, 바람직하게는 질산(HNO_3)일 수 있다.

[0010] 상기 산화제는 염소산나트륨($NaClO_3$), 염소산칼륨($KClO_3$), 과산화수소(H_2O_2), 과망간산칼륨($KMnO_4$), 크롬산칼륨(K_2CrO_4), 중크롬산칼륨($K_2Cr_2O_7$), 질산칼륨(KNO_3), 산소(O_2), 오존(O_3), 플로린(F_2), 염소(Cl_2), 브롬(Br_2), 요오드(I_2), 질산(HNO_3), 무수크롬산(CrO_3), 크롬산(CrO_4), 중크롬산(Cr_2O_7), 산화망간(MnO), 과산화망간(MnO_4), 일산화질소(NO), 이산화질소(NO_2), 아산화질소(N_2O), 사산화오스뮴(OsO_4), 설폭사이드(sulfoxides), 질산암모늄세륨(ammonium cerium nitrate), 과망간산염(permanganate salts) 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0011] 상기 혼합용액을 중화시키는 단계는 pH가 7이 될 때까지 상기 혼합용액에 증류수를 첨가하는 단계일 수 있다.

[0012] 상기 그래핀 옥사이드 분말을 알킬화시키는 단계는, 상기 그래핀 옥사이드 분말을 염기성 용액에 분산시키는 단계; 상전이 촉매를 첨가하고 교반하는 단계; 할로겐화 알킬, 술폰산 알킬 또는 알킬아민을 첨가하는 단계; 제1 유기용매를 이용하여 세척하는 단계; 및 케톤(ketone) 구조를 가지는 제2 유기용매로 세척 후 건조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0013] 상기 상전이 촉매는 양이온 상전이 촉매일 수 있다.

[0014] 상기 상전이 촉매는 테트라-n-옥틸암모늄 브로마이드일 수 있다.

[0015] 상기 할로겐화 알킬은 도데실아이오다이드(dodecyliodide) 또는 브로모데칸(Bromodecane)일 수 있다.

[0016] 상기 제1 유기용매는 아세토니트릴, 클로로포름, 벤젠, 디옥산, 부탄올, 2-메틸 프로판올, 메틸렌 클로라이드, 디메틸포름아미드, 2-메톡시에탄올, 톨루엔, 포름아미드, 에틸렌 옥사이드, 트리클로로 에틸렌 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0017] 상기 케톤(ketone) 구조를 가지는 제2 유기용매는 아세톤(acetone), 메틸에틸케톤(MEK; Methyl ethyl ketone), 메틸 이소부틸케톤(MIBK; Methyl isobutyl ketone), 사이클로헥사논(Cyclohexanone), 또는 이들의 조합 등일 수 있다.

[0018] 다른 구현예는 상기 일 구현예에 따른 알킬화된 그래핀 옥사이드 제조방법에 따라 제조된 알킬화된 그래핀 옥사이드를 제공한다.

[0019] 또 다른 구현예는 상기 알킬화된 그래핀 옥사이드를 유기용매 내에 분산시키는 단계; 상기 유기용매 내에 분산된 알킬화된 그래핀 옥사이드를 고분자 용액에 첨가하여 교반하는 단계; 및 상기 교반하여 수득한 교반액을 필름 상에 코팅 및 건조하는 단계를 포함하는 고분자 필름 제조방법을 제공한다.

[0020] 상기 유기용매는 N,N-다이메틸아세트아미드(DMAc; N,N-dimethylacetamide), N-메틸-2-피롤리돈(NMP; N-methyl-2-pyrrolidone), 테트라히드로퓨란(THF; tetrahydrofuran), N,N-다이메틸포름아마이드(DMF; N,N-dimethylformamide) 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0021] 상기 고분자는 폴리비닐알콜(PVA; poly vinyl alcohol), 폴리염화비닐리덴(PVDC; Polyvinylidene chloride), 에틸렌비닐알콜(EVOH; Ethylene vinyl alcohol), 폴리아크릴로니트릴(PAN; polyacrylonitrile) 또는 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE; Polychlorotrifluoroethylene)일 수 있다.

[0022] 상기 에틸렌비닐알콜은 에틸렌비닐알콜 100 중량%를 기준으로, 에틸렌 함량이 27 중량% 내지 44 중량% 일 수 있다.

[0023] 상기 유기용매 내에 분산된 알킬화된 그래핀 옥사이드를 고분자 용액에 첨가하여 교반하는 단계에서, 상기 알킬화된 그래핀 옥사이드는 상기 고분자 용액 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 0.1 중량부로 포함될 수 있다.

[0024] 상기 교반하는 단계는 15℃ 내지 35℃에서 진행할 수 있다.

[0025] 상기 교반하는 단계 이후, 기포제거 공정(defoaming)을 1000rpm 내지 3000rpm의 조건에서 5분 내지 20분 동안 진행하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0026] 상기 필름은 125 ㎛ 이하의 두께를 가질 수 있다.

[0027] 상기 필름은 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET; polyethyleneterephthalate), 폴리에틸렌(PE; Polyethylene), 폴리프로필렌(PP; Polypropylene), 연신폴리프로필렌(OPP; Oriented Polypropylene), 이축연신폴리프로필렌(BOPP; Biaxially oriented Polypropylene), 폴리에틸렌 2,6-디카르복실 나프탈레이트(PEN; Polyethylene 2,6-dicarboxyl naphthalate), 폴리에스테르(Polyester) 또는 폴리스티렌(PS; Polystyrene)일 수 있다.

[0028] 또 다른 구현예는 상기 구현예에 따른 고분자 필름 제조방법에 따라 제조된 고분자 필름을 제공한다.

[0029] 기타 본 발명의 측면들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0030] 일 구현예에 따른 기능화된 그래핀 옥사이드, 구체적으로 알킬화된 그래핀 옥사이드 제조방법은 상온 공정이 가능하여 안정적으로 알킬화된 그래핀 옥사이드를 대량 생산 가능하며, 공정이 단순하다. 또한 상기 제조방법에 의해 제조된 알킬화된 그래핀 옥사이드는 종래 공정에 의해 제조된 것보다 유기용매 내 분산성이 우수하고 안정하다. 따라서, 이를 고분자 용액에 첨가하여 교반액을 형성한 후, 이를 필름 상에 코팅시켜 수분 및 기체 차단성이 우수한 고분자 필름을 제조할 수 있고, 이러한 고분자 필름은 배리어 필름으로서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 일 구현예에 따른 알킬화된 그래핀 옥사이드의 제조 방법을 나타낸 순서도이다.

도 2는 제조예 1, 비교제조예 1 및 비교제조예 2에 따른 그래핀 옥사이드 및 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 알킬화된 그래핀 옥사이드의 FT-IR(Fourier Transform InfraRed spectroscopy) 그래프이다.

도 3은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 알킬화된 그래핀 옥사이드의 유기용매(NMP) 대한 분산성을 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 알킬화된 그래핀 옥사이드를 적용한 고분자 필름의 산소 투과도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0033] 도면들에 있어서, 층 및 영역들의 두께는 명확성을 기하기 위하여 과장된 것이다. 또한, 층이 다른 층 또는 기판 "상"("위")에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 층 또는 기판 상(위)에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 층이 개재될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호로 표시된 부분들은 동일한 구성요소들을 의미한다.

[0034] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "조합"이란 혼합 또는 공중합을 의미한다.

[0035] 일 구현예는 기능화된 그래핀 옥사이드, 구체적으로 알킬화된 그래핀 옥사이드의 제조방법으로서, 그라파이트 및 산화제를 산 용액에 첨가 후, 혼합용액을 교반하는 단계, 상기 혼합용액을 중화시키는 단계 및 상기 중화된 혼합용액을 동결 건조시키는 단계를 포함하는 그래핀 옥사이드 분말을 제조하는 단계; 및 상기 그래핀 옥사이드 분말을 알킬화시키는 단계;를 포함한다.

[0036] 상기 제조방법은 공정이 단순하고, 안정적인 조건에서 수행이 가능하여, 대량 생산 등에 적합할 수 있다.

[0037] 상기 산 용액은 질산(HNO_3), 브롬산($HBrO_3$), 염산(HCl), 염소산($HClO_3$), 과염소산($HClO_4$), 요오드산(HIO_3), 과요오드산(HIO_4), 인산(H_3PO_4), 플루오르안티몬산($HSbF_6$), 플루오로술폰산(FSO_3H) 또는 이들의 조합일 수 있으나, 바

람직하게는 질산일 수 있다.

[0038] 종래에는 그래핀 옥사이드를 제조하기 위해, 황산 또는 황산과 질산의 혼합산 용액을 사용하였다. 그러나, 황산 또는 황산과 질산의 혼합산 용액을 사용할 경우, 이들이 산화제와 반응할 때 고온의 열이 발생하여, 상온 공정이 불가하고, 산화제와 산 용액과의 반응 후 중화과정이 용이하지 않아, 대량 생산이 불가하였다.

[0039] 또한, 황산을 사용할 경우, 중화반응 전에 과산화수소 등을 사용하여 그라파이트를 활성화시키는 단계가 더 필요하고,

[0040] 황산과 질산의 혼합산 용액을 사용할 경우, 그라파이트가 혼합산 용액 내에 고르게 분산되지 않아, 이를 초음파 등으로 분산시키는 단계가 더 필요하다.

[0041] 그러나, 일 구현예에 따르면, 상기 산 용액으로 질산으로 사용함으로써, 상온 공정이 가능하고, 산화제와 질산의 반응 시 고온의 열이 발생하지 않아 안전하고, 또한 간단하게 그래핀 옥사이드를 제조할 수 있어, 대량 생산이 가능하게 된다.

[0042] 상기 산화제는 염소산나트륨($NaClO_3$), 염소산칼륨($KClO_3$), 과산화수소(H_2O_2), 과망간산칼륨($KMnO_4$), 크롬산칼륨(K_2CrO_4), 중크롬산칼륨($K_2Cr_2O_7$), 질산칼륨(KNO_3), 산소(O_2), 오존(O_3), 플로린(F_2), 염소(Cl_2), 브롬(Br_2), 요오드(I_2), 질산(HNO_3), 무수크롬산(CrO_3), 크롬산(CrO_4), 중크롬산(Cr_2O_7), 산화망간(MnO), 과산화망간(MnO_4), 일산화질소(NO), 이산화질소(NO_2), 아산화질소(N_2O), 사산화오스뮴(OsO_4), 설폭사이드(sulfoxides), 질산암모늄세륨(ammonium cerium nitrate), 과망간산염(permanganate salts) 또는 이들의 조합, 예컨대 염소산나트륨($NaClO_3$), 염소산칼륨($KClO_3$), 크롬산칼륨(K_2CrO_4) 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0043] 예컨대, 상기 질산에 상기 산화제 및 그라파이트를 첨가하고, 9시간 내지 15시간, 예컨대 10시간 내지 14시간, 예컨대 11시간 내지 13시간 동안 200rpm 내지 500rpm의 조건에서 교반할 수 있다.

[0044] 이 때, 상기 질산은 350ml 내지 1050ml를 사용할 수 있고, 산화제는 75g 내지 225g을 사용할 수 있고, 그라파이트는 10g 내지 30g을 사용할 수 있다. 상기 그라파이트는 125㎛ 이하, 예컨대 10㎛ 이상 125㎛ 이하의 평균 입경을 가질 수 있다.

[0045] 상기 혼합용액을 중화시키는 단계는 pH가 7이 될 때까지 상기 혼합용액에 증류수를 첨가하는 단계일 수 있다. 질산을 산화제와 반응시키는 경우, 전술한 바와 같이 고온의 발열 현상이 일어나지 않으므로, 간단하게 증류수를 첨가하는 것만으로도 중화반응을 용이하게 진행시킬 수 있다.

[0046] 상기 중화반응이 완료되면, 상기 중화된 혼합용액을 동결 건조하여, 그래핀 옥사이드 분말을 얻을 수 있다. 상기 동결 건조는 예컨대, -30℃ 내지 -80℃에서 30분 내지 2시간 동안 보관(cooling)한 후, -100℃ 내지 -150℃에서 약 하루 내지 사흘동안 건조시키는 것일 수 있다.

[0047] 상기와 같은 방법으로 수득한 그래핀 옥사이드 분말은 알킬화 반응을 통해 알킬화시킬 수 있다.

[0048] 그래핀 옥사이드 분말을 기능화, 구체적으로 알킬화시키는 단계는, 상기 그래핀 옥사이드 분말을 염기성 용액에 분산시키는 단계; 상전이 촉매를 첨가하고 교반하는 단계; 할로겐화 알킬, 술폰산 알킬 또는 알킬아민을 첨가하는 단계; 제1 유기용매를 이용하여 세척하는 단계; 및 케톤(ketone) 구조를 가지는 제2 유기용매로 세척 후 건조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0049] 일 구현예에 따르면, 반응성이 다소 낮은 질산을 사용하여 그래핀 옥사이드 분말을 제조하기 때문에, 그라파이트와 산소 관능기 간 결합이 많지 않고, 따라서 알킬화 과정에서 그래핀 옥사이드의 유기 용매 내 분산성이 우수해질 수 있다.

[0050] 그러나, 황산 또는 황산과 질산의 혼합산을 사용할 경우, 높은 반응성으로 인해 그라파이트와 산소 관능기 간 결합이 너무 많아져, 알킬화 과정에서 그래핀 옥사이드의 유기 용매 내 분산성이 저하되게 된다.

[0051] 상기 그래핀 옥사이드 분말을 염기성 용액에 분산시키는 단계는, 염기성 용액에 그래핀 옥사이드 분말을 첨가한 후, 15분 내지 60분 동안 20Hz 내지 40Hz의 초음파 분쇄기(bath-type)를 이용하여 분산시키는 단계일 수 있다. 이 때, 상기 염기성 용액은 NaOH, KOH 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 염기성 용액 내에 첨가되는 그래핀 옥사이드 분말은 0.01g 내지 1g, 예컨대 0.01g 내지 0.5g 일 수 있다.

[0052] 상기 상전이 촉매는 양이온 상전이 촉매, 예컨대 테트라-n-옥틸암모늄 브로마이드(Tetra-n-octylammonium

bromide)일 수 있다. 상전이 촉매를 상기 그래핀 옥사이드 분말이 분산된 염기성 용액에 첨가함으로써, 그래핀 옥사이드 및 알킬화 시료(할로겐화 알킬, 술폰산 알킬 또는 알킬아민) 간 반응이 촉진되어, 그래핀 옥사이드의 알킬화 반응이 보다 용이해질 수 있다. 이 때, 상기 첨가하는 상전이 촉매의 양은 0.1g 내지 0.5g, 예컨대 0.1g 내지 0.3g, 예컨대 0.1g 내지 0.2g 일 수 있다.

[0053] 상기 상전이 촉매를 첨가 후 상온, 예컨대 15℃ 내지 35℃, 예컨대 20℃ 내지 30℃에서 5분 내지 20분 동안 교반할 수 있다.

[0054] 이 후, 상기 교반액을 환류관에 넣고, 약 80℃의 온도가 될 때까지 200rpm으로 더 교반할 수 있다.

[0055] 상기 교반액의 온도가 약 80℃가 되면, 알킬화 시료, 예컨대 할로겐화 알킬, 술폰산 알킬 또는 알킬아민을 첨가한다. 이 때, 상기 할로겐화 알킬은 도데실아이오다이드(dodecyliodide), 브로모데칸(Bromodecane) 등일 수 있고, 상기 술폰산 알킬은 나피온(Nafion), 소듐 도데실벤젠술포네이트 (Sodium dodecylbenzenesulfonate), 타우린(Taurine) 등일 수 있고, 상기 알킬아민은 도데실아민(DDA; Dodecylamine), 옥타도데실아민(ODA; Octadodecylamine), 옥타민(Octamine), 헥사도데실아민(HAD; Hexadodecylamine) 등일 수 있다.

[0056] 상기 알킬화 시료의 첨가량은 5ml 내지 20ml, 예컨대 5ml 내지 15ml 일 수 있고, 알킬화 시료 첨가 후 4시간 내지 7시간 동안 500rpm 내지 900rpm의 조건으로 교반할 수 있다. 상기 교반이 완료됨으로써, 그래핀 옥사이드의 알킬화가 가능하다.

[0057] 이 후, 알킬화된 그래핀 옥사이드를 필터링하고, 상기 제1 유기용매를 이용하여 세척한다. 이로 인해 미반응물을 제거할 수 있다. 상기 제1 유기용매는 아세토니트릴, 클로로포름, 벤젠, 디옥산, 부탄올, 2-메틸 프로판올, 메틸렌 클로라이드, 디메틸포름아미드, 2-메톡시에탄올, 톨루엔, 포름아미드, 에틸렌 옥사이드, 트리클로로 에틸렌 또는 이들의 조합, 예컨대 클로로포름일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 세척 시 사용되는 상기 제1 유기용매의 양은 100ml 내지 300ml 일 수 있다.

[0058] 상기 제1 유기용매로 세척하여도, 알킬화된 그래핀 옥사이드 표면 등에 묻은 유분이 깨끗하게 세척되지는 않는다. 클로로포름 등의 제1 유기용매로부터 유래된 상기 유분을 깨끗하게 세척하지 않고 고분자 필름 등을 제조할 경우, 남아있는 유기용매로 인한 알킬화된 그래핀의 물성이 저하되면서 수분 및 기체 차단성이 떨어져, 배리어 필름으로서 사용하기 어렵게 된다. 따라서, 상기 제1 유기용매로 세척하는 단계 이후, 케톤(ketone) 구조를 가지는 제2 유기용매로 한번 더 세척 후 건조한다.

[0059] 종래에는 상기 유분 등을 깨끗하게 세척하기 위해 메탄올, 에탄올 등의 비교적 반응성이 약한 알콜 용매를 사용하기도 하였으나, 이 경우에도 상기 유분이 깨끗하게 세척되지 않았고, 또한 상기 알콜 용매는 세정시간이 일주일 정도 소요된다는 문제가 있었다.

[0060] 그러나, 일 구현예에 따르면, 상기 제1 유기용매로 세척하는 단계 이후, 케톤(ketone) 구조를 가지는 제2 유기용매를 사용하여 한번 더 세척하게 된다. 상기 제2 유기용매는 케톤(ketone) 구조를 포함하기 때문에, 제1 유기용매 및 물과의 상용성이 우수하고, 따라서 유분을 깨긋하게 세척할 수 있을 뿐만 아니라, 세정시간이 하루나 이틀 정도 밖에 소요되지 않아, 매우 경제적이다.

[0061] 상기 케톤(ketone) 구조를 가지는 제2 유기용매는 예컨대, 아세톤(acetone), 메틸에틸케톤(MEK; Methyl ethyl ketone), 메틸 이소부틸케톤(MIBK; Methyl isobutyl ketone), 사이클로헥사논(Cyclohexanone) 또는 이들의 조합일 수 있다. 이 때, 상기 제2 유기용매의 사용량은 50ml 내지 150ml 일 수 있다.

[0062] 상기 제2 유기용매로 세척 후, NaCl 용액 등을 사용하여, 한번 더 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이 때, 상기 NaCl 용액의 사용량은 100ml 내지 200ml 일 수 있고, NaCl 용액을 사용하여 세척하는 단계를 더 포함할 경우, NaCl 용액으로 세척 후, 증류수 200ml 내지 300ml를 사용하여 남아있는 NaCl 용액을 제가할 수 있다.

[0063] 상기 세척한 알킬화된 그래핀 옥사이드를 50℃ 내지 80℃의 진공오븐에서 약 24시간 동안 건조할 수 있다.

[0064] 다른 구현예는 전술한 기능화된 그래핀 옥사이드, 구체적으로 알킬화된 그래핀 옥사이드의 제조방법에 따라 제조된 알킬화된 그래핀 옥사이드를 제공한다.

[0065] 상기 구현예에 따른 기능화된 그래핀 옥사이드, 구체적으로 알킬화된 그래핀 옥사이드는 전술한 것처럼, 유기용매 내에서의 분산성이 매우 우수하기 때문에, 배리어 필름 등에 사용하기 위한 고분자 필름 제조 시 유용하게 사용될 수 있다.

[0066] 또 다른 구현예는 전술한 기능화된 그래핀 옥사이드, 구체적으로 알킬화된 그래핀 옥사이드를 유기용매 내에 분

산시키는 단계; 상기 유기용매 내에 분산된 알킬화된 그래핀 옥사이드를 고분자 용액에 첨가하여 교반하는 단계; 및 상기 교반하여 수득한 교반액을 필름 상에 코팅 및 건조하는 단계를 포함하는 고분자 필름 제조방법을 제공한다.

[0067] 상기 유기용매는 N,N-다이메틸아세트아미드(DMAc; N,N-dimethylacetamide), N-메틸-2-피롤리돈(NMP; N-methyl-2-pyrrolidone), 테트라히드로퓨란(THF; tetrahydrofuran), N,N-다이메틸포름아마이드(DMF; N,N-dimethylformamide) 또는 이들의 조합, 예컨대 N-메틸-2-피롤리돈일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0068] 상기 고분자는 폴리비닐알콜(PVA; poly vinyl alcohol), 폴리염화비닐리덴(PVDC; Polyvinylidene chloride), 에틸렌비닐알콜(EVOH; Ethylene vinyl alcohol), 폴리아크릴로니트릴(PAN; polyacrylonitrile) 또는 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE; Polychlorotrifluoroethylene), 예컨대 에틸렌비닐알콜일 수 있다.

[0069] 상기 에틸렌비닐알콜은 에틸렌비닐알콜 100 중량%를 기준으로, 에틸렌 함량이 27 중량% 내지 44 중량% 일 수 있다. 상기 에틸렌비닐알콜 100 중량%를 기준으로, 에틸렌 함량이 27 중량% 미만일 경우, 수분에 취약한 문제점이 있으며, 에틸렌 함량이 44 중량% 초과인 경우, 수소결합이 가능한 수산기의 함량이 줄어들어 고밀도의 산소 차단성 필름의 제조가 불가하다.

[0070] 상기 유기용매 내에 분산된 알킬화된 그래핀 옥사이드를 고분자 용액에 첨가하여 교반하는 단계에서, 상기 알킬화된 그래핀 옥사이드는 상기 고분자 용액 100 중량부를 기준으로 0.01 중량부 내지 0.1 중량부로 포함될 수 있다. 상기 알킬화된 그래핀 옥사이드는 상기 고분자 용액 100 중량부를 기준으로 0.01 중량부 미만으로 포함되면, 알킬화된 그래핀 옥사이드의 함량이 너무 적어 알킬화된 그래핀 옥사이드를 첨가한 효과가 나타나지 않고, 0.1 중량부 초과로 포함되면, 알킬화된 그래핀 옥사이드의 응집으로 인한 분산성 저하로 필름 코팅이 깨끗하게 되지 않고, 필름 투과도도 감소하게 된다.

[0071] 상기 교반하는 단계는 상온, 예컨대 15℃ 내지 35℃, 20℃ 내지 30℃에서 진행될 수 있다.

[0072] 상기 교반하는 단계 이후, 기포제거 공정을 1000rpm 내지 3000rpm의 조건에서 5분 내지 20분 동안 진행하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0073] 상기 필름은 125 ㎛ 이하의 두께, 예컨대 30 ㎛ 이상 125 ㎛ 이하의 두께를 가질 수 있다. 상기 필름의 두께가 상기 범위를 만족시킬 경우, 산소 등의 가스 차단성이 우수하고, 용액 캐스팅이 용이하여 전체적으로 고르게 용액을 도포할 수 있다.

[0074] 상기 필름은 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET; polyethyleneterephthalate), 폴리에틸렌(PE; Polyethylene), 폴리프로필렌(PP; Polypropylene), 연신폴리프로필렌(OPP; Oriented Polypropylene), 이축연신폴리프로필렌(BOPP; Biaxially oriented Polypropylene), 폴리에틸렌 2,6-디카르복실 나프탈레이트(PEN; Polyethylene 2,6-dicarboxyl naphthalate), 폴리에스테르(Polyester) 또는 폴리스티렌(PS; Polystyrene), 예컨대 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET; polyethyleneterephthalate)일 수 있다.

[0075] 또 다른 구현예는 전술한 고분자 필름 제조방법에 따라 제조된 고분자 필름을 제공한다. 상기 고분자 필름은 수분 및 기체 차단성이 매우 우수하여, 배리어 필름 등으로 유용하게 사용될 수 있다.

[0076] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0077] **(그래핀 옥사이드 제조)**

[0078] **제조예 1**

[0079] 그라파이트 10g 및 $NaClO_3$ 75g을 350ml의 HNO_3 용액에 첨가한 후, 상온에서 약 12시간 동안 교반하였다. 이 후, 교반액의 pH가 7이 될 때까지 증류수를 첨가하고, 동결 건조(-50℃에서 약 1시간 동안 cooling 및 -120℃에서 약 이틀 동안 건조)하여, 그래핀 옥사이드 분말을 제조하였다.

[0080] **비교제조예 1**

[0081] 그라파이트 5g 및 $NaNO_3$ 5g을 230ml의 H_2SO_4 용액에 첨가한 후, ice bath에서 약 4시간 동안 교반하고, 상기 교

반액을 약 35℃에서 약 30분 동안 더 교반하였다. 이 후, 상기 교반액에 1L의 증류수 및 50ml의 H_2O_2(30%)를 첨가하고 약 30분 동안 교반하였다. 이 후, 교반액의 pH가 7이 될 때까지 증류수를 첨가하고, 동결 건조(-50℃에서 약 1시간 동안 cooling 및 -120℃에서 약 이틀 동안 건조)하여, 그래핀 옥사이드 분말을 제조하였다.

[0082] **비교제조예 2**

[0083] 그라파이트 5g을 300ml의 H_2SO_4 용액과 100ml의 HNO_3 용액의 혼합산 용액에 첨가한 후, 약 30분 동안 교반하였다. 이 후, 약 30분 동안 초음파분쇄기(40kHz)를 통해 그라파이트를 분산시키고, 약 100℃에서 약 2시간 동안 환류하였다. 이 후, 교반액의 pH가 7이 될 때까지 증류수를 첨가하고, 약 60℃에서 약 24시간 동안 건조하여, 그래핀 옥사이드 분말을 제조하였다.

[0084] **(알킬화된 그래핀 옥사이드 제조)**

[0085] **실시예 1**

[0086] 상기 제조예 1의 그래핀 옥사이드 분말 0.1g을 NaOH 용액(0.04%)에 첨가하고, 테트라-n-옥틸암모늄 브로마이드 0.15g를 첨가한 후, 상온에서 약 10분간 교반하였다. 이 후, 교반액의 온도가 80℃가 될 때까지 환류한 후, 도데실아이오다이드 10ml를 첨가하고 약 6시간 동안 교반하고, 0.45 ㎛의 pore size를 가지는 테프론형 필터(teflon type filter)로 필터링하였다. 상기 필터링된 고체를 클로로로름 200ml로 세척하고, 다시 아세톤 100ml로 한번 더 세척하고, NaCl 용액(15%) 150ml로 다시 세척한 후, 증류수 250ml로 NaCl 용액을 제거하였다. 이 후, 약 65℃의 진공오븐에서 약 24시간 동안 건조하여, 알킬화된 그래핀 옥사이드를 제조하였다.

[0087] **비교예 1**

[0088] 상기 제조예 1의 그래핀 옥사이드 분말 대신 상기 비교제조예 1의 그래핀 옥사이드 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여, 알킬화된 그래핀 옥사이드를 제조하였다.

[0089] **비교예 2**

[0090] 상기 제조예 1의 그래핀 옥사이드 분말 대신 상기 비교제조예 2의 그래핀 옥사이드 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여, 알킬화된 그래핀 옥사이드를 제조하였다.

[0091] **(알킬화된 그래핀 옥사이드를 적용한 고분자 필름 제조)**

[0092] 에틸렌비닐알콜(에틸렌 함량 44 중량%) 용액 100 중량부에 대해 상기 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 알킬화된 그래핀 옥사이드를 0.04 중량부로, N,N-다이메틸아세트아미드 용액에 첨가하고, 상온에서 약 12시간 동안 300rpm으로 교반해, 고분자 용액을 제조하였다. 이 후, 약 10분 간 2000rpm의 조건에서 기포제거를 하였다. 상기 기포가 제거된 고분자 용액을 100㎛ 두께의 PET 필름에 bar 코팅하고 건조해, 고분자 필름을 제조하였다.

[0093] **평가 1: 그라파이트 및 산소 관능기 간 결합 평가**

[0094] 도 2는 상기 제조예 1, 비교제조예 1 및 비교제조예 2의 그래핀 옥사이드의 FT-IR 그래프이다. 비교제조예 1 및 비교제조예 2에 비해 제조예 1의 그래핀 옥사이드가 산소 관능기를 적게 포함하고 있음을 확인할 수 있다.

[0095] 또한, 도 2는 상기 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 알킬화된 그래핀 옥사이드의 FT-IR 그래프이다. 비교예 1 및 비교예 2에 비해 실시예 1의 알킬화된 그래핀 옥사이드가 산소 관능기를 적게 포함하고 있음을 확인할 수 있다.

[0096] 이를 통해, 본 발명의 구현예에 따른 알킬화된 그래핀 옥사이드는 산소 관능기를 적게 포함해 유기용매 내 분산성이 우수할 것이고, 따라서 배리어 필름 등에 사용 가능한 고분자 필름 제조에 유용하게 사용될 수 있음을 예측할 수 있다.

[0097] **평가 2: 유기용매 내 분산성 평가**

[0098] 상기 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 알킬화된 그래핀 옥사이드를 초음파분쇄기(bath-type, 20Hz~40Hz)를 통해 약 1 시간 동안 분산시킨 후, Turbiscan을 통해 3일간 분산안정성을 측정하여, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 비교예 1 및 비교예 2에 비해 실시예 1의 알킬화된 그래핀 옥사이드가 DMAc 및 NMP 유기용매에 대한 분산안정성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0099] **평가 3: 산소투과도 평가**

[0100] 도 4 및 하기 표 1은 상기 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 알킬화된 그래핀 옥사이드를 사용하여 제조한 고분자 필름의 산소투과도를 나타낸 것이다.

표 1

[0101]

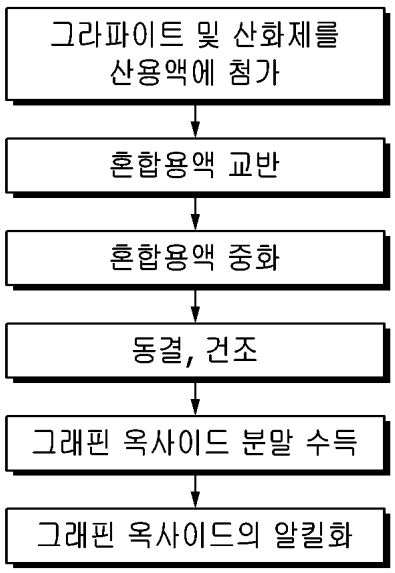
	산소투과도 ($cc/m^3/day$)
실시예 1	7.86
비교예 1	8.63
비교예 2	8.45

[0102] 도 4 및 상기 표 1로부터, 비교예 1 및 비교예 2에 비해 실시예 1의 알킬화된 그래핀 옥사이드를 적용한 고분자 필름이 산소투과도가 우수해, 배리어 필름 등으로 유용하게 사용될 수 있음을 확인할 수 있다.

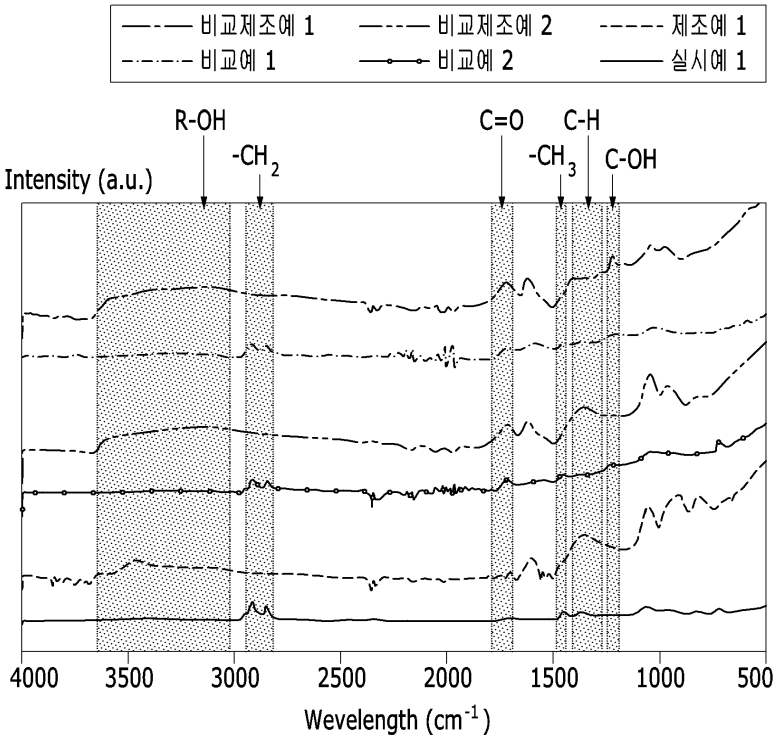
[0103] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

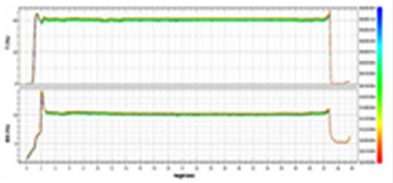
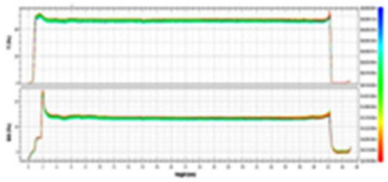
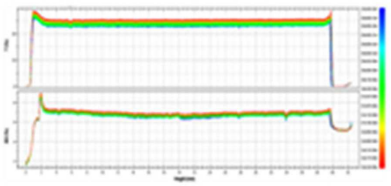
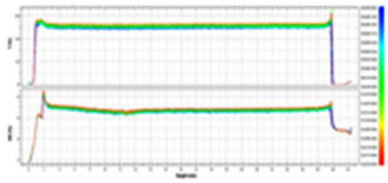
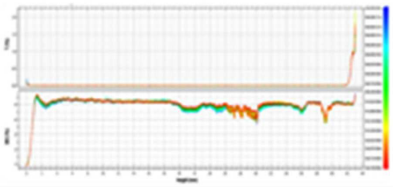
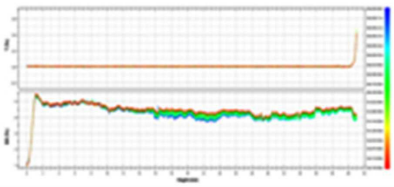
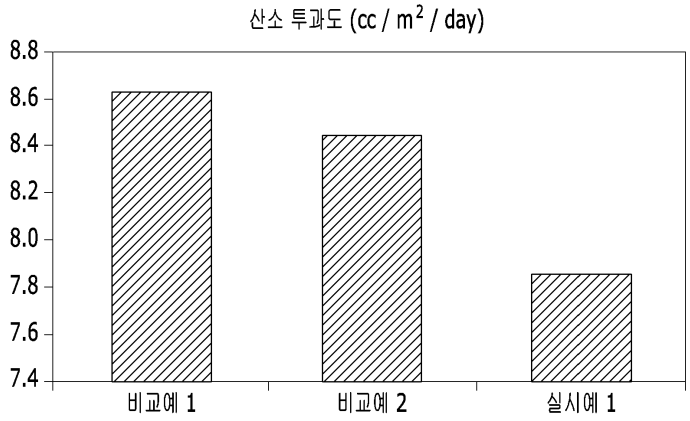
도면1



도면2



도면3

Sample	Sample	
	DMAC	NMP
실시예 1		
비교예 2		
비교예 1		

도면4