



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0026092
(43) 공개일자 2015년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/04 (2006.01) C08K 7/06 (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0104457
(22) 출원일자 2013년08월30일
심사청구일자 2013년08월30일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
이원오
경남 창원시 성산구 대암로 253, 111동 602호 (성주동, 일신대동프리빌리지아파트)
이제욱
서울 영등포구 도신로 31, 302동 2104호 (대림동, 현대3차아파트)
(74) 대리인
이원희

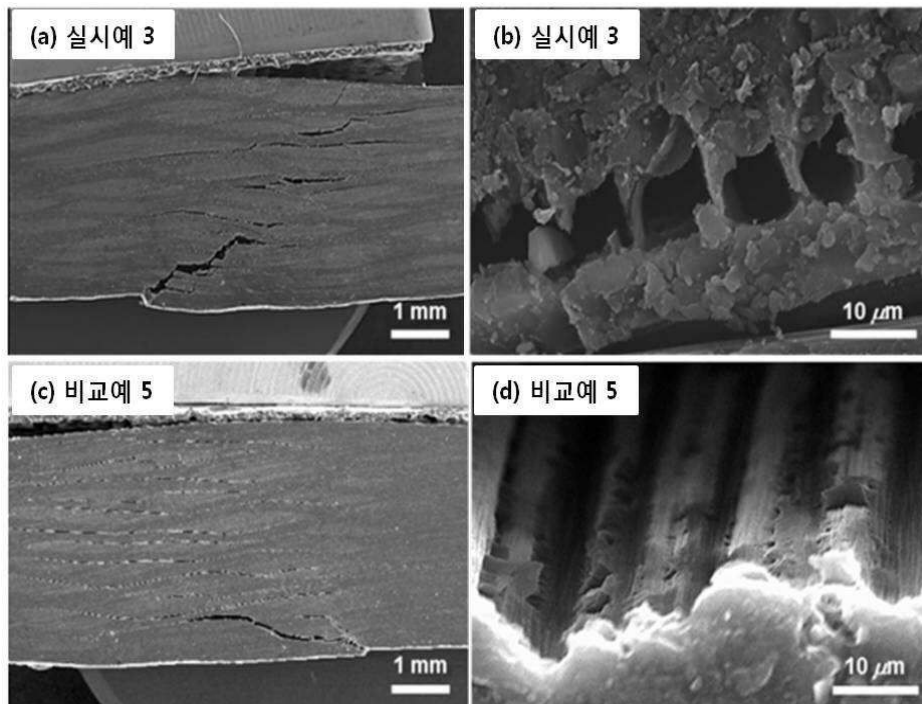
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **부분 환원된 산화 그래핀을 포함하는 탄소 섬유 복합재 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 고분자 기지; 및 상기 고분자 기지 내로 구비되는 탄소 섬유를 포함하고, 상기 탄소 섬유는 그 표면에 부분 환원된 산화 그래핀(Partially reduced graphene oxide, p-RGO)이 코팅되며, 상기 부분 환원된 산화 그래핀은 탄소 원소 및 산소 원소의 함량 비율이 3-6 : 1인 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 복합재를 제공한다. 본 발
(뒷면에 계속)

대표도 - 도9



명에 따른 탄소 섬유 복합재는 부분 환원된 산화 그래핀을 포함함으로써, 부분 환원된 산화 그래핀의 적당한 양의 관능기를 통해 고분자 기지와 친화력을 부여하고, 부분적인 환원으로 복구된 흑연의 육각 구조를 통해 전기 전도도를 증가시키고, 탄소 섬유와의 접착성을 향상시켜 우수한 계면 특성을 가지는 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합재는 부분 환원된 산화 그래핀 양이 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유 전체 중량에 대하여 약 0.001 중량%로 필러(Filler)인 산화 그래핀의 양을 획기적으로 줄여, 경제적인 효과가 있다. 나아가, 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합재는 기계적 강도가 향상되며, 전기전도도가 향상되는 효과가 있다.

(72) 발명자

정병문

서울 강서구 허준로 47, 210동 606호 (가양동, 가양2단지아파트)

변준형

부산 남구 분포로 113, 215동 2404호 (용호동, 엘지메트로시티아파트)

이상복

경남 김해시 팔판로 93, 407동 305호 (관동동, 팔판마을4단지푸르지오)

이진우

경남 창원시 성산구 가음정로43번길 22, A-102 (가음동, 효성기계아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PMI7700
부처명	지식경제부
연구관리전문기관	한국산업기술진흥원
연구사업명	글로벌 동반성장 R&BD사업
연구과제명	항공기용 다기능성 복합재 프리폼 및 고성형성 타이타늄 합금 판재개발(1/3)
기여율	50/100
주관기관	재료연구소
연구기간	2012.09.01 ~ 2013.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	PNC9100
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	글로벌연구실사업(GRL)
연구과제명	구조용 다기능성 마이크로/나노 복합재료 개발(3/3)
기여율	50/100
주관기관	재료연구소
연구기간	2012.09.01 ~ 2013.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	PNC9100
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	글로벌 연구실 사업(GRL)
연구과제명	구조용 다기능성 마이크로/나노 복합재료 개발(3/3)
기여율	1/2
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2012.09.01 ~ 2013.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	PMI7700
부처명	-
연구관리전문기관	-
연구사업명	-
연구과제명	항공기용 다기능성 복합재 프리폼 및 고성형성 타이타늄 합금 판재 개발(1/3)
기여율	1/2
주관기관	-
연구기간	2012.09.01 ~ 2013.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

고분자 기지; 및

상기 고분자 기지 내로 구비되는 탄소 섬유를 포함하고,

상기 탄소 섬유는 그 표면에 부분 환원된 산화 그래핀(Partially reduced graphene oxide, p-RGO)이 코팅되며, 상기 부분 환원된 산화 그래핀은 탄소 원소 및 산소 원소의 함량 비율이 3~6 : 1인 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 복합재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자 기지는 에폭시 수지, 페놀 수지, 비닐에스터 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리이미드 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리에테르설폰 수지 및 폴리염화비닐 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 복합재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 부분 환원된 산화 그래핀(Partially reduced graphene oxide, p-RGO)이 코팅된 탄소 섬유는 전체 중량 기준으로 0.0002 내지 0.03 중량%의 부분 환원된 산화 그래핀을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 복합재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소 섬유는 전체 탄소 섬유 복합체에 대하여 40 내지 80 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 복합재.

청구항 5

탄소 섬유에 산화 그래핀(Graphen oxide, GO)을 코팅하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 탄소 섬유에 코팅된 산화 그래핀을 부분 환원시키는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2까지 수행된 탄소 섬유 복수개를 적층하고, 적층재로 고분자기지를 부가하여 탄소 섬유 복합재를 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 탄소 섬유 복합재의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 단계 1의 코팅은,

분산액에 산화 그래핀을 분산시켜 산화 그래핀 용액을 제조하는 단계(단계 a); 및

상기 단계 a에서 제조된 산화 그래핀 용액에 탄소 섬유 및 스테인레스 스틸 전극을 투입하고 전압을 가하여 산화 그래핀을 증착시키는 단계(단계 b);를 포함하는 전기영동법(Electrophoretic deposition)을 통해 수행되는

것을 특징으로 하는 탄소 섬유 복합재의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 단계 a의 산화 그래핀 용액에서 산화 그래핀의 함량은 0.0001 내지 0.01 중량%인 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 복합재의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 단계 a의 분산액은 염기성 수용액, 극성 비양자성 용매 및 알콜계 유기용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 복합재의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 단계 2의 환원은 0.1 내지 2.0 M의 농도인 산성용액으로 산화 그래핀을 산처리하여 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 복합재의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 산처리는 15 내지 45 °C 온도의 산성용액에서 1 내지 60 분의 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 복합재의 제조방법.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 단계 3의 고분자 기지는 에폭시 수지, 페놀 수지, 비닐에스터 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리이미드 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리에테르설폰 수지 및 폴리염화비닐 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 복합재의 제조방법.

청구항 12

제5항에 있어서,

상기 단계 3의 탄소 섬유 복합재의 제조는 진공성형(VARTM, Vacuum assisted resin transfer molding), 압축 성형, 진공백 성형 및 오토클레이브 성형으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종의 방법을 통해 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 복합재의 제조방법.

청구항 13

제1항의 탄소 섬유 복합재를 포함하는 항공기 재료.

청구항 14

제1항의 탄소 섬유 복합재를 포함하는 전자파 차폐재.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 부분 환원된 산화 그래핀을 포함하는 탄소 섬유 복합재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 그래핀(graphene)은 2007 년부터 전 세계적으로 주목받기 시작한 탄소계 신소재로서, 흑연(graphite)의 층상 구조에서 고립된 단일층 또는 10 층 미만의 층으로, 3 개의 전자가 sp^2 결합을 하고, 1개의 전자는 2 차원적 평면의 상·하면에 π -결합을 한 평면 벌집 모양의 구조를 갖는다. 이러한 구조를 갖는 그래핀은 2 차원 평면에서 전자들의 움직임이 탄도성(Ballistic)을 갖게 되어, 길이에 상관없는 전기전도성을 나타내므로 허용전류밀도가 10^9 A/cm²으로서 구리 및 은 등과 같은 금속의 1,000 배 이상의 전류밀도를 나타내며, 탄소 나노 튜브(Carbon nanotube)보다 전기전도도가 더 좋은 것으로 평가되고 있다. 그래핀의 이러한 특성에 기인하여, 도전재료, 전자파 차폐재료, 태양전지, 고분자 복합재료 등에 응용되고 있다.

[0003] 이러한 그래핀의 여러 형태 가운데, 산화 그래핀(Graphene oxide, GO)은 많은 친수성 산소 작용기(Oxygen-functional group)를 가지고 있으며, 이러한 산소 작용기는 복합 재료를 보강할 수 있는 높은 가공성을 부여할 수 있다.

[0004] 한편, 탄소 섬유 복합재는 비강도, 비탄성, 내열성과 같은 물성이 다른 종류의 섬유에 비해 월등히 우수하고, 경량이면서 고강도, 고탄성 복합체를 만들 수 있는 장점이 있는 물질이다. 탄소 섬유 복합재에 있어서, 탄소 섬유를 포함하는 매트릭스가 플라스틱인 것을 탄소 섬유 강화 플라스틱이라 하고, 금속인 것을 탄소 섬유 강화 금속, 탄소인 것을 탄소 복합 재료라고 한다.

[0005] 상기 탄소 섬유 복합재는 1950 년대에서 시작되어 오늘날에 이르기까지 여러 분야에서 사용이 점차 증가하고 있다. 특히, 탄소 섬유 복합재의 발달은 소재 고유의 특성인 비강성, 내식성, 내마모성, 고강도, 우수한 감쇠 특성으로 현재 항공산업에 가장 많이 사용되고 있으며, 스포츠용품, 기계구조물, 자동차 등 많은 분야에서 사용이 점차 증가하고 있다.

[0006] 그중, 직물 복합재는 취급이 용이하고 유연성이 높기 때문에 복잡한 형상을 가지는 금형에 적용하기가 수월하여 열성형(Thermoforming)이나 RTM(Resin Transfer Moulding) 및 여러 가지 드레이핑(Draping) 재료로 많이 사용되고 있다.

[0007] 이러한 탄소 섬유 복합재는 적층형 제조 공정으로 인해 두께 방향의 성능이 떨어져 층간 분리 현상 등의 내부 결함이 발생할 수 있다. 이를 해결하기 위한 방법으로는 섬유와 수지 간의 계면 결합력을 향상시키는 방법이 있으며, 이를 위해 플라즈마 처리를 하거나 복합재 내부에 탄소 나노 입자 등을 첨가하여 기계적 강도를 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0008] 상기와 같이, 탄소 섬유 복합재를 제조하는 종래 기술에 따르면, 대한민국 등록특허 제10-1169388호에서는 그래핀을 이용한 고강도 탄소복합재, 그 제조방법 및 이를 이용한 연료전지 분리판이 개시된 바 있다. 상세하게는 그래핀(graphene), 산화 그래핀(graphene oxide) 또는 그 혼합물; 코크스; 및 수지 바인더를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 성형하여 성형체를 형성하는 단계; 및 상기 성형체를 탄화하는 단계를 포함하는 그래핀 탄소복합재의 제조방법, 그 제조방법에 의하여 제조된 그래핀 탄소복합재, 및 이를 이용한 연료전지 분리판에 관한 것이다. 그러나, 상기의 탄소복합재는 과량의 그래핀이 포함되어 물성이 떨어질 수 있으며, 경제적이 지 못한 문제가 있으며, 그래핀을 수지 내부에 함유시켜 복합재를 제조하는 방법으로 탄소 섬유와의 결합력을 증대시키는 방안과는 무관하다.

[0009] 또한, 대한민국 등록특허 제10-1150974호에서는 고분자가 그래프팅된 그래핀, 이를 이용하여 제조된 필름 및 섬유와, 이들의 제조 방법이 개시된 바 있다. 상세하게는, 고분자 인산과 오산화인을 함유하는 반응 매질 중에서 단량체 및 촉연을 반응시킴으로써, 상기 촉연을 이루는 그래핀들간의 결합을, 상기 단량체가 축합 중합되어 형성된 고분자와 그래핀 간의 공유 결합으로 치환시켜 고분자가 그래프팅된 그래핀을 제조하는 것을 포함하는 것인, 고분자가 그래프팅된 그래핀의 제조 방법과, 이에 의하여 얻어지는 고분자가 그래프팅된 그래핀을 비롯하여 상기 고분자가 그래프팅된 그래핀을 이용하여 얻는 필름 및 섬유와 이들의 제조 방법에 관한 것이다. 그러나, 상기의 제조방법은 매우 복잡하며, 전기전도도가 향상되는 효과는 없다. 또한, 과량의 그래핀을 사용하여 경제적이 지 못한 문제가 있으며, 탄소 섬유와의 결합력을 증대시키는 방안과는 무관하다.

[0010] 이에, 본 발명자들은 기계적 강도와 전기전도도가 우수한 탄소 섬유 복합재를 연구하던 중, 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 포함하는 탄소 섬유 복합재를 개발하였으며, 상기 탄소 섬유 복합재는 극미량의 산화 그래핀을 포함하여 경제적이 지 뿐만 아니라, 기계적 강도와 전기전도도가 우수한 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 부분 환원된 산화 그래핀을 포함하는 탄소 섬유 복합재 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [0013] 고분자 기지; 및
- [0014] 상기 고분자 기지 내로 구비되는 탄소 섬유를 포함하고,
- [0015] 상기 탄소 섬유는 그 표면에 부분 환원된 산화 그래핀(Partially reduced graphene oxide, p-RGO)이 코팅되며, 상기 부분 환원된 산화 그래핀은 탄소 원소 및 산소 원소의 함량 비율이 3~6 : 1인 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 복합재를 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명은
- [0017] 탄소 섬유에 산화 그래핀(Graphen oxide, GO)을 코팅하는 단계(단계 1);
- [0018] 상기 단계 1에서 탄소 섬유에 코팅된 산화 그래핀을 부분 환원시키는 단계(단계 2); 및
- [0019] 상기 단계 2까지 수행된 탄소 섬유 복수개를 적층하고, 적층체로 고분자기지를 부가하여 탄소 섬유 복합재를 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 탄소 섬유 복합재의 제조방법을 제공한다.

- [0020] 나아가, 본 발명은
- [0021] 상기의 탄소 섬유 복합재를 포함하는 항공기 재료를 제공한다.
- [0022] 또한, 본 발명은
- [0023] 상기의 탄소 섬유 복합재를 포함하는 전자파 차폐재를 제공한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합재는 부분 환원된 산화 그래핀을 포함함으로써, 부분 환원된 산화 그래핀의 적당한 양의 관능기를 통해 고분자 기지와 친화력을 부여하고, 부분적인 환원으로 복구된 흑연의 육각 구조를 통해 전기전도도를 향상시킬 수 있으며, 탄소 섬유와의 접착성을 향상시켜 우수한 계면 특성을 가지는 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합재는 부분 환원된 산화 그래핀 양이 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유 전체 중량에 대하여 약 0.001 중량%로 필러(Filler)인 산화 그래핀의 양을 획기적으로 줄여, 경제적인 효과가 있다. 나아가, 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합재는 기계적 강도가 향상되며, 전기전도도가 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 산화 그래핀을 코팅하는 방법인 전기영동법을 나타낸 모식도이고;
- 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1, 실시예 2, 비교예 3 및 비교예 4에서 제조된 산화 그래핀의 양을 정량적으로 측정하기 위한 400 nm 파장에서 자외선-가시광선 분광법(Ultraviolet-Visible Spectroscopy) 그래프이고;
- 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 부분 환원된 산화 그래핀과 산화 그래핀의 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy) 그래프이고;
- 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 부분 환원된 산화 그래핀과 산화 그래핀의 푸리에 변환 적외선 분광법(Fourier transform infrared spectroscopy) 그래프이고;
- 도 5는 본 발명에 따른 실시예 1, 실시예 2, 비교예 3 및 비교예 4에서 제조된 탄소 섬유들과 대조군인 탄소 섬유의 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope) 사진이고;
- 도 6은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 탄소 섬유와 대조군인 탄소 섬유에서 에폭시의 광학 현미경 사진이고;
- 도 7은 본 발명에 따른 실시예 3, 실시예 4, 비교예 5, 비교예 8 및 비교예 9에서 제조된 탄소 섬유 복합재들의 전기전도도를 나타낸 그래프이고;
- 도 8은 본 발명에 따른 실시예 3, 실시예 4, 비교예 5, 비교예 8 및 비교예 9에서 제조된 탄소 섬유 복합재들의 층간 전단 응력을 나타낸 그래프이고;
- 도 9는 본 발명에 따른 실시예 3 및 비교예 5에서 제조된 탄소 섬유 복합재들의 단보 전단 시험(Short-beam shear test) 후, 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명은
- [0027] 고분자 기지; 및
- [0028] 상기 고분자 기지 내로 구비되는 탄소 섬유를 포함하고,
- [0029] 상기 탄소 섬유는 그 표면에 부분 환원된 산화 그래핀(Partially reduced graphene oxide, p-RGO)이 코팅되며,

상기 부분 환원된 산화 그래핀은 탄소 원소 및 산소 원소의 함량 비율이 3~6 : 1인 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 복합재를 제공한다.

- [0030] 이하, 본 발명의 탄소 섬유 복합재에 대하여 상세히 설명한다.
- [0031] 탄소 섬유 복합재는 외부에서 발생하는 부하를 고분자 기지로부터 탄소 섬유까지 효과적으로 이동시킬 수 있어야 하기 때문에, 상기 강화 섬유와 고분자 기지 사이에서의 계면 특성은 탄소 섬유 복합재의 성능을 조절할 수 있는 중요한 요소이다.
- [0032] 이러한 계면 특성의 향상을 위해 일반적으로 특정 분자량과 에폭시기를 가지는 에폭시 수지 1 종 또는 2 종 이상을 혼합하고, 여기에 유화제를 사용하여 수분산시켜 수분산 사이징제(Sizing agent)를 제조하여 사용하거나, 탄소 나노 튜브(Carbon nanotube) 또는 산화 그래핀(Graphene oxide, GO)을 산처리 또는 개질하여 사용한다.
- [0033] 특히, 산화 그래핀은 많은 친수성 산소 작용기(Oxygen-functional group)를 가지고 있으며, 이러한 산소 작용기는 복합 재료를 보강할 수 있는 높은 가공성을 부여할 수 있다. 이를 탄소 섬유에 코팅하여 제조된 탄소 섬유 복합재는 물성이 향상되는 장점이 있다. 하지만, 산화 그래핀의 과도한 산소 작용기는 전하의 이동 경로를 막을 수 있으며, 이에 따라 전기전도도가 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0034] 또한, 산화 그래핀은 강화 섬유에 들어가는 필러(Filler)로서 탄소 나노 튜브보다 더 좋은 분산 능력과 구조적 장점을 가지고 있다. 그러나, 여전히 탄소 나노 튜브를 포함하는 복합재에서 사용되는 탄소 나노 튜브의 양(약 0.5 내지 5 중량%)과 유사한 양의 산화 그래핀을 사용하여 탄소 섬유 복합재를 제조하고 있기 때문에 경제적이 지 못한 문제가 있다.
- [0035] 이를 해결하기 위하여, 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합재는 고분자 기지 내에 부분 환원된 산화 그래핀(Partially reduced graphene oxide, p-RGO)이 코팅된 탄소 섬유를 포함하는 탄소 섬유 복합재를 제공한다.
- [0036] 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합재는 탄소 원소 및 산소 원소의 함량 비율이 3~6 : 1인 부분 환원된 산화 그래핀을 포함함으로써, 부분 환원된 산화 그래핀의 적당한 양의 관능기를 통해 고분자 기지와 친화력을 부여하고, 부분적인 환원으로 복구된 흑연의 육각 구조를 통해 전기전도도를 증대시키고, 탄소 섬유와의 접착성을 향상시켜 우수한 계면 특성을 가지는 효과가 있다.
- [0037] 또한, 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합재는 부분 환원된 산화 그래핀 양이 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유 전체 중량에 대하여 약 0.001 중량%로 필러(Filler)인 산화 그래핀의 양을 획기적으로 줄여, 경제적인 효과가 있다.
- [0038] 나아가, 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합재는 기계적 강도가 향상되며, 전기전도도가 향상되는 효과가 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합재에 있어서, 상기 고분자 기지는 에폭시 수지, 페놀 수지, 비닐에스터 수지, 불포화 폴리에스테르 수지 등의 열경화성 수지와 폴리에스테르 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리이미드 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리테트라에테르케톤 수지, 폴리테트라설폰 수지 및 폴리염화비닐 수지 등의 열가소성 수지를 사용할 수 있으나, 통상적인 탄소 섬유 복합재에 사용되는 고분자 기지라면 사용할 수 있으며, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합재에 있어서, 상기 부분 환원된 산화 그래핀(Partially reduced graphene oxide, p-RGO)이 코팅된 탄소 섬유는 전체 중량 기준으로 0.0002 내지 0.03 중량%의 부분 환원된 산화 그래핀을 포함할 수 있다. 만약, 상기 탄소 섬유에 부분 환원된 산화 그래핀이 0.0002 중량% 미만으로 코팅되어 있는 경우에는 부분 환원된 산화 그래핀 코팅에 따른 효과가 미미한 문제가 있으며, 0.03 중량%를 초과하여 코팅되어 있는 경우에는 전기전도도는 향상되지만, 기계적 강도가 감소하는 문제가 있다.

- [0041] 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합체에 있어서, 상기 탄소 섬유는 전체 탄소 섬유 복합체에 대하여 40 내지 80 중량%를 포함할 수 있다. 만약, 상기 탄소 섬유가 전체 탄소 섬유 복합체에 대하여 40 중량% 미만이 포함되는 경우에는 탄소 섬유 복합체의 기계적 강도가 부족한 문제가 있으며, 80 중량%를 초과하는 경우에는 탄소 섬유가 과량 사용되어 경제적이지 못한 문제가 있다.
- [0042] 또한, 본 발명은
- [0043] 탄소 섬유에 산화 그래핀(Graphen oxide, GO)을 코팅하는 단계(단계 1);
- [0044] 상기 단계 1에서 탄소 섬유에 코팅된 산화 그래핀을 부분 환원시키는 단계(단계 2); 및
- [0045] 상기 단계 2까지 수행된 탄소 섬유 복수개를 적층하고, 적층재로 고분자기지를 부가하여 탄소 섬유 복합체를 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 탄소 섬유 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0046] 이하, 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합체의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0047] 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 1은 탄소 섬유에 산화 그래핀(Graphen oxide, GO)을 코팅하는 단계이다.
- [0048] 이때, 상기 단계 1의 코팅은 탄소 섬유에 산화 그래핀을 코팅할 수 있는 방법이면 제한 없이 사용할 수 있지만, 일례로서,
- [0049] 분산액에 산화 그래핀을 분산시켜 산화 그래핀 용액을 제조하는 단계(단계 a); 및
- [0050] 상기 단계 a에서 제조된 산화 그래핀 용액에 탄소 섬유 및 스테인레스 스틸 전극을 투입하고 전압을 가하여 산화 그래핀을 증착시키는 단계(단계 b);를 포함하는 전기영동법(Electrophoretic deposition)을 통해 수행될 수 있다.
- [0051] 먼저, 상기 단계 a는 분산액에 산화 그래핀을 분산시켜 산화 그래핀 용액을 제조하는 단계이다.
- [0052] 구체적으로, 상기 단계 a의 산화 그래핀 분말은 화학적 합성법에 의하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 그래파이트 분말을 과망간산칼륨, 오산화인이 포함된 황산용액에 투입한 후, 이를 걸러내고 탈이온수로 세척하여 건조하면 산처리된 그래파이트 분말을 얻게 된다. 상기 산처리된 그래파이트 분말에 과망산칼륨과 과산화수소를 첨가하고 이를 여과한 후, 미반응된 그래파이트를 제거한다. 또한 상기 반응시 존재한 망간을 제거하기 위하여 염산과 물, 알코올이 혼합된 용액에 세척한 후, 이를 중성이 될 때까지 원심분리기를 통하여 세척을 하면 화학적으로 합성된 산화 그래핀을 얻을 수 있다.
- [0053] 또한, 상기 단계 a의 산화 그래핀 용액에서 산화 그래핀의 함량은 0.0001 내지 0.01 중량%인 것이 바람직하다. 만약, 상기 단계 a의 산화 그래핀 용액에서 산화 그래핀의 함량이 0.0001 중량% 미만인 경우에는 산화 그래핀의 함량이 적어 증착 효과가 미미할 뿐만 아니라, 탄소 섬유에 코팅되는 산화 그래핀 함량이 적어 기계적 강도 및 전기전도도가 부족한 문제가 있으며, 0.01 중량%를 초과하는 경우에는 산화 그래핀이 탄소 섬유에 과량 코팅되어 고분자 기지가 원활하게 섬유 내로 침투되지 못하기 때문에 기계적 강도가 떨어지는 문제가 있다. 상기 단계 a의 산화 그래핀 용액에서 산화 그래핀의 함량은 0.0003 중량%인 것이 가장 바람직하다.
- [0054] 나아가, 상기 단계 a의 분산액은 산화 그래핀을 분산시킬 수 있으며, 전기영동에 적합한 용액이라면 제한 없이 선택하여 사용할 수 있다. 바람직하게는, 염기성 수용액, 극성 비양자성 용매 및 알콜계 유기용매를 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 염기성 수용액의 일례로서 수산화칼륨(KOH) 및 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 사용하

거나, 극성 비양자성 용매의 일례로서 디메틸포름아미드(DMF)를 사용하거나, 알콜계 유기용매의 일례로서 에탄올(Ethanol)을 사용할 수 있다. 가장 바람직하게는 수산화칼륨 및 수산화나트륨 수용액을 사용할 수 있다.

[0055] 다음으로, 상기 단계 b는 상기 단계 a에서 제조된 산화 그래핀 용액에 탄소 섬유 및 스테인레스 스틸 전극을 투입하고 전압을 가하여 산화 그래핀을 증착시키는 단계이다.

[0056] 구체적으로, 상기 단계 b의 산화 그래핀의 증착은 도 1에 나타난 바와 같이 증착될 기관으로 탄소 섬유를 (+) 전극으로 스테인리스 스틸을 (-) 전극에 설치하고 전압을 가함으로써 전기영동에 의해 수행된다. 산화 그래핀은 표면의 카르복실기에 의해 표면에 (-) 전하를 가지게 되는데 이 표면의 (-) 전하에 의해 전원 공급장치에 의해 (+) 전압이 가해진 탄소 섬유 표면에 증착이 가능하다. 이때, 도 1에 나타난 바와 같이, 스테인리스 스틸과 탄소 섬유를 번갈아 위치시킴으로써, 탄소 섬유 양면에 균일하게 산화 그래핀을 증착시킬 수 있으며, 여러 장의 탄소 섬유에 산화 그래핀을 동시에 증착시킬 수 있다.

[0057] 또한, 상기 단계 b에서 산화 그래핀을 증착하기 위하여 전기영동법을 수행할 때, 상기 탄소 섬유 및 스테인레스 스틸 전극 사이의 간격은 2 내지 20 mm인 것이 바람직하며, 5 mm인 것이 가장 바람직하다. 만약, 상기 단계 b에서 탄소 섬유 및 스테인레스 스틸 전극 사이의 간격이 2 mm 미만인 경우에는 서로 반대 전하를 나타내는 전극의 간격이 너무 가까워 전기적 단락이 발생하여 증착이 어려운 문제가 있으며, 20 mm를 초과하는 경우에는 전극과 입자의 표면 전하 간의 상호작용이 떨어져 탄소 섬유로의 산화 그래핀 입자의 이동을 저해시키기 때문에 탄소 섬유에 산화 그래핀을 증착하기 어려운 문제가 있다.

[0058] 나아가, 상기 단계 b에서 산화 그래핀을 증착하기 위하여 전기영동법을 수행할 때, 가해지는 전압은 3 내지 20 V인 것이 바람직하며, 가장 바람직하게는 5 V의 전압을 인가할 수 있다. 만약, 상기 단계 b에서 3 V 미만의 전압을 인가하는 경우에는 낮은 전압에서 증착이 되기 때문에 에너지효율이 높다는 장점이 있지만 증착이 일어나는 힘이 너무 작아 증착 자체가 되지 않을 수 있는 문제가 있으며, 20 V를 초과하는 전압을 인가하는 경우에는 단시간에 너무 두꺼운 산화 그래핀 층이 증착되거나 수계 분산액을 사용하기 때문에 스파크로 인한 사고의 위험이 있는 문제가 있다.

[0059] 또한, 상기 단계 b에서 산화 그래핀을 증착하기 위하여 전기영동법을 수행할 때, 0.5 내지 10 분 동안 수행되는 것이 바람직하며, 1 분 동안 수행하는 것이 가장 바람직하다. 만약, 상기 단계 b에서 전기영동법이 0.5 분 미만으로 수행될 경우에는 탄소 섬유에 산화 그래핀이 충분히 증착되지 못하는 문제가 있으며, 10 분을 초과하는 경우에는 용액 내에 있는 산화 그래핀이 탄소 섬유에 충분히 증착되어 있으므로, 경제적이지 못하고, 산화 그래핀이 과량 증착되어 고분자 수지가 탄소 섬유 내부로 충분히 침투하지 못해 건전한 복합체를 제조하기 어려운 문제가 있다.

[0060] 다음으로, 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 탄소 섬유에 코팅된 산화 그래핀을 부분 환원시키는 단계이다.

[0061] 산화 그래핀이 지닌 친수성 산소 작용기(Oxygen-functional group)는 복합 재료를 보강할 수 있는 높은 가공성을 부여할 수 있으며, 이를 이용한 탄소 섬유 복합체는 물성이 향상되는 장점이 있다. 하지만, 산화 그래핀이 지닌 많은 산소 작용기로 인하여 전하의 이동 경로를 막을 수 있으며, 이에 따라 전기전도도는 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

[0062] 이에, 상기 단계 2에서는 탄소 섬유에 코팅되어 있는 산화 그래핀을 탄소 원소 및 산소 원소의 함량 비율이 3-6 : 1로 부분 환원시키는 단계이다. 상기 부분 환원된 산화 그래핀은 적당한 양의 관능기를 통해 고분자 기지와 친화력을 부여하고, 부분적인 환원으로 복구된 흑연의 육각 구조를 통해 전기 전도도를 증대시킬 수 있고, 탄소 섬유와의 접촉성을 향상시켜 계면 특성을 향상시킬 수 있다.

- [0063] 구체적으로, 상기 단계 2에서 탄소 섬유에 코팅된 산화 그래핀을 부분 환원시키는 방법은 환원제로 처리하여 수행될 수 있다. 상기 환원제는 산화 그래핀을 환원시킬 수 있는 환원제를 제한 없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 요오드화 수소산(Hydroiodic acid)을 사용할 수 있다.
- [0064] 일례로서, 요오드화 수소산을 증류수에 용해시켜 요오드화 수소산 수용액을 준비하고, 상기 제조된 요오드화 수소산 수용액에 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 침지시켜 산화 그래핀의 부분적인 환원을 수행할 수 있다.
- [0065] 이때, 상기 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 침지시키는 산 수용액의 온도는 15 내지 45 °C인 것이 바람직하다. 만약, 상기 산 수용액의 온도가 15 °C 미만일 경우에는 반응속도가 느린 문제가 있으며, 45 °C를 초과하는 경우에는 산화 그래핀의 환원이 과도하게 진행되어 다수의 산소 관능기를 잃게 되며, 부반응 유발 및 에너지 소모가 큰 문제가 있다.
- [0066] 또한, 상기 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 산 수용액에 침지시키는 시간은 1 내지 60 분인 것이 바람직하다. 만약, 상기 침지시키는 시간이 1 분 미만일 경우에는 시간이 너무 짧아 충분히 산화 그래핀을 환원시키지 못하는 문제가 있으며, 60 분을 초과하는 경우에는 완전히 환원된 산화 그래핀을 형성하는 문제가 있다.
- [0067] 다음으로, 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2까지 수행된 탄소 섬유 복수개를 적층하고, 적층체로 고분자 기지를 부가하여 탄소 섬유 복합체를 제조하는 단계이다.
- [0068] 구체적으로, 상기 단계 2의 고분자 기지는 에폭시 수지, 페놀 수지, 비닐에스터 수지, 불포화 폴리에스테르 수지 등의 열경화성 수지와 폴리에스테르 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리이미드 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리에테르 에테르케톤 수지, 폴리에테르설폰 수지 및 폴리염화비닐 수지 등의 열가소성 수지를 사용할 수 있으나, 통상적인 탄소 섬유 복합체에 사용되는 고분자 기지라면 사용할 수 있으며, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0069] 또한, 상기 단계 3의 탄소 섬유 복합체의 제조는 진공성형(VARTM, Vacuum assisted resin transfer molding), 압축 성형, 진공백 성형 및 오토클레이브 성형 등의 방법을 통해 수행할 수 있다. 바람직하게는, 진공성형 방법을 통해 수행할 수 있다.
- [0070] 이때, 상기 진공성형(VARTM, Vacuum assisted resin transfer molding)은 진공의 힘을 이용하여 고분자 수지가 주입되면서 금형 내부의 기포를 배출시키며 대기압만큼의 힘으로 진공백 면을 통하여 수지의 압력이 가해져 제품 내부의 기공을 줄여주고 섬유 체적율을 높여줄 수 있는 가공방법이다.
- [0071] 본 발명에 따른 탄소섬유강화플라스틱 복합체는 상기 진공성형을 통해 가공됨으로써 기공 등이 포함되어 균열이 발생할 가능성을 낮추고, 섬유 체적율을 높일 수 있다.
- [0072] 또한, 본 발명은
- [0073] 상기의 탄소 섬유 복합체를 포함하는 항공기 재료를 제공한다.
- [0074] 항공기 재료는 가벼워야 할 뿐만 아니라 비행하중을 지지할 수 있는 충분한 강도 및 강성이 요구되므로 날개 설계에 탄소 섬유 복합체가 사용된다.
- [0075] 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합체는 탄소 섬유에 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅되어 계면 특성을 향상시켰으며, 이에 따라 고분자 수지와 접착력이 향상되어 뛰어난 기계적 강도를 가진다. 또한, 첨가되는 산화 그래핀 함량이 일반적으로 사용되는 탄소 나노 튜브 또는 산화 그래핀의 함량보다 약 1/1000을 사용함으로써 경제적이다.
- [0076] 나아가, 본 발명은

- [0077] 상기의 탄소 섬유 복합재를 포함하는 전자파 차폐재를 제공한다.
- [0078] 전기/전자 제품의 다기능, 소형화 및 정보통신기기의 발전으로 전자파 사용대역이 점점 고주파 대역으로 이동하는 등 일상생활에서 전자기파 공해가 꾸준히 증가하는 추세이다. 이로 인한 폐해로서, 배출된 전자기파가 주변 기기의 오작동이나 시스템 오류를 유발할 수 있는 문제가 있으며, 인체에 발열을 유발하는 등의 직접적인 피해를 주는 문제가 있다. 따라서, 이를 방지하는 효과적인 전자기파 차폐 기술의 개발은 그 중요성을 더해가고 있다.
- [0079] 이에, 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합재를 포함하는 전자파 차폐재는 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 포함함으로써, 높은 전기전도도와 높은 기계적 강도를 가지고 있다.
- [0080] 또한, 일반적으로 사용되는 탄소 나노 튜브 또는 산화 그래핀의 함량보다 약 1/1000의 함량만으로도 충분한 기계적 강도 및 전기전도도를 가질 수 있어 경제적이며, 복합 수지를 사출하는 공정만으로 제품화가 가능하기 때문에 생산가격 및 생산성 측면에서 이점을 가진다.
- [0081] 이하, 본 발명을 하기의 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세하게 설명한다.
- [0082] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0083] <제조예 1> 산화 그래핀의 합성
- [0084] 산화 그래핀의 제조는 변형된 Hummers 방법을 이용하였다.
- [0085] 단계 1: 그라파이트 분말(Graphite, Aldrich) 10 g을 황산(Sulphuric acid, Aldrich) 50 mL에 투입한 후, 과황화칼륨(Potassium persulfate, Aldrich) 10 g과 오산화인(Phosphorus pentoxide, Aldrich) 10 g을 혼합하여 80 °C의 온도에서 4 시간 동안 반응시킨다. 그 후, 상기 용액에 증류수 2 L를 첨가하여 희석시킨 후, 12 시간 동안 교반시킨다.
- [0086] 또한, 상기 교반시킨 용액을 에스터 셀룰로오스 멤브레인 필터(Millipore, 0.2 μm)를 사용하여 여과시킨 후, 전처리된 그라파이트 분말을 증류수로 세척하여 진공 오븐에서 건조시킨다.
- [0087] 단계 2: 80 mL의 증류수, 62 g의 오산화인(Aldrich) 및 480 mL의 황산(Aldrich)가 혼합된 용액을 0 °C의 얼음 욕조에 넣어 용액의 온도를 0 °C로 유지한 후, 상기 단계 1에서 전처리된 그라파이트 분말 4 g과 과망간산칼륨(Potassium permanganat, Aldrich) 24 g을 혼합하여 12 시간 동안 교반시킨다. 그 후, 소니케이터(Power Sonic 410, Hwashin Instrument)를 사용하여 상기 용액을 1 시간 동안 초음파 처리를 수행하였다.
- [0088] 그 후, 상기 초음파 처리된 용액에 600 mL의 물을 첨가하고, 이어 과산화수소(Hydrogen peroxide, Aldrich) 8.0 mL를 첨가하였다. 상기 용액을 일주일동안 하루에 2 시간씩 추가 교반과 초음파 처리를 수행하였다.
- [0089] 단계 3: 상기 단계 2의 추가 교반과 초음파 처리가 수행된 용액의 반응하지 않은 과망간산칼륨 입자를 녹이기 위하여, 염산(Hydrochloric acid, Aldrich) 300 mL와 에탄올(Ethanol, Aldrich) 300 mL를 첨가하였다.
- [0090] 상기 혼합물을 1 시간 동안 7,500 RPM의 속도로 원심분리를 수행하였다. 분리된 상층액이 중화될 때까지 메탄올/에테르(3:2) 용액으로 세척하고, 반복하여 원심분리를 수행한다.
- [0091] 이후, 퇴적되는 산화 그래핀 분말을 회수하여 12 시간 동안 실온에서 진공 건조하였다.
- [0092] <실시예 1> 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유의 제조 1

- [0093] 단계 1: 제조예 1에서 합성한 산화 그래핀 10 mg을 3.5 L의 물에 분산시켜 3.0×10^{-4} 중량%의 산화 그래핀 분산액을 제조하였다.
- [0094] 단계 2: 상기 단계 1에 분산액을 반응 용기에 담고, 탄소 섬유 직물(80×80 mm, 면밀도= 22 mg/cm^2 , TR30, Mitsubishi)과 1.0 mm 두께의 스테인리스 스틸 기판을 각각 (+), (-)전압을 가해 줄 수 있도록 전압 공급 장치(6035A System DC Power Supply, Agilent Technologies)로 연결을 한다.
- [0095] 두 전극간의 간격은 5 mm로 고정하고, 증착을 위한 전압은 5 V, 전압을 인가하는 시간은 1 분간 상온에서 수행하여 탄소 섬유 직물에 산화 그래핀을 코팅하였다.
- [0096] 단계 3: 상기 단계 2에서 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유 직물을 10.0 %의 요오드화 수소산 수용액에 실온에서 10 분 동안 침지시켜 산화 그래핀을 환원시킨다.
- [0097] 환원 후, 상기 탄소 섬유 직물을 탄산 수소나트륨(Sodium bicarbonate, Aldrich) 용액, 증류수 및 아세톤(Acetone, Aldrich)으로 세척하고, 150 °C 오븐에서 24 시간 동안 건조시켜 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 제조하였다.
- [0098] <실시예 2> 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유의 제조 2
- [0099] 상기 실시예 1의 단계 1에서 제조예 1에서 합성한 산화 그래핀 100 mg을 3.5 L의 물에 분산시켜 3.0×10^{-3} 중량%의 산화 그래핀 분산액을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 제조하였다.
- [0100] <실시예 3> 탄소 섬유 복합재의 제조 1
- [0101] 단계 1: 실시예 1에서 제조된 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 14 장 적층하였다.
- [0102] 단계 2: 상기 단계 1에서 적층된 탄소 섬유에 진공성형(VARTM, Vacuum assisted resin transfer molding) 공정으로 에폭시 수지(YD-128, Kukdo Chemicals)와 경화제(KBH-1089, Kukdo Chemicals)를 주입한 후, 120 °C의 고온가압기에서 2 시간 동안 경화하여 탄소 섬유 복합재를 제조하였다.
- [0103] <실시예 4> 탄소 섬유 복합재의 제조 2
- [0104] 상기 실시예 3의 단계 1에서 실시예 2에서 제조된 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 적층한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 탄소 섬유 복합재를 제조하였다.
- [0105] 대조군
- [0106] 탄소 섬유 직물(80×80 mm, 면밀도= 22 mg/cm^2 , TR30, Mitsubishi)을 대조군으로 비교하였다.
- [0107] <비교예 1>
- [0108] 단계 1: 제조예 1에서 합성한 산화 그래핀 10 mg을 3.5 L의 물에 분산시켜 3.0×10^{-4} 중량%의 산화 그래핀 분산액을 제조하였다.

- [0109] 단계 2: 상기 단계 1에 분산액을 반응 용기에 담고, 탄소 섬유 직물(80 × 80 mm, 면밀도=22 mg/cm², TR30, Mitsubishi)과 1.0 mm 두께의 스테인리스 스틸 기판을 각각 (+), (-)전압을 가해 줄 수 있도록 전압 공급 장치(6035A System DC Power Supply, Agilent Technologies)로 연결을 한다.
- [0110] 두 전극간의 간격은 5 mm로 고정하고, 증착을 위한 전압은 5 V, 전압을 인가하는 시간은 1 분간 상온에서 수행하여 탄소 섬유 직물에 산화 그래핀을 코팅하였다.
- [0111] <비교예 2>
- [0112] 상기 실시예 1의 단계 3에서 요오드화 수소산 수용액에 90 분 침지시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 완전히 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 제조하였다.
- [0113] <비교예 3>
- [0114] 상기 실시예 1의 단계 1에서 제조예 1에서 합성한 산화 그래핀 1 mg을 3.5 L의 물에 분산시켜 3.0 × 10⁻⁵ 중량%의 산화 그래핀 분산액을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 제조하였다.
- [0115] <비교예 4>
- [0116] 상기 실시예 1의 단계 1에서 제조예 1에서 합성한 산화 그래핀 1 g을 3.5 L의 물에 분산시켜 3.0 × 10⁻² 중량%의 산화 그래핀 분산액을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 제조하였다.
- [0117] <비교예 5>
- [0118] 상기 실시예 3의 단계 1에서 대조군인 탄소 섬유를 적층한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 탄소 섬유 복합재를 제조하였다.
- [0119] <비교예 6>
- [0120] 상기 실시예 3의 단계 1에서 비교예 1에서 제조된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 적층한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 탄소 섬유 복합재를 제조하였다.
- [0121] <비교예 7>
- [0122] 상기 실시예 3의 단계 1에서 비교예 2에서 제조된 완전히 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 적층한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 탄소 섬유 복합재를 제조하였다.
- [0123] <비교예 8>
- [0124] 상기 실시예 3의 단계 1에서 비교예 3에서 제조된 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 적층한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 탄소 섬유 복합재를 제조하였다.
- [0125] <비교예 9>
- [0126] 상기 실시예 3의 단계 1에서 비교예 4에서 제조된 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 적층한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 탄소 섬유 복합재를 제조하였다.

[0127] <실험예 1> 탄소 섬유에 코팅된 산화 그래핀의 함량 분석

[0128] 본 발명에 따른 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유에서, 탄소 섬유에 코팅된 산화 그래핀의 함량을 확인하기 위하여, 다양한 농도(0.001, 0.002, 0.0035, 0.0075, 0.015, 0.03 중량%)를 가지는 산화 그래핀 수용액들의 흡광도를 400 nm 파장의 자외선-가시광선 분광기(Ultraviolet-Visible Spectroscopy, Cray 5000, Agilent Technologies)를 사용하여 분석하였고, 이를 도 2 및 표 1에 나타내었다.

[0129] 도 2에 나타낸 바와 같이, 묽은 현탁액은 비어-람버트 법칙(Beer-Lambert Law)을 따르기 때문에, 흡광도(Absorbance)와 농도(Concentration)는 선형 관계가 있다. 따라서, 코팅되는 산화 그래핀의 농도(ΔC)는 흡광도의 변화를 가져오고, 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유의 농도(C_{G0} , 중량%)는 하기 계산식 1을 통해 계산할 수 있다.

[0130] <계산식 1>

[0131]
$$C_{G0} = (M \cdot \Delta C) / (d_A \cdot N \cdot A)$$

[0132] (상기 계산식 1에서 M은 산화 그래핀 분산액의 총 용량이고, d_A 는 탄소 섬유의 면밀도(22 mg/cm^2)이고, N은 탄소 섬유의 갯수(14 장)이고, A는 탄소 섬유의 면적(64 cm^2)이다.)

[0133] 따라서, 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 탄소 섬유에 코팅된 산화 그래핀의 함량은 전체 중량에 대하여 7×10^{-4} 중량%이고, 실시예 2의 경우에는 7×10^{-3} 중량%, 비교예 3의 경우에는 7×10^{-5} 중량%, 비교예 4의 경우에는 7×10^{-2} 중량%인 것을 알 수 있었다.

표 1

[0134]

	산화 그래핀의 농도 (중량%)	
	산화 그래핀 분산액	산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유
실시예 1	3×10^{-4}	7×10^{-4}
실시예 2	3×10^{-3}	7×10^{-3}
비교예 3	3×10^{-5}	7×10^{-5}
비교예 4	3×10^{-2}	7×10^{-2}

[0135] <실험예 2> 산화 그래핀의 부분적인 환원 분석

[0136] 본 발명에 따른 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유에서, 탄소 섬유에 코팅된 산화 그래핀이 부분 환원되었는지 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 부분 환원된 산화 그래핀 및 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유들을 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, Theta Probe AR-XPS System, VG ESCALAB MKII spectrometer)과 푸리에 변환 적외선 분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, Nicolet iS10, Thermo Scientific)을 사용하여 분석하였고, 이를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[0137] 도 3에 나타낸 바와 같이, 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유인 실시예 1과 산화 그래핀이 코팅된 탄

소 함유인 비교예 1의 C 1s X-선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼을 살펴보면, 각각의 결합 에너지에 따라 4 개의 피크(Peak)가 나타난다. 284.7 eV의 결합 에너지에서는 sp^2 -혼성화 탄소(C=C)의 피크가 나타나며, 286.3 eV의 결합 에너지에서는 C-O의 피크가, 287.7 eV의 결합 에너지에서는 C=O의 피크가, 288.9 eV의 결합 에너지에서는 O-C=O의 피크가 나타난다.

[0138] 이때, 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 함유인 실시예 1의 스펙트럼에서 산소가 함유된 탄소 종이 나타내는 피크의 세기를 살펴보면, 산화 그래핀이 코팅된 탄소 함유인 비교예 1의 스펙트럼에서 산소가 함유된 탄소 종이 나타내는 피크보다 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 1에서 sp^2 -혼성화 탄소(C=C) 피크의 세기가 향상하는 것을 통해 흑연 구조가 회복되는 것을 확인하였다. 이에 따라, 실시예 1의 탄소 함유에 코팅된 산화 그래핀이 부분 환원되었다는 것을 확인할 수 있다.

[0139] 또한, 도 4에 나타난 바와 같이, 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 함유인 실시예 1과 산화 그래핀이 코팅된 탄소 함유인 비교예 1의 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR) 스펙트럼을 살펴보면, 3420 cm^{-1} 의 파수에서는 O-H 신축(Stretch) 피크, 1720 cm^{-1} 의 파수에서는 카르복실(Carboxyl) C=O 피크, 1618 cm^{-1} 의 파수에서는 방향족(Aromatic) C=C 피크, 1398 cm^{-1} 의 파수에서는 O-H 진동(Vibration) 피크, 1228 cm^{-1} 의 파수에서는 에폭시 C-O 피크, 1042 cm^{-1} 의 파수에서는 하이드록실(Hydroxyl) C-O 피크가 나타난다.

[0140] 이때, X-선 광전자 분광법(XPS)에서 살펴본 것과 마찬가지로, 1720 cm^{-1} 의 파수에서 나타나는 카르복실 C=O 피크의 강도는 비교예 1보다 실시예 1에서 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 1618 cm^{-1} 의 파수에서 나타나는 방향족 C=C는 실시예 1에서 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0141] 따라서, 실시예 1의 탄소 함유에 코팅된 산화 그래핀이 부분 환원되었다는 것을 확인할 수 있었다.

[0142] <실험예 3> 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 함유의 표면 분석

[0143] 본 발명에 따른 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 함유에서, 탄소 함유에 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅되었는지 확인하기 위하여, 상기 대조군 1과 실시예 1, 실시예 2, 비교예 3 및 비교예 4에서 제조된 탄소 함유들을 주사 전자 현미경(Scanning electron microscopy, JEOL, JSM-5800)을 사용하여 분석하였고, 이를 도 5에 나타내었다.

[0144] 도 5(d)에 나타난 바와 같이, 대조군인 산화 그래핀이 코팅되지 않은 탄소 함유의 표면을 살펴보면, 어떤 것도 코팅되어 있지 않은 탄소 함유 표면을 확인할 수 있다. 또한, 도 5(e)에 나타난 바와 같이, 부분 환원된 산화 그래핀이 7×10^{-5} 중량%가 코팅된 탄소 함유인 비교예 3의 경우에도 극미량의 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅되어 있기 때문에, 관찰하기 어려운 문제가 있었다.

[0145] 반면, 도 5(a) 및 도 5(b)에 나타난 바와 같이, 부분 환원된 산화 그래핀이 7×10^{-4} 중량%가 코팅된 탄소 함유인 실시예 1의 경우에는 탄소 함유 표면에 부분 환원된 산화 그래핀이 균일하게 코팅되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 5(c)에 나타난 바와 같이, 부분 환원된 산화 그래핀이 7×10^{-3} 중량%가 코팅된 탄소 함유인 실시예 2의 경우에는 탄소 함유 표면에 더욱 많은 양의 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅되어 있는 것을 확인하였다.

[0146] 이때, 도 5(f)에 나타난 바와 같이, 부분 환원된 산화 그래핀이 7×10^{-2} 중량%가 코팅된 탄소 함유인 비교예 4의 경우에는 부분 환원된 산화 그래핀이 두껍게 코팅되어 있는 것을 확인하였다. 비교예 4와 같이 두꺼운 산화 그래핀 층은 배리어층(Barrier layer)를 형성하여 탄소 함유의 마이크로-채널(Micro-channel)을 차단할 수 있기 때문에, 에폭시 수지를 사용하여 탄소 함유 복합재를 제조할 경우 에폭시 수지를 채우기 어려운 문제가 발생한다.

[0147] <실험예 4> 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유 표면의 계면 특성 분석

[0148] 본 발명에 따른 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유의 계면 특성을 확인하기 위하여, 상기 대조군 1과 실시예 1에서 제조된 탄소 섬유를 빌헬미 방법(Wilhelmy method, K100SF tensiometer, Kruss) 및 광학 현미경(Optical microscope, LV100POL, Nikon)을 사용하여 분석하였으며, 이를 도 6 및 표 2에 나타내었다.

[0149] 빌헬미 방법은 다음과 같다. 5 개의 섬유(5.0 mm)를 각각 준비하여, 백금 홀더에 1.0 mm 간격으로 평행하게 배치하고, 접촉 속도를 0.005 mm/초로 설정하였다. 또한, 표면 에너지의 극성과 분산 요소를 결정짓기 위하여, 탐침 액체로 정제된 물과 다이아이오도메탄(diiodomethane)을 사용하였으며, 하기 계산식 2에서 나타낸 오웬스-벤트 방정식(Owens-wendt equation)을 사용하였다.

[0150] <계산식 2>

[0151]
$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} + 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}$$

[0152] (상기 계산식 2에서 W_a 는 접착일(Work of adhesion)이고, γ 는 표면 에너지이고, θ 는 접촉각이다. 또한, 첨자 L과 S는 각각 테스트 액체와 고체(탄소 섬유)이고, p와 d는 극성과 분산 요소이다.)

표 2

[0153]

	접촉각 (°)		표면 에너지 (mN/m ²)		
	물	다이아이오도메탄	극성 요소	분산 요소	총합
실시예 1	75.9	75.2	18.7	19.9	38.6
비교예 1	76.2	65.2	11.6	19.7	31.3

[0154] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유인 실시예 1의 경우, 물에 대한 접촉각이 75.9°를 나타내며, 대조군의 물에 대한 접촉각인 76.2°보다 낮은 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1의 경우 물에 대한 접촉각과 다이아이오도메탄에 대한 접촉각이 각각 75.9° 및 75.2°로 유사한 것을 확인하였다.

[0155] 또한, 실시예 1에서 제조된 탄소 섬유는 분산 요소는 19.9 mN/m²로 대조군과 유사한 값을 가지면서 표면 에너지의 극성 요소는 18.7 mN/m²로 매우 높이 증가하여 총 38.6 mN/m²를 나타낸다. 이는, 실시예 1의 탄소 섬유에 코팅된 부분 환원된 산화 그래핀이 산소 기반의 작용기를 많이 지니고 있기 때문이다. 이에 따라, 실시예 1의 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유는 접착일이 증가할 수 있다.

[0156] 또한, 도 6에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 및 대조군의 탄소 섬유에 각각 에폭시 수지를 마이크로-드롭(Micro-drop) 하였을 때의 접촉각이 각각 58° 및 77°임을 확인할 수 있다. 이는 부분 환원된 산화 그래핀의 저면(Basal plane)에 에폭시기(Epoxy group)가 존재하기 때문이며, 이에 따라 에폭시 수지와 용이하게 결합할 수 있다. 나아가, 부분 환원된 산화 그래핀에서 다른 하이드록실기(-OH)를 기반으로 하는 기능성 작용기는 에폭시 수지에 존재하는 많은 사이트(Site)와 수소 결합(Hydrogen bonding)을 할 수 있다.

[0157] 따라서, 증가된 표면 에너지와 함께, 탄소 섬유의 에폭시에 대한 젖음성이 효과적으로 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0158] <실험예 5> 탄소 섬유 복합재의 전기전도도 분석

[0159] 본 발명에 따른 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 포함하는 탄소 섬유 복합재의 전기전도도를 확인하기 위하여, 상기 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 5 내지 비교예 9에서 제조된 탄소 섬유 복합재들을 15.0 ×

15.0 × 3.0 mm(너비 × 길이 × 두께)의 크기로 제조하고, 멀티미터(Keithley 2100, Keithley)를 사용하여 분석하였으며, 이를 도 7에 나타내었다.

[0160] 도 7에 나타난 바와 같이, 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 5 내지 비교예 9에서 제조된 탄소 섬유 복합재들은 평면 방향(In-plane)으로 측정된 전기전도도가 두께 방향(Through-the-thickness)으로 측정된 전기전도도보다 훨씬 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 적층 구조(Laminated structure) 때문에 발생하는 것으로서, 연속적으로 탄소 섬유가 평면 방향으로 배열되는 동안 높은 저항을 가진 에폭시 수지가 탄소 섬유와 직렬의 수직방향으로 배치되기 때문이다.

[0161] 이때, 부분 환원된 산화 그래핀의 함량에 따라 평면 방향 및 두께 방향에서의 전기전도도 모두 향상되는 것을 확인할 수 있다. 비교예 5에서 제조된 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅되어 있지 않은 탄소 섬유를 포함하는 탄소 섬유 복합재와 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 포함하는 탄소 섬유 복합재인 실시예 3을 비교하였을 때, 평면 방향의 전기전도도는 약 25 % 향상하는 것을 확인할 수 있으며, 두께 방향의 전기전도도는 약 350 % 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0162] 이러한 전기전도도 향상은 탄소 섬유 사이에 코팅되어 있는 부분 환원된 산화 그래핀이 전도성(electrically conductive) 네트워크를 형성하기 때문이다.

[0163] 한편, 환원이 이루어지지 않은 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 포함하는 탄소 섬유 복합재인 비교예 6의 경우에는 전기 전도도가 없는, 원이 이루어지지 않은 산화 그래핀이 저항으로 작용하여 두께 방향의 전기 전도도가 비교예 5에서 제조된 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅되어 있지 않은 탄소 섬유를 포함하는 탄소 섬유 복합재보다 더 낮아짐을 확인할 수 있다.

[0164] 이에 따라, 부분 환원된 산화 그래핀을 코팅된 탄소 섬유를 포함하는 탄소 섬유 복합재는 높은 전기전도도를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0165] <실험예 6> 탄소 섬유 복합재의 기계적 강도 분석

[0166] 본 발명에 따른 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 포함하는 탄소 섬유 복합재의 기계적 강도를 확인하기 위하여, 상기 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 5 내지 비교예 9에서 제조된 탄소 섬유 복합재들을 단보 전단 시험(Short-beam shear test, ASTM D2344)을 통해 층간 전단 강도(Interlaminar shear strength, ILSS)를 측정하였으며, 이를 도 8에 나타내었다.

[0167] 도 8에 나타난 바와 같이, 부분 환원된 산화 그래핀의 함량이 7×10^{-5} 중량%인 탄소 섬유를 포함하는 비교예 8의 탄소 섬유 복합재는 부분 환원된 산화 그래핀의 낮은 함량으로 인해 층간 전단 강도의 변화는 거의 없는 것을 확인하였다. 또한, 부분 환원된 산화 그래핀의 함량이 7×10^{-2} 중량%인 탄소 섬유를 포함하는 비교예 9의 탄소 섬유 복합재는 층간 전단 강도가 매우 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

[0168] 이는, 탄소 섬유에 코팅되어 있는 부분 환원된 산화 그래핀이 과량 존재하여 에폭시 수지의 침투를 방해함으로써 탄소 섬유 복합재에 거대한 기공이 형성되기 때문이다.

[0169] 또한, 완전하게 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 포함하는 비교예 7의 탄소 섬유 복합재의 경우에도 층간 전단 강도가 떨어짐을 확인할 수 있는데, 이는 산화 그래핀의 산소 관능기가 모두 사라져 에폭시 수지와 결합력이 매우 낮아졌기 때문이다.

[0170] 반면, 부분 환원된 산화 그래핀의 함량이 7×10^{-4} 중량% 및 7×10^{-3} 중량%인 탄소 섬유를 포함하는 실시예 3

및 실시예 4의 탄소 섬유 복합재의 경우에는 층간 전단 강도가 매우 높아진 것을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 3의 경우에는 대조군인 탄소 섬유를 포함하는 탄소 섬유 복합재인 비교예 5보다 층간 전단 강도가 14 % 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0171] 이는, 충분한 양의 부분 환원된 산화 그래핀을 통해 탄소 섬유와 에폭시 수지 사이의 계면 특성이 향상되었기 때문이다.

[0172] <실험예 7> 탄소 섬유 복합재의 균열 형상 분석

[0173] 본 발명에 따른 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유를 포함하는 탄소 섬유 복합재의 균열 형상을 확인하기 위하여, 상기 실시예 3 및 비교예 5에서 제조된 탄소 섬유 복합재들을 단보 전단 시험(Short-beam shear test, ASTM D2344)을 수행하고 난 후, 주사 전자 현미경(Scanning electron microscopy, JEOL, JSM-5800)을 사용하여 분석하였으며, 이를 도 9에 나타내었다.

[0174] 도 9에 나타낸 바와 같이, 대조군인 탄소 섬유를 포함하는 탄소 섬유 복합재인 비교예 5의 경우에는 에폭시 수지가 풍부한 지역에서 균열이 시작되어 그 균열이 적층 되어 있는 층으로 전파되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 비교예 5에서 제조된 탄소 섬유 복합재는 낮은 계면 결합으로 인해 에폭시 수지와 쉽게 떨어져 매끄러운 표면을 보이는 것을 확인하였다.

[0175] 반면, 부분 환원된 산화 그래핀의 함량이 7×10^{-4} 중량%인 탄소 섬유를 포함하는 실시예 3의 탄소 섬유 복합재의 경우에는 탄소 섬유에 코팅되어 있는 부분 환원된 산화 그래핀이 탄소 섬유와 에폭시 수지 계면에서 균열이 전파되는 것을 효과적으로 지연시키며 방지하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 계면을 따라 전파되는 균열을 억제함으로써, 발생하는 하중을 탄소 섬유에 효과적으로 전파하여 에폭시 수지가 파손되는 것이 아닌, 탄소 섬유가 파손되는 현상이 발생하였다. 나아가, 실시예 3의 탄소 섬유 표면에는 여전히 에폭시 수지가 다량 존재함으로써 탄소 섬유와 에폭시 수지 사이의 강한 결합을 확인할 수 있었다.

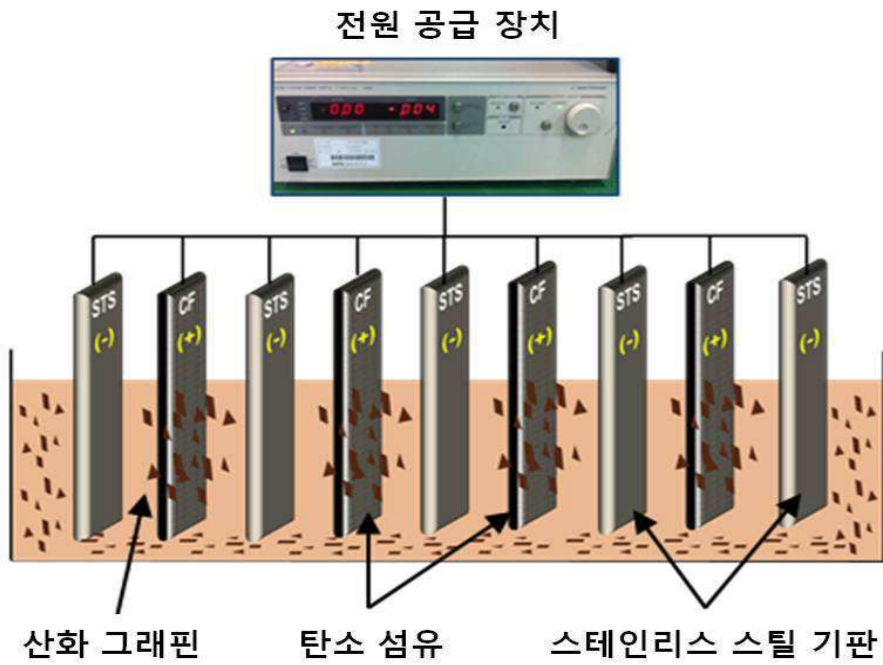
[0176] 따라서, 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합재는 부분 환원된 산화 그래핀을 포함함으로써, 적당한 양의 관능기를 통해 고분자 기지와 친화력을 부여하고, 부분적인 환원을 통해 전기전도도를 증가시키고 동시에, 탄소 섬유와의 접착성을 향상시킬 수 있어 계면 특성을 향상시킬 수 있다.

[0177] 또한, 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합재는 부분 환원된 산화 그래핀 양이 부분 환원된 산화 그래핀이 코팅된 탄소 섬유 전체 중량에 대하여 약 0.001 중량%로 필러(Filler)인 산화 그래핀의 양을 획기적으로 줄여, 매우 경제적이다.

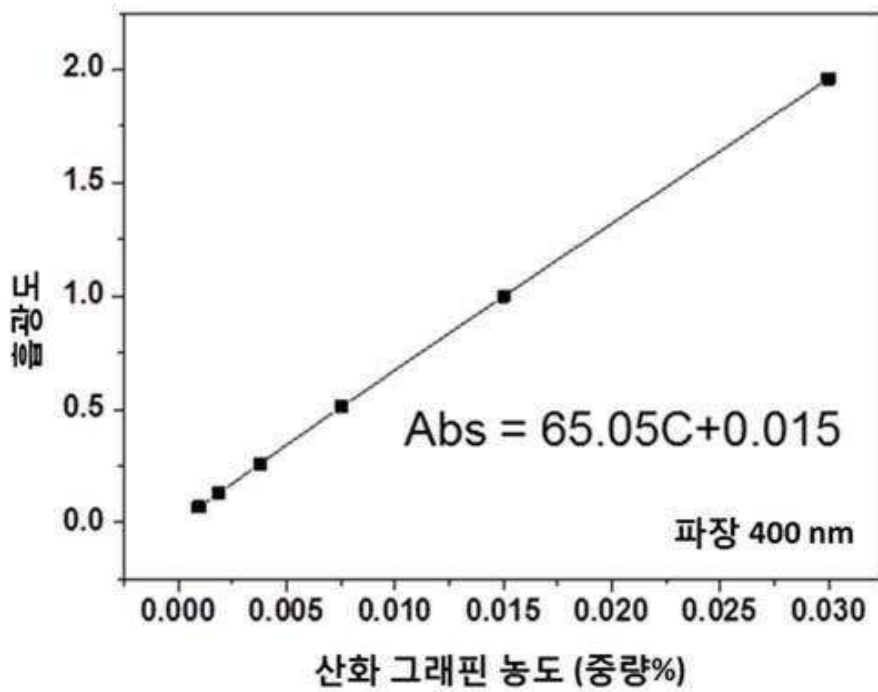
[0178] 나아가, 본 발명에 따른 탄소 섬유 복합재는 기계적 강도가 향상되며, 전기전도도가 향상된다.

도면

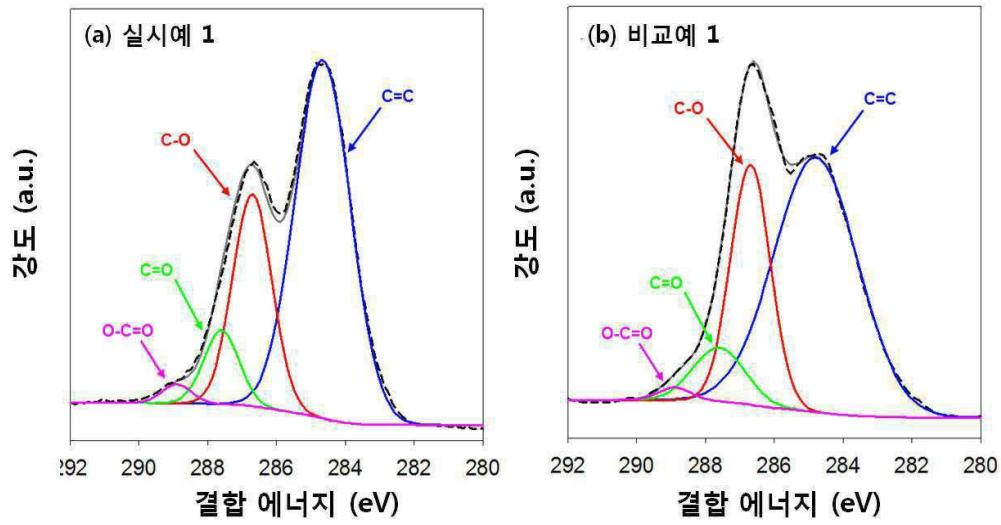
도면1



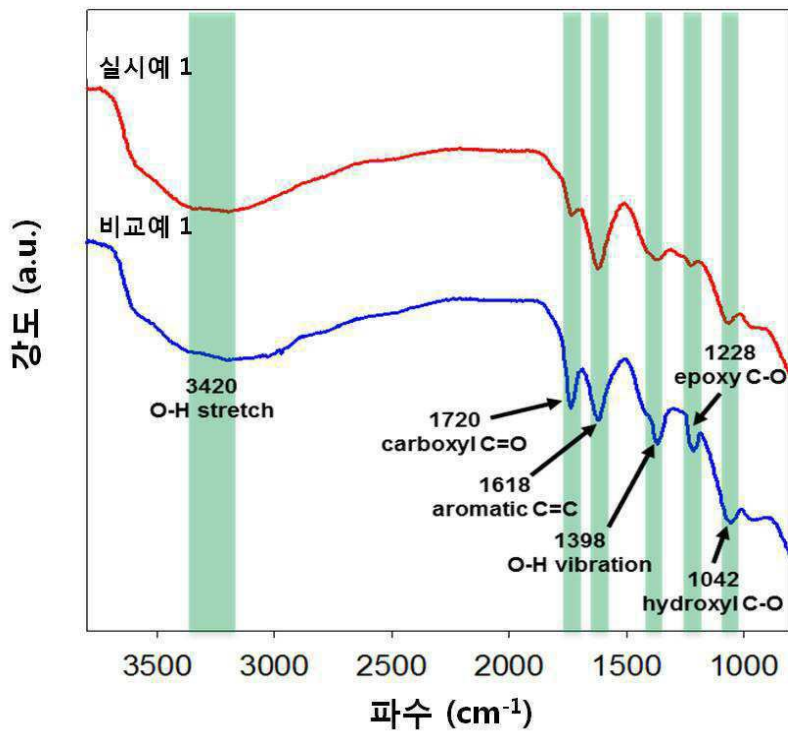
도면2



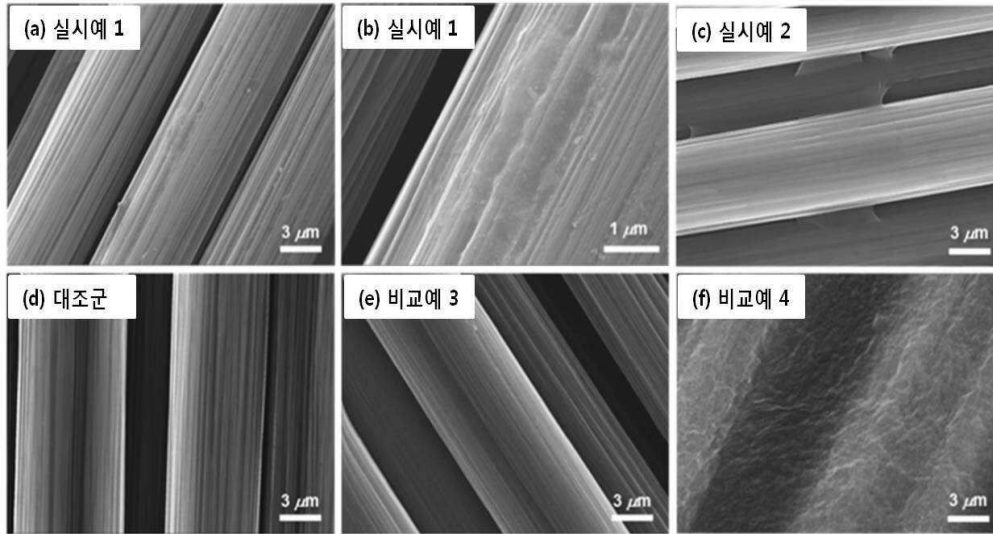
도면3



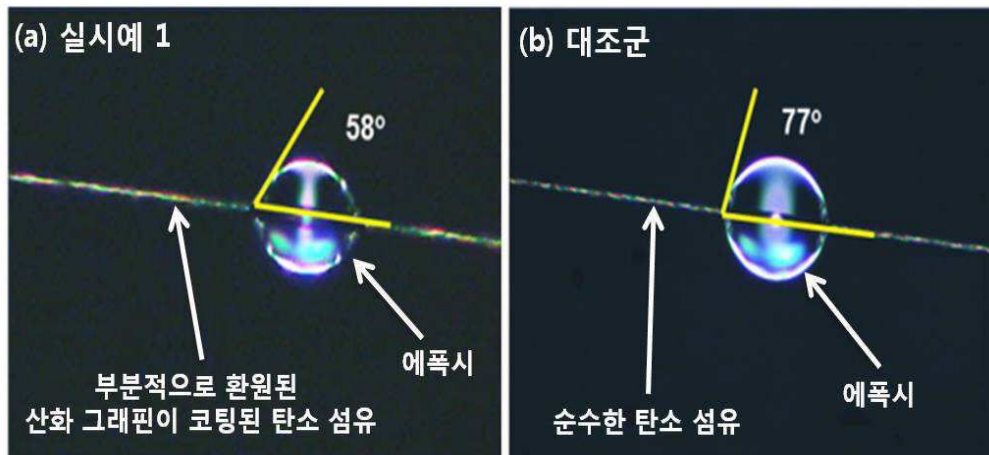
도면4



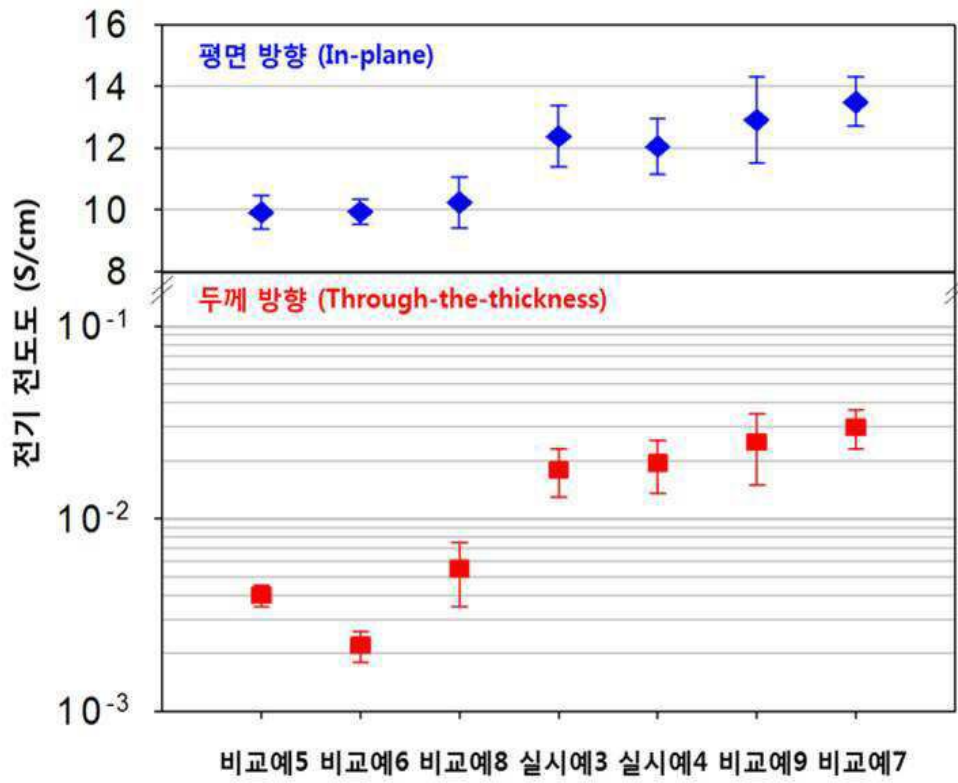
도면5



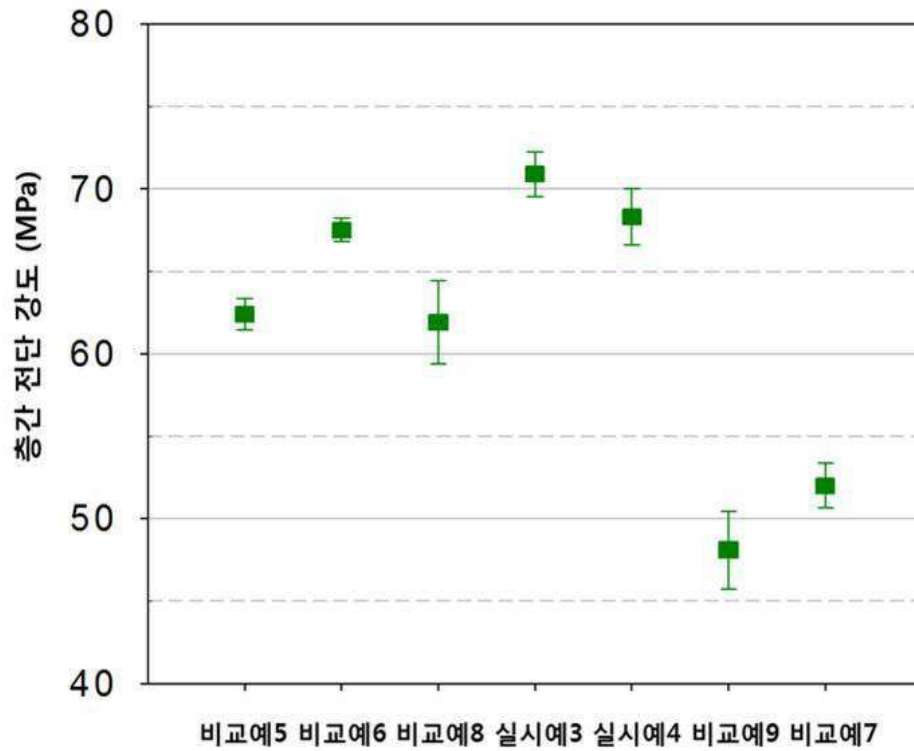
도면6



도면7



도면8



도면9

