(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년04월18일
(11) 등록번호 10-1029734
(24) 등록일자 2011년04월11일

(51) Int. Cl.
H01B 1/24 (2006.01) *H01B 1/04* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0041019
(22) 출원일자 2010년04월30일
심사청구일자 2010년04월30일
(56) 선행기술조사문헌
JP2008183640 A*
KR1020090103085 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 라이온켐텍
대전광역시 대덕구 문평동 41-5
(72) 발명자
김형일
대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 132동 1304호
김효철
대전광역시 서구 용문동 230-14 성원빌라 201호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
권오식, 김종관, 박창희

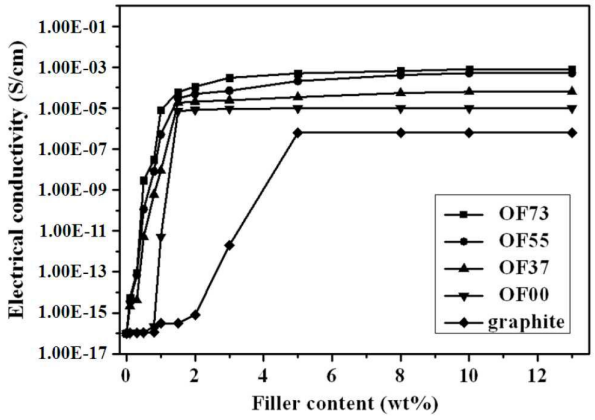
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 김준규

(54) 함산소불소화 처리된 그라핀을 포함하는 전기전도성 고분자 복합재료의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 건식 함산소불소화 처리에 의하여 표면개질된 그라핀(박리된 흑연)을 이용하여 고분자 복합재료의 전기전도 특성을 향상시키는 방법에 관한 것으로, 구체적으로는 그라핀을 건식 함산소불소화 처리하여 그라핀의 표면에 친수성 관능기를 도입시킴으로써 고분자 복합재료의 원료인 단량체, 액체 매질 또는 예비중합체에 균일하게 분산시킬 수 있을 뿐만 아니라, 그라핀의 건식 함산소불소화 처리 정도에 따라 상기 그라핀을 포함하는 고분자 복합재료의 전기전도 특성을 조절하는 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

진동휘

경상북도 포항시 북구 학잠동 동아아파트 102동 1804호

최기섭

경기도 광명시 하안동 주공아파트 711동 1105호

홍민혁

충청북도 청주시 흥덕구 복대2동 2158

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 M-02-20080703151105

부처명 교육과학기술부 · 한국산업기술진흥원

연구관리전문기관

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 인조대리석 고기능화를 위한 제조공정 및 재활용 기술개발

기여율

주관기관 (주) 라이온켐텍

연구기간 2008년 08월 01일 ~ 2011년 04월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

함산소불소화(oxyfluorination) 처리로 표면이 개질된 그라핀(graphene)에 친수성 관능기를 도입하는 단계; 상기 친수성 관능기가 도입된 그라핀을 고분자 복합재료 조성물에 충진하는 단계; 상기 그라핀이 충진된 고분자 복합재료 조성물을 경화시키는 단계;를 포함하며, 상기 고분자 복합재료 조성물은 아크릴계수지시럽, 상기 아크릴계수지시럽 100중량부에 대하여 가교제로서 다관능성 아크릴계 모노머 0.1 내지 10중량부 및 개시제 0.1 내지 5중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기전도성 고분자 복합재료의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 함산소불소화(oxyfluorination)는 그라핀(graphene)을 산소 및 불소의 혼합기체를 이용하여 반응기내 총 압력이 0.1 내지 5.0 bar에서 5 내지 30분 동안 처리한 것을 특징으로 하는 전기전도성 고분자 복합재료의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 함산소불소화(oxyfluorination)는 그라핀(graphene)의 표면을 친수성으로 개질화하는 것을 특징으로 하는 전기전도성 고분자 복합재료의 제조방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 함산소불소화(oxyfluorination)는 상기 산소 및 불소의 혼합기체는 산소 및 불소의 혼합비율이 85 : 15 내지 95 : 5부피비인 것을 특징으로 하는 전기전도성 고분자 복합재료의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 고분자 복합재료 조성물은 친수성 관능기가 도입된 그라핀(graphene)을 아크릴계수지시럽 100중량부에 대하여 0.01 내지 40중량부 충진하는 것을 특징으로 하는 전기전도성 고분자 복합재료의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 고분자 복합재료 조성물은 반응촉진제로서 소듐바이설파이드 0.1 내지 5 중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기전도성 고분자 복합재료의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 아크릴계수지시럽은 메틸아크릴레이트(MA), 에틸아크릴레이트(EA), 부틸아크릴레이트(BA), 메틸메타크릴레이트(MMA), 에틸메타크릴레이트(EMA), 부틸메타크릴레이트(BMA), 2-에틸헥실메타크릴레이트(EHMA) 및 글리시딜메타크릴레이트(GMA)에서 선택되는 1종 이상의 아크릴 단량체 50 내지 85 wt%와, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)수지 15 내지 50 wt%를 혼합한 것을 특징으로 하는 전기전도성 고분자 복합재료의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 가교제는 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,6-헥산 디올 디메타크릴레이트, 폴리부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 및 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트에서 선택되는 단독 또는 2종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 전기전도성 고분자 복합재료의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 표면이 개질된 그라핀(graphene)은 10^{-3} 내지 10^{-6} torr에서 30 내지 60분 동안 감압처리한 그라핀을 사용하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 복합재료의 제조방법.

청구항 11

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 함산소불소화 처리에 의하여 표면을 개질시킨 그라핀을 포함하는 전기전도성 고분자 복합재료의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄소 재료인 흑연은 고성능 기능성 재료로서 다양한 분야에서 사용되어 왔으며 전도성 및 불활성과 같은 중요한 특성을 갖는 잘 알려진 탄소 재료이다. 지난 10년 동안 연구자들은 나노미터 규모로 흑연 구조를 제조하는 것에 대해 연구해왔으며, 그 중에서 탄소나노튜브는 흑연의 나노구조로써 가장 널리 연구되어지고 있다. 또한, 최근에는 연구자들이 탄소 '나노-오니온', '나노혼', '나노비드', '나노섬유' 등과 같은 또 다른 형태의 탄소 나노구조 제조방법을 개발하였다. 이들 재료의 일부는 중합체 재료에 나노구조를 조합함으로써 복합재료를 제조하는데 사용되어 왔다. 이들 노력의 대부분은 중합체에 단일벽 및 다중벽 탄소나노튜브를 조합하는 것에 대한 것이었다. 중합체 내의 충전제 재료로서 탄소나노튜브를 사용하는 것은 복합 재료의 강도를 증가시키고 복합재료에 전기전도 특성 부여함으로써 유리할 수 있으나, 여러 연구들을 통해 중합체 재료에 탄소나노튜브를 조합하는 것은 매우 어려운 것으로 드러났다. 탄소나노튜브의 작은 크기 및 조합된 탄소나노튜브의 섬유 형상은 그들을 중합체에 균일하게 분산되기 어렵게 한다. 또한 전도성이 요구되는 용도에 대하여, 전기 저항에 유효한 저감을 부여하는데 요구되는 탄소나노튜브의 양은 대부분 용도에 대하여 매우 고가이다.

[0003] 상기의 이유들로 인하여 최근에는 그라핀(graphene)이라는 나노구조의 박리된 흑연이 활발하게 연구되어지고 있다. 그라핀은 탄소 원자가 육각형 구조의 벤젠 모양으로 연속 구성된 한 층 (두께가 약 4 Å인 이차원 판), 즉

흑연의 (0001)면 단층을 말하는데, C60, 다중벽 탄소나노튜브, 흑연의 구성 물질이다. 대표적인 층상 물질인 흑연은, 각 그라핀을 이루고 있는 탄소 원자 간의 결합은 공유 결합으로 매우 강하지만, 그라핀 간 결합은 미약한 반데르발스 (van der Waals) 결합을 하고 있다. 이러한 특성으로 인하여 두께가 약 4 Å로 매우 얇은 이차원 구조를 갖는 자유막 그라핀이 존재할 수 있다. 그라핀은 탄소나노튜브의 일부분을 구성하는 바, 탄소나노튜브에 비하여 작고 저가이며 물성이 뛰어나기 때문에, 포스트 탄소나노튜브로 기대되는 물질이다. 그라핀은 탄소나노튜브를 평판 상태로 펼친 구조이므로 탄소나노튜브에 상응하는 높은 전도도를 가지며 기계적 물성이 우수하고, 두께 대비 가로 및 세로의 길이가 길어 표면적이 아주 큰 물질로 고분자 재료에 분산시키는 경우 소량의 첨가로도 전도도와 기계적 물성의 큰 향상을 얻을 수 있는 물질이다. 따라서 흑연의 각 층을 박리하는 경우 소량의 첨가로도 전도성이 높은 고분자 복합재료를 얻을 수 있음을 예상할 수 있다.

[0004] 최근에는 흑연의 각 층들을 박리시킨 그라핀을 전도성 충전제로 활용하기 위한 많은 연구가 수행되고 있다. 즉, 흑연의 층 사이에 적절한 원자, 분자 혹은 이온을 삽입하여 팽창 흑연을 제조하고, 이를 순간적으로 가열하여 층 사이에 삽입된 물질들을 기화시켜 팽창된 흑연을 제조할 수 있음은 잘 알려져 있다. 한편, 층상 구조를 가진 흑연 분말을 황산, 질산, 과망가니즈산칼륨, 염소산나트륨, 염소산칼륨 등과 같은 산화제로 산화시키면, 흑연의 각 층이 산화되어 층상 구조가 유지된 채로 히드록실기, 카르복실산기, 에폭시기 등이 생성 부착된 산화흑연(graphite oxide, GO) 분말이 얻어진다. 흑연을 충분히 산화시킨 산화흑연을 제조한 후 이를 순간적으로 가열하면, 산화흑연에 부착된 극성기들이 분해 소멸되면서 일부 극성기가 잔존하는 그라핀 구조로 변환되면서 이산화탄소를 발생하고, 이 층 사이에서 발생된 이산화탄소 기체의 팽창력에 의해 각 층이 대부분 박리되어 각 층이 분리된 그라핀을 얻을 수 있음이 최근에 보고되었다. 그러나 이들 흑연계 전기전도성 물질들은 표면에 극성기의 양이 많지 않아 고분자 중에 효과적으로 분산하는 것이 쉽지 않으므로 적절한 방법으로 분산성 및 상용성을 향상시켜 이들의 첨가에 의한 복합재료의 전기전도 특성 향상 효과를 극대화시킬 필요가 있다. 즉, 그라핀은 균일한 분산이 쉽지 않기 때문에 소량의 첨가만으로도 높은 물성을 얻기 위해서는 표면개질 등 별도의 추가 공정이 필요한 문제점이 있다. 그라핀의 표면은 화학적으로 활성이 낮고 상호 간의 반데르발스 인력으로 인해 기지내에 균일한 분산이 어렵다는 문제가 있으며 소수성을 띠고 있어 산업재료로의 용도 또한 제한적이라는 문제가 있다. 이를 해결하기 위해, 그라핀의 표면에 친수성을 부여하여 탄소나노재료의 계면 결합력을 증대시키는 방법들이 발표되었다. 그 중, 상기에 언급한 바와 같은 열처리 및 화학적 산처리법으로 표면처리하여 계면 결합력을 증대시킴으로써 고분자에 균일하게 분산시켜 물성을 향상시키려는 연구들의 경우에 열처리는 높은 비용이 야기되고, 화학적 산처리는 유기산폐액물의 처리, 안정성, 높은 비용과 장시간 반응시간 등의 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서 그라핀을 표면개질하기 위한 방법에 있어서, 그라핀을 기상에서 건식 함산소불소화 처리하여 친수성 관능기를 도입시킴으로써 고분자 복합재료의 원료인 단량체, 액체 매질 또는 예비중합체에 균일하게 분산되도록 할 뿐만 아니라 그라핀의 건식 함산소불소화 처리 정도를 조절하여 전기전도성이 향상된 고분자 복합재료의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다. 또한, 상기 제조방법에 의해 제조되는 전기전도성 고분자 복합재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 전기전도성 고분자 복합재료를 제조하는 방법에 있어서, 상기 제조방법은 함산소불소화(oxyfluorination) 처리로 표면이 개질된 그라핀(graphene)에 친수성 관능기를 도입하는 단계; 상기 친수성 관능기가 도입된 그라핀을 고분자 복합재료 조성물에 충진하는 단계; 상기 그라핀이 충진된 고분자 복합재료 조성물을 경화시키는 단계;를 포함한다.

[0007] 상기 함산소불소화(oxyfluorination)는 그라핀(graphene)을 산소 및 불소의 혼합기체를 이용하여 반응기내 총 압력이 0.1 내지 5.0 bar에서 5 내지 30분 동안 처리하며, 이를 통해 그라핀은 표면이 친수성으로 개질된다.

[0008] 이 때, 상기 함산소불소화(oxyfluorination)에서 상기 산소 및 불소의 혼합기체는 산소 및 불소의 혼합비율이 85 : 15 내지 95 : 5부피비인 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 고분자 복합재료 조성물은 아크릴계수지시럽, 상기 아크릴계수지시럽 100중량부에 대하여 가교제로서 다관능성 아크릴계 모노머 0.1 내지 10중량부 및 개시제 0.1 내지 5중량부를 포함한다.

[0010] 상기 고분자 복합재료 조성물은 해당분야에서 통상적으로 사용되는 열경화성 수지시럽 조성물이라면 제한되지

않으며, 예를 들면 아크릴계 수지시럽, 불포화폴리에스테르계 수지시럽, 에폭시계 수지시럽, 할로겐화에폭시계 수지시럽, 할로겐화불포화폴리에스테르계 수지시럽 또는 이들의 혼합시럽 등을 포함한다.

[0011] 상기 고분자 복합재료 조성물은 친수성 관능기가 도입된 그라핀(graphene)을 아크릴계수지시럽 100중량부에 대하여 0.01 내지 40중량부 충진하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 고분자 복합재료 조성물은 반응촉진제로서 소듐바이설파이드 0.1 내지 5 중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 아크릴계 수지시럽은 아크릴 단량체 50 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게는 60 내지 70 중량%와, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)수지 20 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 40 중량%를 혼합하여 사용한다. 상기 아크릴계 단량체는 메틸아크릴레이트(MA), 에틸아크릴레이트(EA), 부틸아크릴레이트(BA), 메틸메타크릴레이트(MMA), 에틸메타크릴레이트(EMA), 부틸메타크릴레이트(BMA), 2-에틸헥실메타크릴레이트(EHMA), 글리시딜메타크릴레이트(GMA)에서 선택되는 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으며, 특히 메틸메타크릴레이트(MMA) 단독 또는 2종 이상 혼용하여 사용되어 진다.

[0014] 또한, 메틸메타크릴레이트 모노머에 용융시켜 사용하는 수지로 바람직하게는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 수지를 사용한다. 여기서, 아크릴수지는 분자구조 및 분자의 크기에 따라 점도가 다르게 나타날 수 있으므로 사용량의 조절이 가능하다.

[0015] 상기 수지시럽 조성물에 첨가되는 가교제는 공중합이 가능한 이중결합을 2개 이상 포함하고 있는 다관능성 아크릴계 모노머로 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,6-헥산 디올 디메타크릴레이트, 폴리부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 및 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트에서 선택되는 단독 또는 2종 이상의 혼합물을 사용한다. 특히 에틸렌글리콜디메타크릴레이트(EGDMA)가 바람직하다.

[0016] 상기 가교제는 수지시럽 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부가 포함되며, 보다 바람직하게는 2 내지 3 중량부가 적절하다. 상기 가교제의 함량이 0.1 중량부 미만일 경우 고분자 복합재료 수지 간에 가교결합성이 미약하여 내용제성, 내열성, 기계적인 물성 등이 저하되고, 10 중량부를 초과하면 신축성이 저하되어 쉽게 부러지게 된다.

[0017] 본 발명에서 사용되는 개시제는 고분자 복합재료 혼합원료의 중합반응을 가능하게 한다. 통상적으로 사용한 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 라디칼개시제, 레독스 개시제 등을 제한 없이 사용할 수 있다. 라디칼개시제의 예로는 일정온도 이상에서 라디칼을 생성시키는 벤조일퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 쿠밀하이드로퍼옥사이드, 디아실퍼옥사이드, 부틸하이드로퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시말레인산, t-부틸하이드로퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥시부틸레이트, 아세틸퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 아조비스이소부틸로니트릴 및 아조비스디메틸발레로니트릴에서 선택되는 단독 또는 2종 이상의 유기 과산화물이 사용가능하다.

[0018] 본 발명에서 중합개시제로 t-부틸퍼옥시말레인산을 사용하고, 반응촉진제로 소듐바이설파이트(23 %-수용액)를 사용하여, 각각 수지시럽 100 중량부에 대하여 1 내지 5.0 중량부 사용하였다. 이는 실온(25 ℃)에서도 경화반응이 원활하게 일어나는 산화-환원 반응을 유도하기 위함이다.

발명의 효과

[0019] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 건식 함산소불소화 처리에 의하여 표면을 개질시킨 그라핀을 이용한 전기전도성이 향상된 고분자 복합재료의 제조 방법은 그라핀의 표면에 친수성 관능기를 도입시킴으로써 종래보다 고분자 복합재료의 전기전도 특성을 극대화시킬 뿐만 아니라, 그라핀의 건식 함산소불소화 처리 정도의 조절에 의하여 고분자 복합재료의 전기전도성을 조절할 수 있는 장점이 있다. 따라서, 상기 전기전도성 고분자 복합재료를 이용하여 특정분야에 대한 다양한 용도의 산업재료 생산 및 적용에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명에 있어서, 함산소불소화 처리된 그라핀의 표면 화학조성을 XPS로 분석한 그래프이다.

도 2는 본 발명에 있어서, 함산소불소화 처리된 그라핀의 관능기 도입을 FT-IR로 분석한 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 고분자 복합재료의 전도도를 측정한 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 고분자 복합재료의 유전손실률을 측정한 그래프다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다.

[0022] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0023] [제조예 1] 건식 함산소불소화 처리하여 표면이 개질화된 그라핀의 제조

[0024] 함산소불소화 처리하여 표면에 친수성 관능기가 도입된 그라핀을 제조하기 위한 방법으로 불소화장비를 사용하여 표면처리를 하였다. 함산소불소화 반응의 불순물을 제거하기 위한 전처리 단계로 그라핀을 상온, 10^{-6} torr에서 30분 동안 처리하였다. 상기 함산소불소화 처리는 불소 기체 및 산소 기체를 5 : 95 부피비로 혼합한 혼합기체를 이용하고, 상기 혼합기체의 총 압력이 1.0 bar로, 산소 기체 압력 및 불소 기체 압력의 비는 7 : 3의 조건으로 상온에서 5분간 실시하였다.

[0025] 상기와 같은 과정을 통하여 함산소불소화 처리에 의하여 -COOH의 친수성 관능기가 도입된 그라핀을 수득하였으며, OF73G라 명명하였다.

[0026] [제조예 2] 건식 함산소불소화 처리하여 표면이 개질화된 그라핀의 제조

[0027] 상기 제조예 1에서, 함산소불소화 처리의 산소 및 불소 기체 압력이 산소 기체 압력 및 불소 기체 압력 비가 5 : 5의 조건인 것을 제외하고는 제조예 1과 같은 조건에서 동일하게 제조하여 -COOH의 친수성 관능기가 도입된 그라핀을 수득하였으며, OF55G라 명명하였다.

[0028] [제조예 3] 건식 함산소불소화 처리하여 표면이 개질화된 그라핀의 제조

[0029] 상기 제조예 1에서, 함산소불소화 처리의 산소 및 불소 기체 압력이 산소 기체 압력 및 불소 기체 압력 비가 3 : 7의 조건인 것을 제외하고는 제조예 1과 같은 조건에서 동일하게 제조하여 -COOH의 친수성 관능기가 도입된 그라핀을 수득하였으며, OF37G라 명명하였다.

[0030] [실시예 1]

[0031] 아크릴 수지시럽은 아크릴 모노머(MMA) 60 중량%와 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 40 중량%를 혼합하여 제조하였다. 제조된 수지 시럽 100 중량부에 대하여 제조예 1의 그라핀을 각각 0.1, 0.3, 0.5, 0.8, 1, 1.5, 2, 3, 5, 8, 10, 13 중량부, t-부틸퍼옥시말레인산 3 중량부, 소듐바이설파이트(23%-수용액) 2 중량부를 고르게 혼합하여 고분자 복합재료 조성물을 제조하였다.

[0032] 상기 고분자 복합재료 조성물은 200×200×2㎜^{3} 크기의 주형틀에 고르게 흩어 뿌린 후 상온(25 ℃)에서 30분간 중합 반응시켜 고분자 복합재료를 얻었다. 자체 중합열에 의하여 100 ℃이상 고온까지 올라간 판재를 상온에서 냉각하고, 표면연마를 0.2 ㎜ 정도 하였다. 이렇게 제조된 고분자 복합재료를 OF73이라 명명하였다.

[0033] [실시예 2]

[0034] 상기 실시예 1에서, 그라핀의 종류가 상기 제조예 2의 그라핀을 사용하여 고분자 복합재료를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일하게 제조하였다. 이렇게 제조된 고분자 복합재료를 OF55이라 명명하였다.

[0035] [실시예 3]

[0036] 상기 실시예 1에서, 그라핀의 종류가 상기 제조예 3의 그라핀을 사용하여 고분자 복합재료를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일하게 제조하였다. 이렇게 제조된 고분자 복합재료를 OF37이라 명명하였다.

[0037] [비교예 1]

[0038] 상기 실시예 1에서, 그라핀의 종류가 표면 함산소불소화 처리를 하지 않은 그라핀을 사용하여 고분자 복합재료를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일하게 제조하였다. 이렇게 제조된 고분자 복합재료를 OF00라 명명하였다.

[0039] [비교예 2] 비처리된 흑연을 포함하는 고분자 복합재료 제조

[0040] 상기 실시예 1에서, 그라핀이 아닌 흑연을 사용하여 고분자 복합재료를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일하게 제조하였다. 이렇게 제조된 고분자 복합재료를 graphite라 명명하였다.

[0041] (평가)

[0042] 그라핀의 화학조성 조사

[0043] 상기 실시예 1 내지 3에서 사용된 그라핀의 함산소불소화 처리를 이용한 친수성 관능기 도입에 따른 표면의 화학조성변화를 광전자분광기 [XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)] (Thermo Electron Co., MultiLab 2000)를 통하여 조사하였다.

[0044] 화학조성변화는 상기 실시예 1 내지 3에서 사용된 각각의 그라핀의 화학결합에서 친수성으로 변화된 정도를 탄소량, 산소량 및 불소의 양을 통해서 조사하였고, 그 결과를 도 1에 나타내었으며, 각 원소별 화학결합에너지 값을 하기 표 1에 나타내었다.

[0045] [표 1] XPS를 이용한 C1s, F1s, O1s의 화학결합에너지

C1s Component	Peak Position (eV)	Assignment
C(1)	284.5	Aliphatic non-functionalized sp^2 or sp^3 C
C(2)	285.9	C-O
C(3)	286.7	C=O
C(4)	287.7	Semi-ionic C-F bond
C(5)	289.3	Covalent C-F bond
C(6)	292.8	Perfluorinated C-F bond

F1s Component	Peak Position (eV)	Assignment
F(1)	686.7	Semi-ionically bound fluorine (C-CF)
F(2)	687.7	Covalent CF
F(3)	689.52	Perfluorinated CF bonding

O1s Component	Peak Position (eV)	Assignment
O(1)	531.2	Carbon Oxygen double bond
O(2)	532.5	Carbon Oxygen single bond

[0046]

[0047] 도 1 및 상기 표 1에서 나타낸 바와 같이, 함산소불소화 처리에서 산소 기체 압력의 비율이 전체 기체 압력의 30 % (실시예 3)에서 70% (실시예 1)로 갈수록 F1s의 피크가 낮아진 것을 볼 수 있었고, 반대로 O1s 피크가 높아진 것을 볼 수 있었다.

[0048] 또한, 이에 부합하여 함산소처리 과정의 산소 기체 비율이 높아질수록 C1s 피크에서 C-O 결합을 나타내는 285.9 eV 결합에너지 값과 C=O 결합을 나타내는 286.7 eV 결합에너지 값이 높아지는 것을 확인하였고, 상기의 결과로부터 실시예 1에서 사용된 그라핀의 표면이 친수성 관능기로 가장 많이 개질되었음을 확인할 수 있었다.

[0049] 함산소불소화 처리에 따른 관능기 도입 조사

[0050] 함산소불소화 처리에 따른 관능기 도입을 조사하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 3에서 사용된 그라핀을 적외선 분광기 [FT-IR(Fourier transform spectroscopy)] (Bio-Rad Laborartories, Inc., FTS-175C)로 관찰하였다. 그 결과, 도 2에서 나타낸 바와 같이, 표면 처리 및 개질된 그라핀은 원료 물질인 순수한 흑연에서 제조된 그라핀에서 관측할 수 없는 peak가 나타난다. 흑연은 탄소원자의 결합 결정으로 C-C 결합에 관한 peak만을 관측할 수 있다. 반면에 함산소불소화 처리에 의해 표면 처리 및 개질된 그라핀은 1030cm^{-1} 및 1160cm^{-1}에서 추가 흡수가 일어났음을 보여준다. 이는 각각 C-F 결합 및 C-F^2 결합에 의한 것으로 흑연에 fluorination이 발생했음을 알 수 있었다. 또한, 1632cm^{-1} 일어난 추가 흡수는 C=O 결합에 의한 것으로 흑연에 oxifluorination이 발생했음을 알 수 있었다.

[0051] 고분자 복합재료의 전도도 측정

[0052] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 고분자 복합재료의 전도도는 10×5×0.5mm^3의 규격으로 절단하여 표면저항측정기 (4-point resistivity probe system, SIGNATONE)로 공정시험법에 맞게 측정하였다. 도 3에서 나타낸 바와 같이, 상기 비교예 2에서 제조한 비처리된 흑연을 포함하는 고분자 복합재료는 가장 낮은 전도도 측정 결과를 나타냈으나, 상기 실시예 1 내지 3에서와 같이, 함산소불소화 처리로 인하여 표면 개질된 그라핀을 투입한 고분자 복합재료는 전도도가 상대적으로 높게 측정되었다. 또한 상기 제조예 1 내지 3에서 함산소불소화 처리에 사용된 산소 기체의 비율이 증가할수록 전도도가 높아짐을 확인할 수 있었다. 그리고 그라핀이 5 중량부 이상 투입되었을 경우에는, 전도도가 더 이상 큰 폭으로 향상되지는 않는 것을 볼 수 있었다. 또한 상기 실시예 1 및 3에서와 같이, 함산소불소화 처리로 인하여 표면 개질된 그라핀을 투입한 고분자 복합재료는 비교예 1의 비처리된 그라핀 및 비교예 2의 비처리된 흑연을 첨가한 고분자 복합재료보다 소량의 투입만으로도 전도도가 민감하게 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

[0053] 고분자 복합재료의 유전손실계수 측정

[0054] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 고분자 복합재료의 유전손실률(loss factor)은 25×25×0.5mm^3의 크기로 절단하여 복소유전율측정기 [DEA(Dielectric analyzer)] (Novocontrol GmbH, CONCEPT 40)로 ASTM E 2038 규격에 맞게 측정하였다. 도 4에서 나타낸 바와 같이, 상기 비교예 2에서 제조한 비처리된 흑연을 포함하는 고분자 복합재료는 가장 낮은 유전손실률 측정 결과를 나타냈으나, 상기 실시예 1 내지 3에서와 같이, 함산소불소화 처리로 인하여 표면 개질된 그라핀을 투입한 고분자 복합재료는 유전손실률이 상대적으로 높게 측정되었다. 또한 상기 제조예 1 내지 3에서 함산소불소화 처리에 사용된 산소 기체의 비율이 증가할수록 유전손실률이 높아짐을 확인할 수 있었다. 그리고 그라핀이 2 중량부 이상 투입되었을 경우에는, 유전손실률이 더 이상 큰 폭으로 향상되지는 않는 것을 볼 수 있었다. 또한 상기 실시예 1 및 3에서와 같이, 함산소불소화 처리로 인하여 표면 개질된 그라핀을 투입한 고분자 복합재료는 비교예 1의 비처리된 그라핀 및 비교예 2의 비처리된

흑연을 첨가한 고분자 복합재료보다 소량의 투입만으로도 유전손실률이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이, 그라핀의 건식 함산소불소화 처리에 의한 고분자 복합재료의 전기전도성은 상기 평가 결과를 통해 확인할 수 있다. 하기 표 2는 본 발명에 따른 고분자 복합재료의 조성비, 중합조성, 전도도 및 유전손실률을 정리하여 나타내었다.

[0055] [표 2] 조성비, 중합조성, 전도도 및 유전손실률

구분	중합물 조성 (무게비)					전도도 (S/cm)	유전손실률
	수지시럽	가교제	개시제	촉진제	충전제		
실시예 1	100	3	2	0.6	0.0	1.00×10^{-16}미만	1.00×10^{-1}미만
					0.1	5.45×10^{-15}	2.20×10^{-1}
					0.3	9.15×10^{-14}	5.15×10^{-1}
					0.5	3.02×10^{-9}	2.13×10^{0}
					0.8	3.15×10^{-8}	1.17×10^{-5}
					1.0	8.15×10^{-6}	1.01×10^{9}
					1.5	6.15×10^{-5}	3.07×10^{9}
					2.0	1.12×10^{-4}	3.14×10^{9}
					3.0	3.04×10^{-4}	3.15×10^{9}
					5.0	5.02×10^{-4}	3.15×10^{9}
					8.0	6.56×10^{-4}	3.17×10^{9}
					10.0	8.00×10^{-4}	3.17×10^{9}
					13.0	8.15×10^{-4}	3.17×10^{9}
실시예 2	100	3	2	0.6	0.0	1.00×10^{-16}미만	1.00×10^{-1}미만
					0.1	3.65×10^{-15}	2.01×10^{-1}
					0.3	7.15×10^{-14}	3.41×10^{-1}
					0.5	1.15×10^{-10}	1.60×10^{0}
					0.8	8.15×10^{-9}	7.15×10^{4}
					1.0	5.15×10^{-7}	7.14×10^{8}
					1.5	3.02×10^{-5}	1.04×10^{9}
					2.0	4.95×10^{-5}	1.10×10^{9}
					3.0	7.01×10^{-5}	1.11×10^{9}
					5.0	2.10×10^{-4}	1.12×10^{9}
					8.0	4.15×10^{-4}	1.15×10^{9}
					10.0	5.15×10^{-4}	1.15×10^{9}
					13.0	5.21×10^{-4}	1.15×10^{9}
실시예 3	100	3	2	0.6	0.0	1.00×10^{-16}미만	1.00×10^{-1}미만
					0.1	2.15×10^{-15}	1.81×10^{-1}
					0.3	4.15×10^{-15}	2.07×10^{-1}
					0.5	5.15×10^{-12}	1.05×10^{0}
					0.8	6.04×10^{-10}	3.15×10^{4}
					1.0	8.94×10^{-09}	5.15×10^{8}
					1.5	1.85×10^{-5}	8.10×10^{8}
					2.0	2.07×10^{-5}	8.11×10^{8}
					3.0	2.44×10^{-5}	8.11×10^{8}
					5.0	3.46×10^{-5}	8.12×10^{8}
					8.0	5.45×10^{-5}	8.13×10^{8}
					10.0	6.28×10^{-5}	8.14×10^{8}
					13.0	6.32×10^{-5}	8.14×10^{8}

[0056]

비교예 1	100	3	2	0.6	0.0	1.00×10^{-16}미만	1.00×10^{-1}미만
					0.1	1.05×10^{-16}	1.52×10^{-1}
					0.3	1.09×10^{-16}	1.81×10^{-1}
					0.5	1.11×10^{-16}	3.02×10^{-1}
					0.8	2.15×10^{-16}	1.07×10^{3}
					1.0	5.15×10^{-12}	1.00×10^{6}
					1.5	7.15×10^{-6}	1.21×10^{8}
					2.0	8.15×10^{-6}	1.24×10^{8}
					3.0	9.28×10^{-6}	1.24×10^{8}
					5.0	9.80×10^{-6}	1.25×10^{8}
					8.0	9.83×10^{-6}	1.25×10^{8}
					10.0	9.85×10^{-6}	1.26×10^{8}
					13.0	9.89×10^{-6}	1.25×10^{8}
비교예 2	100	3	2	0.6	0.0미만	1.00×10^{-16}	1.00×10^{-1}미만
					0.1	1.03×10^{-16}	1.23×10^{-1}
					0.3	1.07×10^{-16}	1.23×10^{-1}
					0.5	1.08×10^{-16}	1.57×10^{-1}
					0.8	1.12×10^{-16}	2.51×10^{-1}
					1.0	3.08×10^{-16}	5.01×10^{-1}
					1.5	3.11×10^{-16}	3.48×10^{0}
					2.0	8.00×10^{-16}	1.21×10^{2}
					3.0	2.00×10^{-12}	1.03×10^{7}
					5.0	6.27×10^{-7}	1.12×10^{7}
					8.0	6.29×10^{-7}	1.13×10^{7}
					10.0	6.31×10^{-7}	1.13×10^{7}
					13.0	6.32×10^{-7}	1.13×10^{7}

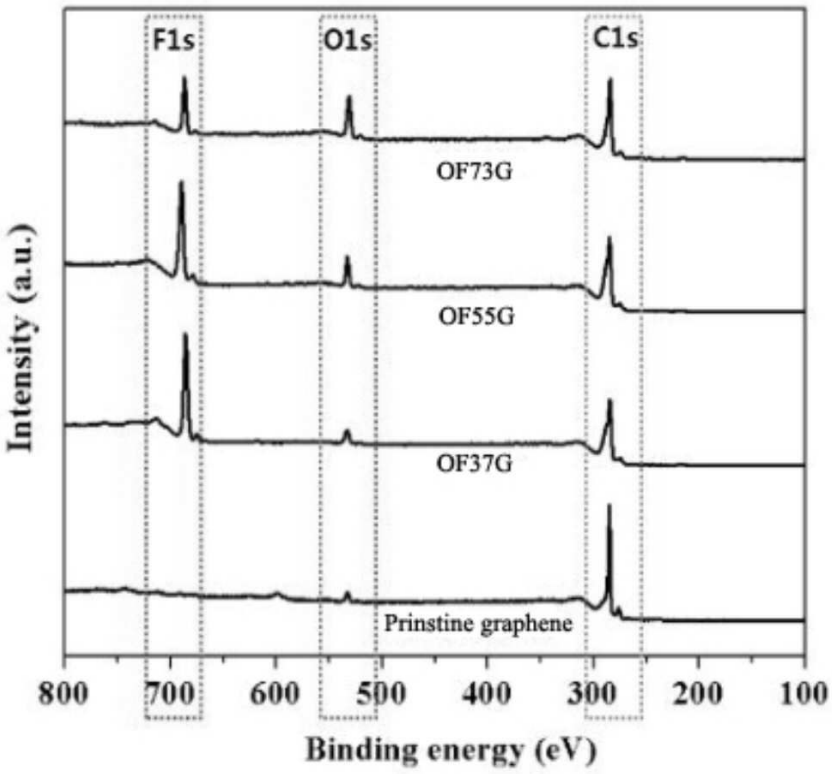
[0057]

[0058] 이상과 같이 본 발명에서는 구체적인 장치도와 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

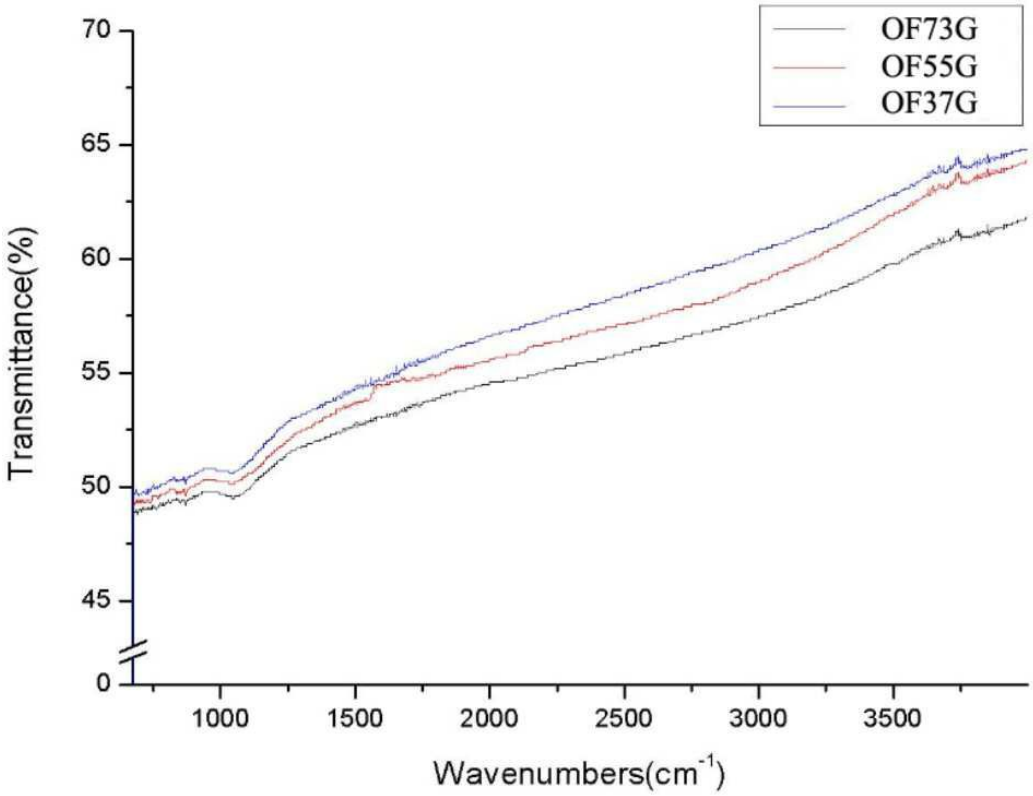
[0059] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

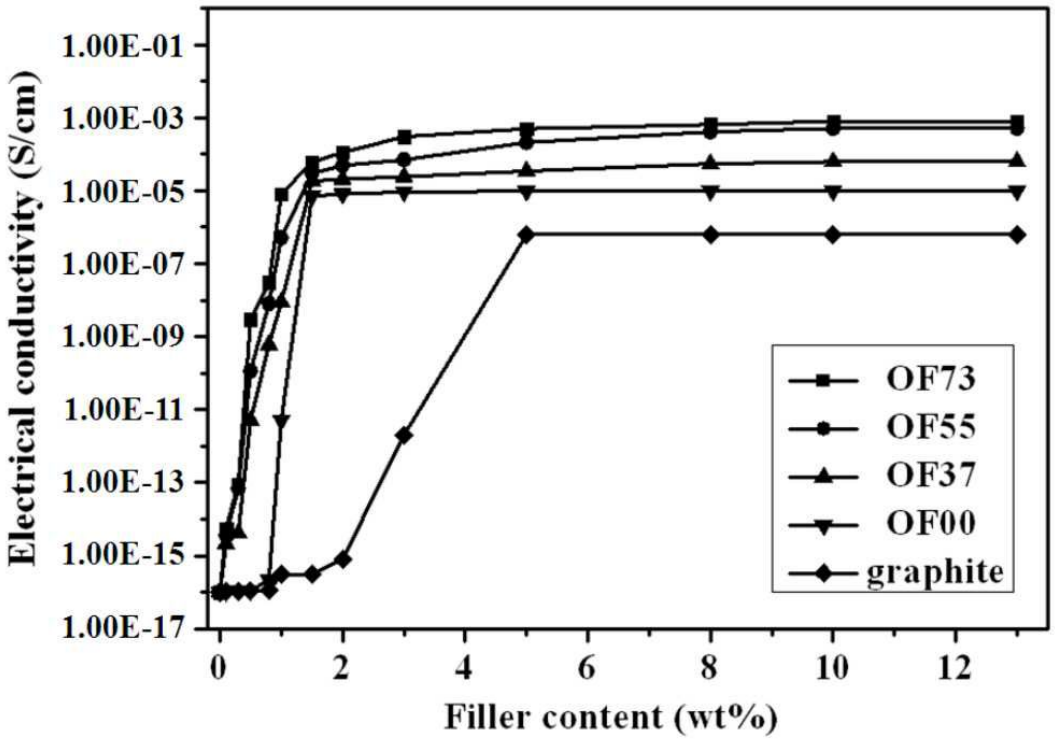
도면1


F1s
O1s
C1s
OF73G
OF55G
OF37G
Prinstine graphene
Intensity (a.u.)
800
700
600
500
400
300
200
100
Binding energy (eV)

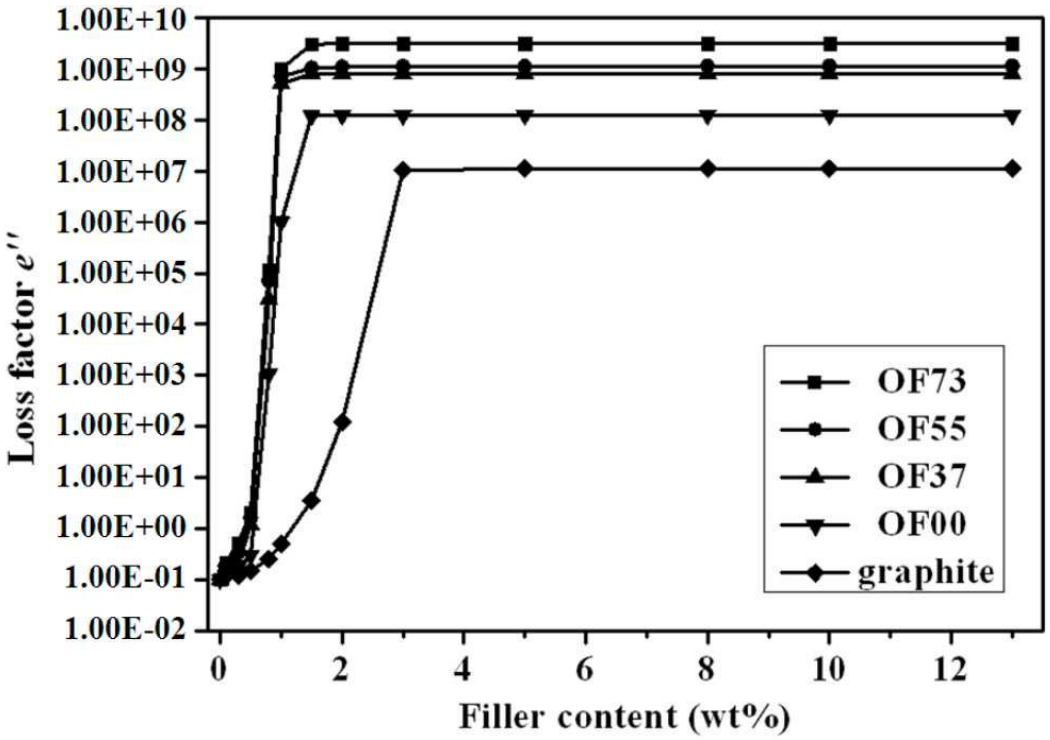
도면2


OF73G
OF55G
OF37G
Transmittance(%)
70
65
60
55
50
45
0
1000
1500
2000
2500
3000
3500
Wavenumbers(cm-1)

도면3


Electrical conductivity (S/cm)
1.00E-01
1.00E-03
1.00E-05
1.00E-07
1.00E-09
1.00E-11
1.00E-13
1.00E-15
1.00E-17
0
2
4
6
8
10
12
Filler content (wt%)
OF73
OF55
OF37
OF00
graphite

도면4


Loss factor e''
1.00E+10
1.00E+09
1.00E+08
1.00E+07
1.00E+06
1.00E+05
1.00E+04
1.00E+03
1.00E+02
1.00E+01
1.00E+00
1.00E-01
1.00E-02
0
2
4
6
8
10
12
Filler content (wt%)
OF73
OF55
OF37
OF00
graphite