



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월24일
 (11) 등록번호 10-1851708
 (24) 등록일자 2018년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 67/03 (2006.01) *B82B 3/00* (2017.01)
C08K 3/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7031962
 (22) 출원일자(국제) 2012년05월03일
 심사청구일자 2017년04월25일
 (85) 번역문제출일자 2013년12월02일
 (65) 공개번호 10-2014-0034802
 (43) 공개일자 2014년03월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/036376
 (87) 국제공개번호 WO 2012/151433
 국제공개일자 2012년11월08일
 (30) 우선권주장
 61/482,048 2011년05월03일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 ZHANG, HAO-BIN et al., Polymer 2010, Vol. 51,
 1191-1196.
 LI, MEILU et al., Composites: Part A 2011,
 Vol. 42, 560-566.

(73) 특허권자
 더 보드 오브 리전츠 포 오클라호마 스테이트 유니버시티
 미국 74078 오클라호마주 스틸워터 오클라호마 스테이트 유니버시티 화이트허스트 203
 (72) 발명자
 하난 제이 클락
 미국 74063 오클라호마주 샌드 스프링스 더블유. 42번 플레이스 13602
 (74) 대리인
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

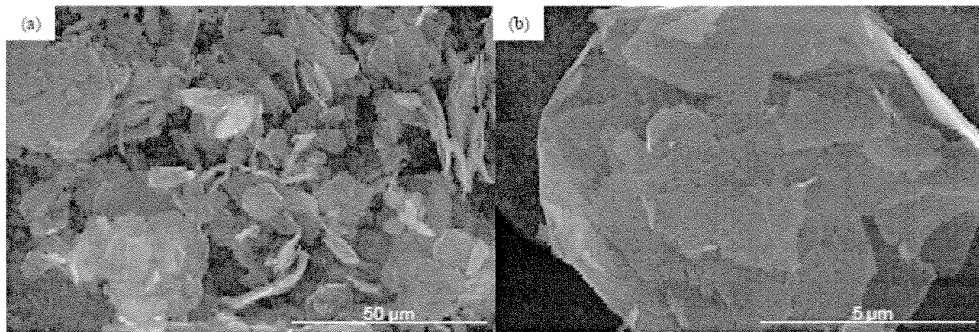
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **폴리에틸렌 테레프탈레이트-그래핀 나노복합체**

(57) 요약

폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 포함하는 베이스 폴리머; 및 상기 베이스 폴리머의 강도를 증가시키는 나노입자를 포함하는, 나노복합 물질.

대표도 - 도1



(a)

(b)

명세서

청구범위

청구항 1

사출 성형용 물질로서,
상기 사출 성형용 물질은,
폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 포함하는 베이스 폴리머; 및
상기 베이스 폴리머의 강도를 증가시키기 위해, 상기 PET 내로 컴파운딩된(compounded) 박리된 그래핀 나노판상체(exfoliated graphene nanoplatelet)
로 필수적으로 구성되며,
상기 그래핀 나노판상체가 나노복합 물질을 10중량% 내지 15중량%로 포함하고,
상기 그래핀 나노판상체가 5 μ m의 평균 직경을 가지는, 사출 성형용 물질.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 그래핀 나노판상체가 나노복합 물질을 10중량%로 포함하는, 사출 성형용 물질.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 그래핀 나노판상체가 나노복합 물질을 15중량%로 포함하는, 사출 성형용 물질.

청구항 4

사출 성형용 물질의 제조 방법으로서,
상기 사출 성형용 물질의 제조 방법은,
폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 베이스 폴리머로서 제공하는 단계;
박리된 그래핀 나노입자상(nanoparticulate) 물질을 제공하는 단계;
상기 베이스 폴리머와 상기 박리된 그래핀 나노입자상 물질을 컴파운딩(compounding)하여 마스터배치(masterbatch) 생성물을 형성하는 단계; 및
상기 마스터배치 생성물을 사출 성형하는 단계
로 필수적으로 구성되며,
상기 박리된 그래핀 나노입자상 물질이 나노복합 물질을 10중량% 내지 15중량%로 포함하고,
상기 그래핀 나노입자상 물질이 5 μ m의 평균 직경을 가지는, 사출 성형용 물질의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 그래핀 나노입자상 물질을 제공하는 단계가, 상기 마스터배치 생성물 중에 나노입자 물질을 10중량%로 제공하는 단계를 추가로 포함하는, 사출 성형용 물질의 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 그래핀 나노입자상 물질을 제공하는 단계가, 상기 마스터배치 생성물 중에 나노입자 물질을 15중량%로 제공하는 단계를 추가로 포함하는, 사출 성형용 물질의 제조 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 폴리머에 관한 것이며, 보다 구체적으로는 나노물질의 도입에 의한 폴리머의 강도 증가에 관한 것이다.

[0002] 관련 출원에 대한 교차 참조

[0003] 본 출원은 2011년 5월 3일에 출원된 미국 가특허출원 61/482,048호에 의거한 우선권을 주장하며, 상기 가출원의 내용은 전체가 원용에 의해 본 출원에 포함된다.

배경 기술

[0004] 폴리머는 이제 현대 생활에 항상 존재하는 성분이 되었다. 종래에 노동 및/또는 에너지 집약형 공정을 이용하여 금속 및 그밖의 고중량 물질로부터 제조되었던 제품이, 이제는 상대적으로 저렴하고 보다 신속하게, 적은 에

너지를 투입하여 제조될 수 있다. 자동차 기술, 의학 기술, 정보 기술, 및 헬스 케어는 폴리머를 매우 흔하게 이용하는 공업의 몇 가지 예에 불과하다.

[0005] 폴리머를 이용하여 소자를 제조하는 경우, 일반적으로 금속이나 그밖의 구조 물질로부터 제조된 동등한 물품보다 가벼운 물품이 만들어진다. 그러나, 중량을 감소시키면 일반적으로 강도가 감소하게 된다. 강도가 감소된다는 것은, 허용될 수 없을 정도의 좌굴(buckling), 파괴, 또는 변형 없이는 비틀림(torsion), 전단력, 압축력, 압력 또는 기타 힘을 견딜 수 있는 능력이 감소된다는 것일 수 있다.

[0006] 따라서, 진술한 문제 및 그와 관련된 문제를 해결하는 시스템 및 방법이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 나노물질을 이용하여 폴리머의 강도를 증가시키는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 일 측면에 있어서, 본 발명은 나노복합 물질을 포함한다. 이 물질은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 포함하는 베이스 폴리머, 및 상기 베이스 폴리머의 강도를 증가시키는 나노입자를 함유한다. 상기 나노입자는 박리(exfoliation) 공정에 의해 제조될 수 있는 그래핀 나노판상체(nanoplatelet)를 포함할 수 있다. 그래핀 나노판상체는 5 μ m의 평균 직경을 가질 수 있으며, 약 2중량%의 나노복합 물질을 포함할 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 그래핀 나노판상체는 약 5중량%, 10중량%, 또는 15중량%의 나노복합 물질을 포함할 수 있다. 또 다른 구현예에 있어서는, 상기 중량%의 값이 약 2 내지 약 15의 범위일 수 있다.

[0009] 또 다른 측면에 있어서, 본 발명은 나노복합 물질의 제조 방법을 포함한다. 이 방법은, 베이스 폴리머로서 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 제공하는 단계, 및 나노입자상 물질을 제공하는 단계를 포함한다. 이 방법은 또한, 상기 베이스 폴리머를 상기 나노입자상 물질과 함께 컴파운딩(compounding)하여 마스터배치 생성물을 형성하는 단계, 및 상기 마스터배치 생성물을 사출 성형하는 단계를 포함한다. 상기 나노입자상 물질은 그래핀을 포함할 수 있다. 상기 그래핀은 박리 공정에 의해 제조될 수 있다.

[0010] 일 구현예에 있어서, 상기 나노입자상 물질은 상기 마스터배치 생성물 중에 약 2중량%의 양으로 포함될 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 상기 중량%의 값은 약 5, 10 또는 15일 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 상기 나노입자상 물질의 양은 약 2중량% 내지 약 15중량%의 범위일 수 있다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 의하면, 베이스 폴리머와 나노입자를 포함하는 나노복합 물질, 및 그러한 나노물질을 이용하여 폴리머의 강도를 증가시키는 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 xGnP 분말 샘플의 SEM 현미경사진으로서, (a)는 배율 1000이고 (b)는 배율 11000이다.
- 도 2는 인장 테스트한 샘플로서 (a)는 PET이고 (b)는 PET-15% xGnP 나노복합체이다.
- 도 3은 SEM 현미경사진으로서, (a)는 PET, PET-sGnP 나노복합체, (b)는 2중량% 샘플, (c)는 5중량% 샘플, (d)는 마이크로 공극(void)을 가진 10중량% 샘플, (e)는 배율 5000의 10중량% 샘플, (f)는 15중량% 샘플이다.
- 도 4는 PET-15% xGnP 나노복합체 중 나노판상체의 분산 상태를 나타내는 TEM 현미경사진으로서, (a)는 배율 10000이고, (b)는 배율 20000의 명시야상(bright field image)이고, (c)는 배율 60000의 암시야상(dark field image)이다.
- 도 5는 xGnP 분말과 PET 대조군 및 나노복합체의 XRD 패턴을 비교한 그래프이다.
- 도 6은 PET와 PET-xGnP 나노복합체의 응력-변형도(stress-strain) 곡선을 비교한 그래프이다.
- 도 7은 PET 나노복합체와 PET 대조군의 영률을 비교한 그래프이다.
- 도 8은 PET-그래핀 나노복합체의 영률 예측치와 실험 결과를 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 베이스 폴리머는 외관, 색, 경도, 강도 및 여러 가지 다른 측정가능한 성질들과 관련한 몇 가지 고유의 특성을 가질 수 있다. 몇몇 경우에, 베이스 폴리머는 그 베이스 폴리머의 성질을 변화시킬 소정량의 물질과 혼합된다. 베이스 폴리머에 첨가되는 물질은 마스터배치라 지칭되며, 이와 같이 마스터배치를 베이스 폴리머에 첨가하여 베이스 폴리머의 성질을 변화시키는 공정은 마스터배치 공정이라 지칭될 수 있다.
- [0014] 폴리머는, 추가적 공정에 의해 완성품이 생성되는 마스터배치 공정에서 제조될 수도 있다. 예를 들면, 폴리머 또는 나노복합 폴리머는, 후술하는 바와 같이, 마스터배치 펠릿 형태로 제조되고, 이것들이 추후 완성된 생성물로 성형될 수 있다(예를 들면, 사출 성형 또는 다른 적합한 공정에 의해).
- [0015] 본 발명의 몇몇 구현예에 있어서, 나노급 입자가 폴리머와 블렌딩 또는 혼합되어 마스터배치 펠릿이 되고, 이 펠릿이 완제품으로 사출 성형될 수 있다. 마스터배치의 폴리머 내에서 나노급 물질은 베이스 폴리머의 성질을 나노 수준에서 변화시키는 작용을 할 뿐이며, 이러한 점은 상대적으로 커다란 보강(reinforcement) 메커니즘에 비해 몇 가지 이점을 제공한다. 그리피스(Griffith) 균열 이론과 와이불(Weibull) 분석에 의거하면, 입자가 작을수록 강도가 더 높고, 매트릭스를 보강하는 데 있어서, 입자 크기가 작은 입자를 사용하는 것이 큰 입자를 사용하는 것에 비해 더 효과적일 수 있다. 또한, 입자 크기가 작아지면 증가된 표면적과 높은 종횡비(aspect ratio)를 가지므로, 상대적으로 입자 크기가 작은 보강제는 작은 체적으로도 동등한 보강성을 제공할 수 있다.
- [0016] 나노입자의 선택은 요구되는 성질, 매트릭스와의 상호작용, 가공, 비용, 및 최종 복합체의 어플리케이션을 토대로 이루어질 수 있다. 오르가노클레이(organoclay)(MMT), 금속 나노입자(Al 및 Ag), 금속 산화물(ZnO, 실리카), 및 탄소 유도체(CNT, 풀러렌, 흑연 산화물, 그래핀)과 같은 여러 가지 나노입자가 폴리머 나노복합체의 제조에 유용할 수 있다. 또 다른 구현예에 있어서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)-그래핀을 이용하여 폴리머 나노복합체가 제조된다. 이들 물질은 사출 성형 및 블로우 몰딩(blow molding) 뿐만 아니라 다른 가공 및 제조 기술에 적합하다.
- [0017] 그래핀(탄소 원자의 단층(monolayer)을 포함하는 것)은 다른 나노입자에 비해 탁월한 기계적 성질(모듈러스 - 1060 GPa, 강도 - 20 GPa)과 전기적 성질(50×10^{-6} I cm)을 가진다. 그래핀은 표면 처리를 통해 베이스 폴리머 중에 양호하게 분산될 수 있다. 박리된 그래핀 나노판상체(Exfoliated Graphene Nanoplatelet; xGnP)는 판상체를 형성하도록 적층된 다중 그래핀층이다.
- [0018] PET와 그래핀의 특정한 조합(예를 들면, 본 발명의 특정 구현예에서와 같은)과 관련하여, PET는 널리 사용되는 폴리머이지만, PET가 비교적 점착성이고 높은 용점을 가진다는 점을 부분적인 이유로 하여, 이제까지는 실험실 연구에서 간과되어 왔다. 또한, PET의 구성 단위는, 생성물이 혼합될 때 어떤 극성 나노구조물의 용해를 초래할 수 있는 극성을 나타낸다. 그래핀은 극성 물질임을 알아야 하는데, 이는 PET의 존재 하에서 용해되거나 또는 그것의 구조적 온전성(integrity)을 상실하는 것으로 예상될 수 있음을 의미한다. 그러나, 본 명세서에서 개시되는 바와 같이, 그래핀은 PET의 물리적 특성을 바람직하게 변화시키기에 충분한 온전성을 유지할 수 있고, 또한 실제로 유지한다.
- [0019] 일 구현예에 있어서, PET-박리된 그래핀 나노복합체는 마스터배치 공정을 통한 사출 성형을 이용하여 제조되며, 여기서 그래핀 나노판상체는 PET와 함께 킴파운딩되어 마스터배치 펠릿을 형성하게 된다. 이러한 실험적 결과는 할핀-짜이(Halpin-Tsai) 및 후이-시아(Hui-Shia) 모델을 이용한 이론적 성능과 비교되었다.
- [0020] 연속형 섬유 복합체가 종종 '혼합물의 규칙(Rule of Mixture)'으로 지칭되는 단순화된 실험식에 따라 평가된다. 나노보강제(nanoreinforcement)의 경우에, '혼합물의 규칙'은 최종적 성질을 과소평가하거나 과대평가한다. 이것은 나노보강제의 낮은 체적 분율(fraction)과, 흔히 매트릭스와 보강제간의 성질의 커다란 격차 때문일 수 있다.
- [0021] 나노복합체의 경우에, 나노판상체와 매트릭스간의 특별한 상호작용이 탄성 거동을 결정함에 있어서 중요하다. 나노판상체의 높은 종횡비는 매트릭스-보강제 계면에서의 복잡한 메커니즘과 함께 나노복합체 성질의 추정을 복잡하게 만든다. 따라서, 종래의 마이크로기계적 모델은 나노입자에 대한 기계적 성질을 추정하도록 수정되었다.
- [0022] **실험 1**
- [0023] **재료**

[0024] 하나의 시범예에 있어서, oZpet™(GG-3180 FGH, 오스트리아 Leading Synthetics사 제품)으로 불리는 상업적으로 입수가 가능한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 0.80 dl/g(I.V.)이 사용되었다. 도 1에 제시된 바와 같은 평균 직경 5 Pm의 박리된 그래핀 나노판상체인 xGnP[®]-M-5 등급(탄소 99.5%)을 XG Sciences, Inc.사(미국 미시간주 이스트 랜싱 소재)로부터 건조 분말로서 입수했다. 그래핀 나노판상체(xGnP) 및 입수된 상태의 PET 수지를, Ovation Polymers사(미국 오하이오주 메디나 소재) 제조의 PET-xGnP 마스터배치 펠릿 내에, 동사의 ExTima™ 기술을 이용하여 컴파운딩했다.

[0025] 그래핀 나노판상체는 그 성질이 소수성이며; 그래핀의 효과적인 분산은 그 표면 상의 산소와 수산기(판상체의 파쇄(fracture)시 탄소의 노출로 인해 형성됨)와 PET의 극성기의 상호작용에 의해 달성된다[19]. 전술한 공정으로부터 얻어진 마스터배치 펠릿이 사출 성형 공정용 원재료로서 사용되었다. PET 대조군 샘플과, 중량비를 점점 증가(2%, 5%, 10% 및 15%)시킨 PET-xGnP 나노복합체 인장 바(tensile bar)를 ASTM D 638의 타입-1 규격(원용에 의해 본 명세서에 포함됨)에 따라, 250℃~260℃에서 사출 성형했다.

[0026] **특성 분석 기술**

[0027] 제조된 나노복합체 인장 바(도 1에 제시됨)를 범용 재료 시험기(Instron 5582 모델)을 사용하여 테스트했다. 테스트는 ASTM D 638 표준에 따라 5mm/분의 크로스-헤드 속도로 수행되었다. 비접촉 레이저 신장계(laser extensometer)(Electronic Instrument Research, Model LE-05)를 사용하여 기계 컴플라이언스(machine compliance)가 없는 변위를 기록했다. 레이저 신장계는 게이지 길이에 설치된 자체-반사 스티커로부터 반사상(reflection)의 변위를 기록한다.

[0028] 비교용의 순수 PET 표본과 함께, 종류가 다른 3개의 복합체를 테스트했다. 크로스헤드로부터 레이저 변위와 부하량을 100ms의 시간 간격으로 동시에 기록했다.

[0029] 그래핀 나노판상체의 분산 상태를 전자 현미경(SEM, TEM)과 X선 회절을 이용하여 관찰했다. Hitachi S-4800을 이용하여, xGnP 분말과 PET의 파쇄 표면, 및 PET-박리된 그래핀 나노복합체의 SEM 현미경사진을 얻었다.

[0030] Balzer Union MED 010 코팅기를 사용하여, PET 대조군 및 그래핀 함량이 낮은 나노복합체를 Au/Pt 코팅했다. Richert-Jung Ultracut E microtome을 사용하여 투과 이미징화(transmission imaging)에 사용된 박층 섹션(두께 70nm)을 마이크로톰 처리했다. 작동 전압이 200kV인 JEOL JEM-2100 현미경을 이용하여 투과 현미경사진을 수집했다. Bruker D8 Discovery 회절계 상에서 Cu K α ($\lambda=1.54054\text{\AA}$) 방사선을 사용하여 X선 회절 패턴을 수집했다. PET 샘플과 함께 xGnP 분말의 XRD 스캔을 40kV 및 40mA에서 노출 시간을 120초로 하여 수집했다.

[0031] **결과**

[0032] **주사 전자 현미경사진**

[0033] 도 1(b)에 제시된 xGnP 건조 분말의 SEM 현미경사진은 응집된 판상체를 나타내는데, 각각의 판상체는 함께 적층된 수많은 그래핀층으로 구성되어 있다. 이들 판상체의 평균 직경은 5~10 Pm이었고, 두께는 수 나노미터(5~20nm)였다.

[0034] PET-그래핀 나노복합체 파괴 표면의 현미경사진(도 3의 (b), (c), (d), (e), (f))은 그래핀 나노판상체가 온전한 상태로 유지되고 PET 매트릭스 내에 분산되었으며, 응집의 징후가 없음을 나타낸다. 상기 현미경사진은 인장 부하를 받은 나노복합체의 파괴는 취성 마이크로-파쇄물의 합체(coalescence)를 통해 이루어졌음을 나타낸다. 마이크로 공극의 존재 및 이러한 공극으로부터 균열의 개시는, 그래핀 나노판상체 중량비가 5%와 10%인 나노복합체 샘플의 SEM 현미경사진으로부터 알 수 있다. SEM 현미경사진은 나노판상체가 파쇄 표면으로부터 돌출되었음을 나타낸다. 그것들은 변형되어 매트릭스와 혼합되어 있는 것으로 보인다.

[0035] **투과 전자 현미경사진**

[0036] 나노복합체의 성능은 나노입자의 분산에 좌우된다. 나노판상체 분산을 보다 잘 이해하기 위해 70nm의 박층 섹션으로부터 TEM 현미경사진이 수집되었다. 도 4에 투과 현미경 사진이 제시되어 있는데, 그래핀 나노판상체가 판상체로서 온전한 상태로 잔존하고, 폴리머 매트릭스 내에 분산되어 있으며, 그래핀 시트의 개별적 분산(완전한 박리)은 발견되지 않았다. 현미경사진은 명시야 방식과 암시야 방식 모두에 걸쳐 수집되었다. 나노판상체는 여러 개의 개별적 그래핀 시트로 구성되기 때문에, 사용된 70nm 두께의 섹션은 폴리머와 그래핀 판상체의 층들을 함유할 수 있고, 따라서 암시야 방식이 유리했다. 그래핀은 폴리머 매트릭스보다 전도성이 높기 때문에, 투과 이미징화에 있어서, 이러한 차이가 콘트라스트를 제공한다.

[0037] X선 회절

[0038] 건조 xGnP 분말, PET 대조군, 및 PET-xGnP 나노복합체로부터 수집된 XRD 패턴이 도 5에 나타나 있다. 그래핀 나노판상체에 대한 회절 패턴은 26.6° (d=3.35Å) 2θ 및 54.7° (d=1.68Å) 2θ에서 그래핀-2H 특징 피크를 나타낸다. 26.6° 2θ에서 피크가 약간 넓어지는 것은 상이한 치수의 판상체가 존재한다는 것을 나타낸다. 19.2° 2θ 부근에서 PET 대조군 샘플에서 얻어지는 폭 넓은 비정질(amorphous) 피크가 관찰되었다. 이것은 대조군 샘플이 비정질 마이크로구조를 가진다는 것을 의미한다. 도 5에 나타난 바와 같이, 26.6° 2θ에서의 그래핀 피크의 세기는 나노판상체의 중량비에 따라 증가되었다. 피크 시프트(shift)는 관찰되지 않았다. 이는 TEM 현미경사진과 함께, 나노판상체가 실질적으로 박리되지 않았음을 의미한다[20]. 또한, 그 회절 패턴은, PET 매트릭스가 적어도 표면의 0.2mm 이내에서 예상된 바와 같이 비정질이었음을 나타낸다.

[0039] 기계적 거동

[0040] PET 대조군과 나노복합체에 대한 응력-변형도 곡선은, 인장 테스트로부터 수집된 데이터에 의거하여, 도 6에 나타난 바와 같이 작성되었다. 그래핀 나노판상체의 첨가는, 순수한 PET에 비해 최고 300%까지 성능(모듈러스)을 증가시켰고, 도 7에 나타난 바와 같이 지수적(exponential) 추세를 따른다. 초기에는 직선적 거동이 관찰되지만, 15% 나노복합체에 대한 응력 변형도 곡선에서의 급증(hump)은, 체적비가 낮은 다른 복합체에 비해 이 복합체에 대한 추가적 강인화(toughening) 메커니즘을 암시한다. 이것은 보강제-보강제 상호작용에 기인한 것일 수 있다.

[0041] 보강제로서 그래핀 나노판상체의 효과를 이해하기 위한 목적으로, Halpin-Tsai 및 Hui-Shia 모델과 같은 마이크로기계적 모델을 사용하여 이 PET-그래핀 나노복합체의 이론적 탄성 기계적 성능을 평가했다. 마이크로기계적 모델은, 완벽한 보강, 균질한 분산, 또는 보강제의 일관된 배향과 같은 가정에 의거하여 성질을 추정한다. 그래핀 나노복합체의 우월한 성능에 대한 이상적인 경우는, 매트릭스에 양호하게 분산되고 최대 부하의 방향을 따라 배향된, 필요한 길이의 무결점 그래핀 시트(단층)를 가지는 것이다.

[0042] Gong 등[16]은 보강제로서 효과적인 그래핀 판상체(>30μm)에 대해 요구되는 길이를 판정했다. 강성(stiffness) 및 포아송 비(Poisson's ratio)와 같은 그래핀 판상체의 기계적 성질은, Georgantzinos 등[22]에 의해 분자 시뮬레이션으로 관찰된 바와 같이, 포함된 층수가 증가함에 따라 감소된다. Georgantzinos 등은 5층을 포함하는 판상체의 강성은 단일층 그래핀에 비해 15% 만큼 증가되는 것으로 추정했으며, 또한 그래핀의 성질은 그의 배향에 따라 상이하다는 것을 발견했다. 그래핀 판상체(플레이크)의 모듈러스는 0.795TPa인 것으로 보고되었다[23].

표 1

[0043]

이론적 예측을 위해 사용된 그래핀과 PET의 성질				
그래핀 판상체의 성질				PET의 성질
평균 길이/ 직경(D) 단위: nm (최소/최대)	평균 두께(t) 단위: nm (최소/최대)	중량비 (D/t)	모듈러스 (GPa)	모듈러스 (GPa)
300 (28/730)	16 (3/28)	18.75	795	2.7

[0044]

이 연구에 있어서, 길이(또는 평면 방향의 외부에 존재하는 판상체의 직경)와 두께의 범위가 넓은 그래핀 판상체가 TEM 현미경사진으로부터 관찰되었다. TEM 이미지(도 4)에서 관찰했을 때, 상대적으로 큰(5μm) 크기로부터 상대적으로 작은(300nm) 크기까지 건조 그래핀 분말의 입자 크기의 변화는 킴파운딩과 성형 공정중의 전단 현상(shearing)에 기인할 수 있다. 표 1은 판상체의 평균 크기를 최소치와 최대치로 나타낸다. 이러한 판상체 성질은 마이크로기계적 모델에 의거하여, 나노복합체의 성능 범위(도 8에 도시된 에러 바(error bar))를 판정하는데 사용되었다. 도 8에서는, 마이크로기계적 모델로부터 예측된 나노복합체의 모듈러스가 실험 결과에 대비하여 표시되었다. Halpin-Tsai 모델을 통해 추정된 모듈러스가 실험치에 비해 더 높다. Halpin-Tsai 모델은, 판상체를 가진 복합체의 모듈러스가 부하 방향을 따라 정렬되는 것으로 추정한다. 그러나, 판상체는 일반적으로 부하 방향으로 정렬되지 않는다. 또한, 매트릭스에 비해 지나치게 높은 보강제의 강성(>250x)은 Halpin-Tsai 모델을 통한 정확한 예측을 어렵게 만든다[22]. Hui-Shia 모델이 가장 양호하게 일치하는 것으로 나타난

다. Hui-Shia 모델은 도 8에 도시된 바와 같이, 평행 방향(축 1과 2)과 수직 방향(축 3을 따른 방향) 모두에서 부하된 판상체를 가진 나노복합체의 탄성률을 추정한다. 이 모델은 Halpin-Tsai 모델에 비해 폭 넓은 범위의 강성비에 대해 유효하다[22].

[0045] 또한, 복합체에서 매트릭스에서 보강제로의 응력 전달은 복합체의 기계적 거동을 제어하는 데 있어서 중요하다. 예를 들면, PMMA 매트릭스 중 그래핀 나노복합체에 있어서, 매트릭스와 그래핀 판상체 및 그래핀-그래핀 시트들 간의 응력 전달은, 잠재적 기계적 성능을 감소시키는 약한 반 데르 발스력에 의해 결정되는 것으로 나타났다. 그러나, 마이크로기계적 모델은 이러한 변화를 응력 전달 거동에서 고려하고 있지 않다. 이로 인해 실험치로부터 편차가 생긴다.

[0046] 본 발명의 실험적 모듈러스는 이론적 예측과 상당한 일치를 나타냈다. 이는, 넓은 범위에서 상이한 판상체의 형상에도 불구하고 결과이다(표 참조). 최선의 경우는 판상체에 평행한 (방향 - 3) 모듈러스를 가진 Hui-Shia 모델이었다. 이것은 보강제의 유효성이 적절하다는 것을 의미한다. 보강제가 무작위로 분포된 경우에, 평행 방향과 수직 방향의 2개의 Hui-Shia 예측치간의 거동이 예상될 것이다. 이밖의 평가를 위해서는 판상체 분포의 무작위성에 대해 추가적 연구가 필요하다. 예측된 모듈러스가 종횡비에 대해 민감하기 때문에, 판상체가 더 높은 종횡비를 가진 경우에는 강성이 더 높은 모듈러스의 보강제가 예상될 수 있다. 이것은 첨가제의 제조와 매트릭스에 의한 그의 가공에 있어서 지속적인 향상을 이루는 합리적 목표이다. 나노급 보강제는 기계적 성질을 증강시키는 데에 유효하다는 것은 명백하다.

[0047] 또한, X선 회절로부터, 그래핀 판상체의 첨가가 PET의 최종 결정화에 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다. 규모의 경제가 임의의 이러한 첨가제의 비용을 개선할 수 있다. 사출 성형 공정에 대해 나노판상체가 가지는 효과를 충분히 이해할수록 복합체 성질을 더욱 향상시키는데 도움이 될 수 있다. 예를 들면, 많은 상이한 스크류 타입을 사출 성형에 이용할 수 있으며, 첨가제의 혼합과 분산에서 그것들이 가지는 이점에 대해 분석할 필요가 있다.

[0048] **테스트에 따른 결론**

[0049] 본 발명은, 그래핀 나노판상체가 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 즉 PET에 대한 강도 특성(예를 들면 탄성률)을 향상시키는 데 있어서 효과적이라는 것을 입증하였다. 중량비가 2~15%인 PET-박리된 그래핀(xGnP) 나노복합체를 제조하기 위한 성공적인 방법 중 하나가 마스터배치 펠렛의 사출 성형이다. 단순한 기계적 모델과 비교했을 때 그러한 물질 및 방법의 우월한 성능을 알 수 있다. 강성은 보강제 강성에 의존할뿐만 아니라, 그것의 종횡비 및 매트릭스와 보강제간의 계면 응력 전달에 유리한 메커니즘에도 의존한다. 또한, 체적비가 10%를 초과할 때에는 보강제-보강제 상호작용이 중요한 역할을 한다는 사실도 시사하고 있다.

[0050] **참고문헌**

[0051] [1] T. Kuila, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, and J. H. Lee, "Recent advances in graphene based polymer composites," *Progress in Polymer Science*, vol. In Press, Corrected Proof.

[0052] [2] H. Fukushima, "Graphite Nanoreinforcements in Polymer Nanocomposites," in *Chemical Engineering and Materials Science*. vol. Doctor of Philosophy, 2003, p. 311.

[0053] [3] X. Jiang and L. T. Drzal, "Multifunctional high density polyethylene nanocomposites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets 1: Morphology and mechanical properties," *Polymer Composites*, vol. 31, pp. 1091-1098.

[0054] [4] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, and R. E. Gorga, "Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview," *Journal of Composite Materials*, vol. 40, pp. 1511-1575, September 1, 2006 2006.

[0055] [5] D. R. Paul and L. M. Robeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites," *Polymer*, vol. 49, pp. 3187-3204, 2008.

[0056] [6] H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, and I. A. Aksay, "Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 8535-8539, 2006.

[0057] [7] B. Jang and A. Zhamu, "Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a

review," *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 5092-5101, 2008.

- [0058] [8] K. Wakabayashi, C. Pierre, D. A. Dikin, R. S. Ruoff, T. Ramanathan, L. C. Brinson, and J. M. Torkelson, "Polymer-Graphite Nanocomposites: Effective Dispersion and Major Property Enhancement via Solid-State Shear Pulverization," *Macromolecules*, vol. 41, pp. 1905-1908, 2008.
- [0059] [9] I. H. Kim and Y. G. Jeong, "Polylactide/exfoliated graphite nanocomposites with enhanced thermal stability, mechanical modulus, and electrical conductivity," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 48, pp. 850-858, 2010.
- [0060] [10] F. M. Uhl, Q. Yao, H. Nakajima, E. Manias, and C. A. Wilkie, "Expandable graphite/polyamide-6 nanocomposites," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 89, pp. 70-84, 2005.
- [0061] [11] M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, and N. Koratkar, "Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content," *ACS Nano*, vol. 3, pp. 3884-3890, 2009.
- [0062] [12] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, and L. T. Drzal, "A new compounding method for exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold," *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 2045-2051, 2007.
- [0063] [13] D. G. Miloaga, H. A. A. Hosein, M. Misra, and L. T. Drzal, "Crystallization of poly(3-hydroxybutyrate) by exfoliated graphite nanoplatelets," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 106, pp. 2548-2558, 2007.
- [0064] [14] A. S. Patole, S. P. Patole, H. Kang, J.-B. Yoo, T.-H. Kim, and J.-H. Ahn, "A facile approach to the fabrication of graphene/polystyrene nanocomposite by in situ microemulsion polymerization," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 350, pp. 530-537, 2010.
- [0065] [15] Y. C. Li and G. H. Chen, "HDPE/expanded graphite nanocomposites prepared via masterbatch process," *Polymer Engineering & Science*, vol. 47, pp. 882-888, 2007.
- [0066] [16] H. Hu, L. Onyebueke, and A. Abatan, "Characterizing and Modeling Mechanical Properties of nanocomposites - Review and Evaluation," *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, vol. 9, p. 45, 2010.
- [0067] [17] P. A. Beale, "Global Polyester Raw Materials Dynamics," in *The Packaging Conference*, Las Vegas, 2011.
- [0068] [18] J.-H. Chang, S. J. Kim, Y. L. Joo, and S. Im, "Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers," *Polymer*, vol. 45, pp. 919-926, 2004.
- [0069] [19] A. A. K, U.S. Agarwal, and R. Joseph, "Carbon nanotubes-reinforced PET nanocomposite by melt-compounding," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 104, pp. 3090-3095, 2007.
- [0070] [20] H.-B. Zhang, W.-G. Zheng, Q. Yan, Y. Yang, J.-W. Wang, Z.-H. Lu, G.-Y. Ji, and Z.-Z. Yu, "Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding," *Polymer*, vol. 51, pp. 1191-1196, 2010.
- [0071] [21] A. B. Morgan and J. W. Gilman, "Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 87, pp. 1329-1338, 2003.
- [0072] [22] C. Y. Hui and D. Shia, "Simple formulae for the effective moduli of unidirectional aligned composites," *Polymer Engineering & Science*, vol. 38, pp. 774-782, 1998.
- [0073] [23] O. L. Blaklee, D. G. Proctor, E. J. Seldin, G. B. Spence, and T. Weng, "Elastic Constants of Compression-Annealed Pyrolytic Graphite," *Journal of Applied Physics*, vol. 41, pp. 3373-3382, 1970.
- [0074] [24] C. Y. Hui and D. Shia, "Simple formulae for the effective moduli of unidirectional aligned

composites," Polymer Engineering & Science, vol. 38, pp. 774-782, 1998.

[0075] [25] D. Shia, C. Y. Hui, S. D. Burnside, and E. P. Giannelis, "An interface model for the prediction of Young's modulus of layered silicate-elastomer nanocomposites," Polymer Composites, vol. 19, pp. 608-617, 1998.

[0076] [26] H. Hua, L. Onyebueke, and A. Abatan, "Characterizing and Modeling Mechanical Properties of Nanocomposites-Review and Evaluation," Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, vol. 9, pp. 275-319, 2010.

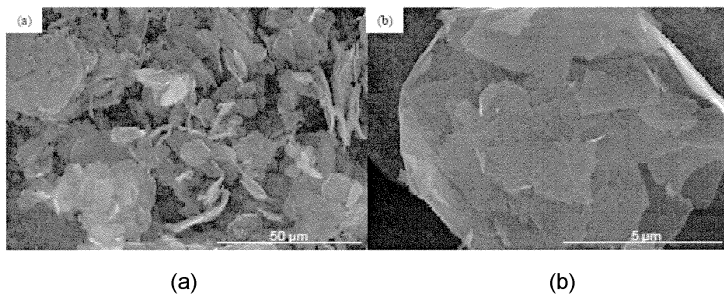
[0077] [27] J. C. H. Affdl and J. L. Kardos, "The Halpin-Tsai equations: A review," Polymer Engineering & Science, vol. 16, pp. 344-352, 1976.

[0078] * * * *

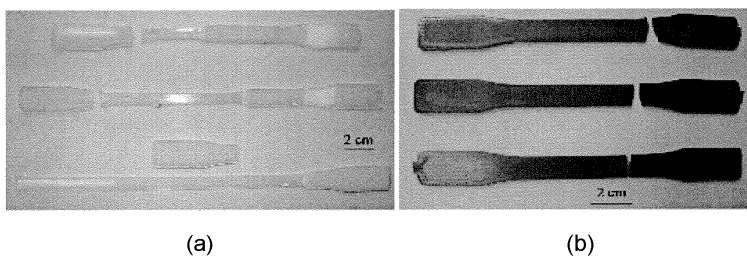
[0079] 따라서, 본 발명은 전술한 본 발명의 목적을 수행하고 전술한 이점과 그에 내포된 이점들을 달성하는데 매우 적합하다. 본 발명의 바람직한 구현예들은 본 발명의 목적에 부합되도록 기재되었지만, 당업자에게는 여러 가지 변화와 변형이 명백할 것이다. 그러한 변화와 변형은 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상에 포함된다.

도면

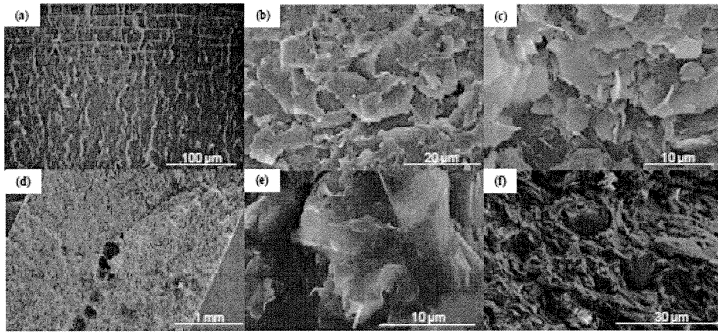
도면1



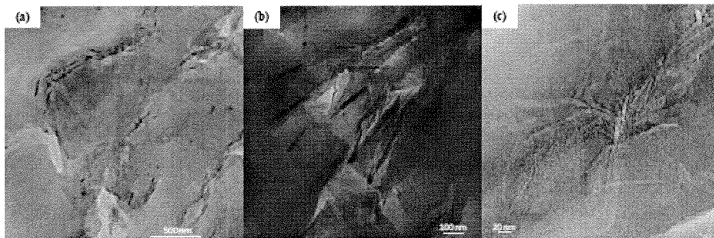
도면2



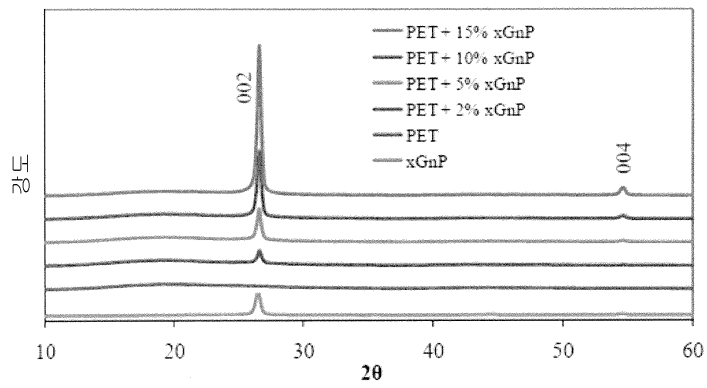
도면3



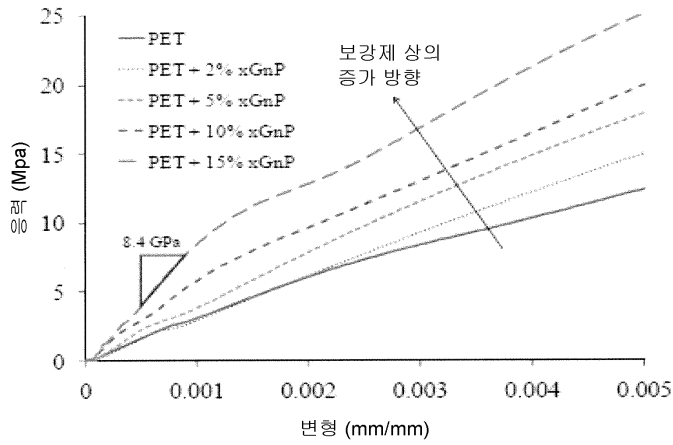
도면4



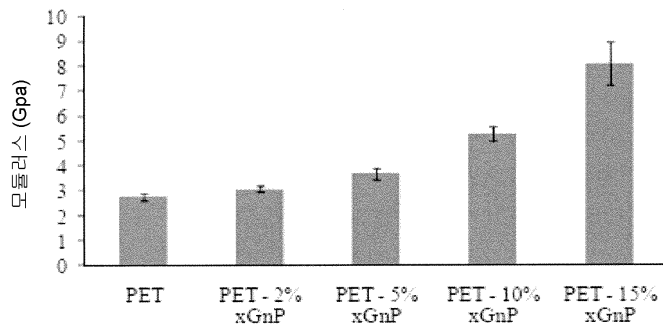
도면5



도면6



도면7



도면8

