(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0001091
(43) 공개일자 2023년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/04 (2006.01) *C01B 32/05* (2017.01)
C01B 32/21 (2017.01) *C08J 3/24* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08K 9/04* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/042 (2021.05)
C01B 32/05 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2021-0083573
(22) 출원일자 2021년06월28일
심사청구일자 2021년06월28일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 315-1 (역삼동, 개나리SK뷰) 501-2101
김성황
서울특별시 은평구 증산서길 106-14(증산동) 현대빌라 5층 502호
김윤섭
인천광역시 연수구 먼우금로141번길 62 (동춘동, 조흥아파트) 102동 207호
(74) 대리인
이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 11 항

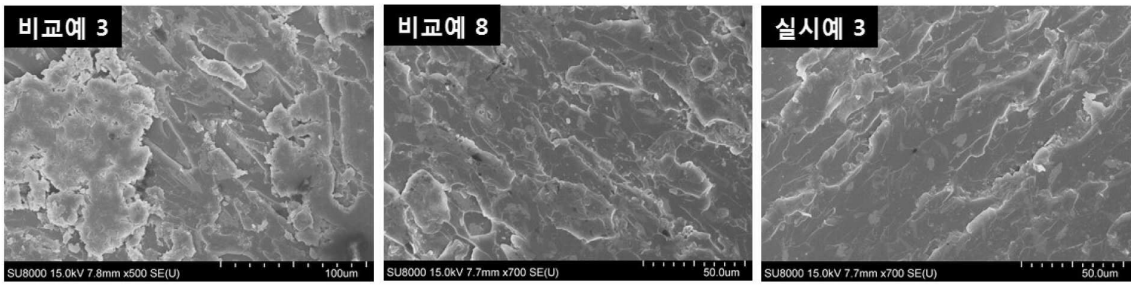
(54) 발명의 명칭 **아미노-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합소재 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 (1) 황산 및 질산을 사용하여 흑연나노섬유에 산소함유관능기를 부착하는 단계; (2) 산처리 이후, 표면개질에 사용되는 $SOCl_2$(Thionyl chloride) 용액을 사용하여 S_N2 치환 반응하는 단계; (3) 치환 반응 이후, 가수분해 방지를 위해 THF(Tetrahydrofuran)으로 세척하는 단계; (4) 세척 이후, 아미노 관능기를 형성하기 위해

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도4



TEPA(Tetraethylenepentamine) 용액을 사용해서 아미노 관능화하는 단계; (5) 잔류하는 TEPA 용액을 제거하기 위해 에탄올과 증류수를 사용하여 세척하고 건조하는 단계; (6) 상기 방법으로 표면이 개질된 아미노 관능화 흑연나노섬유를 유기용매를 이용하여 에폭시 수지와 혼합하는 단계; (7) 상기 제조된 에폭시 혼합물을 안정화하는 단계; (8) 경화제를 첨가하여 혼합하는 단계; (9) 상기 제조된 혼합물을 진공 오븐에서 안정화하는 단계; (10) 상기 제조된 혼합물을 핫 프레스로 경화시켜 아미노-관능화 흑연나노섬유가 도입된 에폭시 복합소재를 제조방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류
C01B 32/21 (2021.01)
C08J 3/24 (2021.05)
C08K 3/046 (2017.05)
C08K 9/04 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)
C08J 2363/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(1) 황산 및 질산을 사용하여 흑연나노섬유에 산소함유관능기를 부착하는 단계;

(2) 산처리된 흑연나노섬유를 $SOCl_2$(Thionyl chloride) 용액을 사용하여 S_N2 치환 반응을 통한 표면개질하는 단계;

(3) 상기 (2) 단계에서 표면개질된 흑연나노섬유의 가수분해 방지를 위해 THF(Tetrahydrofuran)으로 세척하는 단계;

(4) 상기 (3) 단계에서 제조된 흑연나노섬유를 TEPA (Tetraethylenepentamine)을 이용하여 아미노 관능화하는 단계;

(5) 상기 (4) 단계에서 제조된 아미노-관능화 흑연나노섬유 이외 잔류하는 TEPA 용액을 제거하고 에탄올과 증류수로 세척하고 건조하는 단계;

(6) 상기 (5) 단계에서 제조된 아미노-관능화 흑연나노섬유를 유기용매로서 acetone을 이용하여 에폭시 수지와 혼합하는 단계;

(7) 상기 (6) 단계에서 제조된 아미노-관능화 흑연나노섬유 및 에폭시 수지의 혼합물을 안정화하는 단계;

(8) 상기 (7) 단계에서 제조된 혼합물에 경화제로서 4,4 ‘-diaminodiphenylmethane를 첨가하는 단계;

(9) 상기 (8) 단계에서 제조된 혼합물을 진공오븐에서 안정화하는 단계;

(10) 상기 (9) 단계에서 제조된 아미노-관능화 흑연나노섬유, 에폭시 수지 및 경화제를 포함하는 혼합물을 핫프레스를 통해 경화하는 단계;를 포함하는, 아미노-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합재료의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (1) 단계에서, 흑연나노섬유에 황산을 100mL에서 500mL, 질산을 50mL에서 250mL를 사용하여 10°C에서 80°C의 온도범위에서 가열 유지시키고 1시간에서 4시간 동안 흑연나노섬유를 산처리하는, 아미노-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합재료의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (2) 단계에서, 흑연나노섬유에 100mL에서 500mL의 $SOCl_2$를 첨가하여 10°C에서 50°C의 온도범위에서 가열 유지시키고 1시간에서 4시간 동안 반응시켜 S_N2 치환반응을 유도하는, 아미노-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합재료의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (3) 단계에서, 100mL에서 500mL의 THF로 세척하고 10°C에서 60°C의 진공오븐에서 1시간에서 12시간 동안 건조 시키는, 아미노-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합재료의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (4) 단계에서, 흑연나노섬유에 50mL에서 250mL의 TEPA를 첨가하여 10°C에서 70°C의 온도범위에서 1시간에서 4시간 동안 반응시키는, 아미노-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합재료의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 (5) 단계에서, 아미노-관능기가 형성된 흑연나노섬유에 에탄올 100mL에서 500mL와 증류수 100mL에서 500mL를 사용하여 1시간에서 4시간 동안 세척하고 10°C에서 80°C의 진공오븐에서 1시간에서 12시간 동안 건조하는, 아미노-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합재료의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 (6) 단계에서, 아세톤(C_3H_6O) 100mL에서 500mL에 에폭시 수지 100중량% 대비 0.1중량%에서 1.0중량%의 아미노-관능화 흑연나노섬유를 넣은 뒤, 10℃에서 50℃ 온도 범위에서 1시간에서 2시간 동안 초음파 처리를 진행하고 상기 반응이 끝난 혼합물에 에폭시 수지를 넣은 뒤 30℃에서 70℃의 온도범위에서 가열하여 유지하고 1시간에서 4시간 동안 교반하는, 아미노-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합재료의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 (7) 단계에서, 아미노-관능화 흑연나노섬유와 에폭시 수지에 있는 유기용매인 아세톤을 100°C에서 150°C까지의 온도 범위에서 4시간에서 10시간 동안 제거하여 안정화하는, 아미노-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합재료의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 (8) 단계에서, 안정화된 아미노-관능화 흑연나노섬유와 에폭시 수지의 혼합물에 경화제로서 4,4'-diaminodiphenylmethane를 에폭시 수지에 대한 당량비로 첨가하여 20℃에서 70℃ 온도 범위에서 1시간에서 5시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는, 아미노-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합재료의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 (9) 단계에서, 아미노-관능화 흑연나노섬유, 에폭시 수지 및 경화제의 혼합물을 진공 오븐에서 감압 하에 10℃에서 60℃ 온도 범위에서 1시간에서 3시간 동안 기포를 제거하여 안정화시키는, 아미노-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합재료의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 (10) 단계에서, 안정화된 아미노-관능화 흑연나노섬유, 에폭시 수지 및 경화제의 혼합물을 금형에 함침 시킨 다음 핫 프레스에서 60℃에서 90℃ 온도 범위에서 1시간에서 2시간 경화, 이어서 90℃에서 130℃ 온도 범위에서 1시간에서 2시간 경화, 이어서 140℃에서 170℃ 온도 범위에서 1시간에서 2시간 경화시키는, 아미노-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합재료의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 아미노-관능화 흑연나노섬유(amino-functional graphitic nanofibers) 에폭시 복합재료 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 에폭시 복합소재의 계면 및 기계적 특성이 향상된 테트라에틸렌펜타민

흑연나노섬유(Tetraethylenepentamine graphitic nanofibers: TGNFs)로 강화된 에폭시 복합재료 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 분자 내에 epoxy group(C-O-C)을 두 개 이상 가지고 있는 에폭시는 다양한 경화제와 반응시켜 단단하며 용해되지 않는 고분자 소재로 제조할 수 있다. 에폭시의 높은 인장탄성률, 접착 특성, 내화학성, 구조적 안정성 등의 특성 때문에 에폭시 수지는 복합재의 기지재료로서 우주항공, 선박, 자동차, 코팅재, 전기전자 산업 등에서 적용되고 있다. 그러나, 경화된 에폭시 수지의 높은 가교반응은 에폭시 복합소재의 깨지는 성질인 취성을 높여 충격에 매우 취약하여 기계적 특성의 문제가 대두되고 있다.

[0003] 한편, 최근 이러한 기계적 특성을 향상시키기 위해 다른 고분자나 탄소소재, 나노 또는 마이크로 사이즈의 입자를 복합하는 등의 방법을 도입한 연구들이 확인되고 있다.

[0004] 다양한 필러소재들 중 흑연나노섬유는 에폭시 기지에 복합되어 기계적 특성을 월등히 향상시킬 수 있다. 흑연나노섬유 (Graphitic nanofiber)는 독특한 Basal planer과 Prismatic surfaces를 통해 뛰어난 기계적 특성을 가지고 있어 구조용 복합재료에 최근 적용되고 있다. 그러나, 흑연나노섬유는 van der Waals 상호 작용으로 인해 서로 응집되는 현상이 발생하여 표면개질이 요구된다.

[0005] 최근 이러한 흑연나노섬유 표면을 개질하여 다양한 고분자 기지에 도입하여 기존 고분자의 기계적 특성을 향상시킨 연구사례가 등장하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은, 기계적 강도가 강화된 에폭시 소재를 제공하는데 있어서 아미노-관능화 흑연나노섬유가 도입된 에폭시 복합재료 및 그 제조 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 기계적 강도가 향상된 에폭시 복합재료 및 그 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본 발명의 아미노-관능화 흑연나노섬유 강화 에폭시 복합재료의 제조방법은 (1) 황산 및 질산을 사용하여 흑연나노섬유에 산소함유관능기를 부착하는 단계; (2) 산처리 이후, 표면개질에 사용되는 $SOCl_2$(Thionyl chloride) 용액을 사용하여 S_N2 치환 반응하는 단계; (3) 치환 반응 이후, 가수분해 방지를 위해 THF (Tetrahydrofuran)으로 세척하는 단계; (4) 세척 이후, 아미노 관능기를 형성하기 위해 TEPA(Tetraethylenepentamine) 용액을 사용해서 아미노 관능화 하는 단계; (5) 잔류하는 TEPA용액을 제거하기 위해 에탄올과 증류수를 사용하여 세척하고 건조하는 단계; (6) 상기방법으로 표면이 개질된 아미노 관능화 흑연나노섬유를 유기용매를 이용하여 에폭시 수지와 혼합하는 단계; (7) 상기 제조된 에폭시 혼합물의 안정화하는 단계; (8) 경화제를 첨가하여 혼합하는 단계; (9) 상기 제조된 혼합물을 진공 오븐에서 안정화하는 단계; (10) 상기 제조된 혼합물을 핫 프레스로 경화시켜 아미노-관능화 흑연나노섬유가 도입된 에폭시 복합소재를 제조한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따르면, 아미노-관능화 흑연나노섬유를 충전재로 사용하여 에폭시 수지에 첨가함으로써, 아미노-관능화 흑연나노섬유의 많은 아미노 그룹이 에폭시 수지와 화학반응 및 강한 계면 결합력을 이끌어내어, 계면 및 기계적 특성이 향상된 에폭시 복합소재가 제조되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1 은 본 발명의 다른 실시예에 따른 TGNFs으로 강화된 에폭시 복합소재와 비교예의 표면 에너지 및 향상정도의 비교 그래프이다.

도 2 은 본 발명의 다른 실시예에 따른 TGNFs으로 강화된 에폭시 복합소재와 비교예의 파괴인성 및 향상정도의 비교 그래프이다.

도 3 은 본 발명의 다른 실시예에 따른 TGNFs으로 강화된 에폭시 복합소재와 비교예의 파괴에너지 및 향상정도

의 비교 그래프이다.

도 4 는 본 발명에서 제조한 TGNFs으로 강화된 에폭시 복합소재의 실시예3, 비교예 3 및 비교예 8의 파괴인성 측정 후 파단면의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0012] 본 발명의 TGNFs로 강화된 에폭시 복합재료의 제조방법은 (1) 황산 및 질산을 사용하여 흑연나노섬유에 산소함유관능기를 부착하는 단계; (2) 산처리 이후, 표면개질로 사용되는 $SOCl_2$(Thionyl chloride) 용액을 사용하여 S_N2 치환 반응 단계; (3) 치환반응 이후, 가수분해 방지를 위해 THF(Tetrahydrofuran)으로 세척하는 단계; (4) 세척 이후, 아미노 관능기를 형성하기 위해 TEPA(Tetraethylenepentamine) 용액을 사용해서 아미노 관능화 하는 단계; (5) 잔류하는 TEPA 용액을 제거하기 위해 에탄올과 증류수를 사용하여 세척하고 건조하는 단계; (6) 상기 방법으로 표면이 개질된 아미노 관능화 흑연나노섬유를 유기용매를 이용하여 에폭시 수지와 혼합하는 단계; (7) 상기 제조된 에폭시 혼합물의 안정화하는 단계; (8) 경화제를 첨가하여 혼합하는 단계; (9) 상기 제조된 혼합물을 진공 오븐에서 안정화하는 단계; (10) 상기 제조된 혼합물을 핫 프레스로 경화시켜 아미노-관능화 흑연나노섬유가 도입된 에폭시 복합소재를 제조방법을 제공한다.

[0013] 더욱 상세하게는, 상기 (4) 단계에서 에폭시 수지는 50g에서 100g, 경화제로서 4,4'-diaminodiphenylmethane는 18g에서 36g TGNFs는 0.1g에서 1g인 것을 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 측면에 따른 TGNFs로 강화된 에폭시 복합소재는 에폭시 매트릭스에 TGNFs가 첨가되어 얻어진다.

[0015] 본 발명의 제조과정을 상세히 살펴보면, (1) 흑연나노섬유에 황산을 100mL에서 500mL, 질산을 50mL에서 250mL를 사용하여 10°C에서 80°C의 온도범위에서 가열 유지시키고 1시간에서 4시간 동안 반응시켜 흑연나노섬유를 개질하였다.

[0016] (2) 상기 (1) 단계에서 산처리 이후, 표면개질에 사용되는 100mL에서 500mL의 $SOCl_2$(Thionyl chloride) 용액을 사용하여 10°C에서 50°C의 온도범위에서 가열 유지시키고 1시간에서 4시간 동안 반응시켜 S_N2 치환반응을 진행하는 것이 바람직하다. (3) 상기 (2) 단계에서 치환반응 이후, 가수분해 방지를 위해 100mL에서 500mL의 THF로 세척하고 10°C에서 60°C의 진공오븐에서 1시간에서 12시간 동안 건조하였다. 가수분해반응이 진행될 경우, 흑연나노섬유 표면에 산소함유 관능기 유지가 어려워 아미노 관능화 반응을 진행할 수 없다. (4) 상기 (3) 단계에서 THF 세척 및 건조 이후, 10°C에서 70°C의 온도범위에서 1시간에서 4시간 동안 50mL에서 250mL의 TEPA와 반응시켜 흑연나노섬유 표면에 아미노 관능기를 형성하였다. (5) 상기 (4) 단계에서 아미노 관능기가 형성된 흑연나노섬유를 에탄올 100mL에서 500mL와 증류수 100mL에서 500mL를 사용하여 세척하고 10°C에서 80°C의 진공오븐에서 1시간에서 12시간 동안 건조하여 아미노-관능화 흑연나노섬유를 제조하였다. 상기 (5) 단계의 세척 및 건조 프로세스의 경우, 잔류하는 TEPA 제거가 필수적이다. TEPA 용액이 잔류할 경우, 에폭시 복합재료 제조 시 경화반응에 관여하여 기포가 발생할 수 있으며, 이 기포는 계면 및 기계적 특성을 저하시킨다.

[0017] (6) 상기 (5) 단계에서 아미노 관능화된 흑연나노섬유를 유기용매를 이용하여 에폭시 수지와 혼합하였다. 이 과정을 살펴보면, 아세톤(C_3H_6O) 100mL에서 500mL에 에폭시 수지 100중량부 대비 0.1중량부에서 1중량부의 TGNFs를 첨가한 뒤, 10° C에서 50° C의 온도범위에서 1시간에서 2시간 동안 초음파 처리를 진행한다. 상기 반응이 끝난 TGNFs 혼합물에 에폭시 수지를 넣은 뒤 10° C에서 70° C의 범위에서 가열하여 유지시키고 1시간에서 4시간 동안 교반한다.

[0018] 상기 (6) 단계에서 제조된 에폭시 혼합물을 사용하여 (7) 단계의 안정화 하는 단계를 진행하였다. 제조된 에폭시 혼합물은 유기용매를 100° C에서 150° C의 온도범위에서 4시간에서 10시간 동안 제거하는 것이 바람직하다. 유기용매가 잔류할 경우, 복합재료에서 기포가 형성되기 때문에 필수적으로 제거해야 한다.

[0019] (8) 상기 (7) 단계에서 유기용매가 제거된 에폭시 혼합물에 경화제를 첨가하여 혼합하는 단계를 진행하였다. 이 과정에서 경화제로서 4,4'-diaminodiphenylmethane를 에폭시 수지 당량비에 맞게 첨가하여 20° C에서 70° C 온도 범위에서 1에서 5시간 동안 반응시킨다. 에폭시 수지의 경화반응에서 경화제를 에폭시 수지 2관능성 당량비에 맞게 첨가해야한다. 보다 구체적으로는, 에폭시 수지 100중량% 대비 경화제를 34중량% 내지 36중량% 첨가한

다. 경화제를 당량비 초과하여 첨가할 경우, 가교 밀도가 높아져 취성 특성으로 인해 기계적 특성이 저하된다. 경화제를 당량비 미만으로 첨가할 경우, 3차원 망목구조 형성이 제한적이며, 가교밀도가 낮아 기계적 특성이 저하된다.

[0020] (9) 상기 (8) 단계에서 경화반응 중인 에폭시 혼합물을 진공 오븐에서 안정화하는 단계는 에폭시 수지에 경화제가 첨가되어 화학반응으로 인해 기포가 생기는 문제로 진공 오븐에서 감압 하에 10° C에서 60° C 온도 범위에서 1시간에서 3시간 동안 기포를 제거하는 것이 바람직하다. 앞서 설명한 바와 같이 경화과정에서 발생한 기포는 최종적으로 제조된 에폭시 복합재료 내에 기공 (Void)을 형성하여 계면 및 기계적 강도를 저하시킬 수 있다.

[0021] (10) 상기 (9) 단계에서 안정화가 끝난 에폭시 혼합물을 핫 프레스를 사용하여 1단계는 60° C에서 90° C 온도 범위에서 1시간에서 2시간 (안정화단계), 2단계는 90° C에서 130° C 온도 범위에서 1에서 2시간 (가경화단계), 3단계는 140° C에서 170° C 온도 범위에서 1시간에서 2시간 (경화단계)으로 총 3단계로 3시간에서 6시간 경화시켜 TGNFs로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다. (10) 단계에서 3가지 경화방법으로 안할 경우, 기공이 형성하여 계면 및 기계적 강도를 저하가 일어날 수 있으며, 또한, 경화온도가 110° C 미만일 경우에는 완전히 경화되지 않으며, 170° C 이상일 경우에는 에폭시 수지가 일부 분해되어 물성저하를 초래한다.

[0023] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0025] **실시예 1.**

[0026] 황산 100mL에서 500mL와 질산 50mL에서 250mL를 사용하여 10°C에서 80°C의 온도범위에서 가열 유지시키고 1시간에서 4시간 동안 반응시켜 흑연나노섬유를 개질하였다. 산처리 이후, 표면개질에 사용되는 100mL에서 500mL의 $SOCl_2$(Thionyl chloride) 용액을 사용하여 10°C에서 50°C의 온도범위에서 가열 유지시키고 1시간에서 4시간 동안 반응시켜 S_N2 치환반응을 진행하였다. 치환반응 이후, 가수분해 방지를 위해 100mL에서 500mL의 THF로 세척하고 10°C에서 60°C의 진공오븐에서 1시간에서 12시간 동안 건조하였다. 그 다음 10°C에서 70°C의 온도범위에서 1시간에서 4시간 동안 50mL에서 250mL의 TEPA와 반응시켜 흑연나노섬유 표면에 아미노 관능기를 형성시켰다. 이후 에탄올 100mL에서 500mL와 증류수 100mL에서 500mL를 사용하여 세척하고 10°C에서 80°C의 진공오븐에서 1시간에서 12시간 동안 건조하여 아미노-관능화 흑연나노섬유로서 TGNFs를 제조하였다. 그다음 아세톤 (C_3H_6O) 100mL에서 500mL에 에폭시 수지 100중량부 대비 0.1중량부의 아미노-관능화 흑연나노섬유를 첨가한 뒤, 10° C에서 50° C의 온도범위에서 1시간에서 2시간 동안 초음파 처리를 진행하였다. 상기 반응이 끝난 아미노-관능화 흑연나노섬유 혼합물에 에폭시 수지 100g을 넣은 뒤 10° C에서 70° C의 범위에서 가열하여 유지시키고 1시간에서 4시간 동안 교반하였다. 그다음 유기용매를 제거하기 위해 100° C에서 150° C의 온도범위에서 4시간에서 10시간 동안 제거하였다. 이후 아미노-관능화 흑연나노섬유와 에폭시 수지 혼합물에 경화제를 2관능성 에폭시 수지에 대한 당량비로서 에폭시 수지 100중량% 대비 34중량%에서 36중량%를 첨가하여 20° C에서 70° C 온도 범위에서 1시간에서 5시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝나고 진공 오븐에서 감압 하에 10° C에서 60° C 온도 범위에서 1시간에서 3시간 동안 기포를 제거하였다. 그다음, 핫 프레스에서 경화과정을 진행하는데 1단계는 60° C에서 90° C 온도 범위에서 1시간에서 2시간, 2단계는 90° C에서 130° C 온도 범위에서 1시간에서 2시간, 3단계는 140° C에서 170° C 온도 범위에서 1시간에서 2시간으로 총 3단계로 3시간에서 6시간 경화시켜 아미노-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0027] **실시예 2.**

[0028] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 아미노-관능화 흑연나노섬유의 함량을 0.25g로 하여 아미노-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0029] **실시예 3.**

[0030] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 아미노-관능화 흑연나노섬유의 함량을 0.50g로 하여 아미노-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0031] **실시예 4.**

[0032] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 아미노-관능화 흑연나노섬유의 함량을 0.75g로 하여 아미노-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0033] **실시예 5.**

[0034] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 아미노-관능화 흑연나노섬유의 함량을 1,00g로 하여 아미노-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0035] **비교예 1.**

[0036] 아세톤(C_3H_6O) 100mL에서 500mL에 에폭시 수지 100중량% 대비 0.1중량%의 흑연나노섬유(GNFs)를 첨가한 뒤, 10℃에서 50℃의 온도범위에서 1시간에서 2시간 동안 초음파 처리를 진행하였다. 상기 반응이 끝난 흑연나노섬유 혼합물에 에폭시 수지 100g을 넣은 뒤 10℃에서 70℃의 범위에서 가열하여 유지시키고 1시간에서 4시간 동안 교반하였다. 그다음 유기용매를 제거하기 위해 100℃에서 150℃의 온도범위에서 4시간에서 10시간 동안 제거하였다. 이후 흑연나노섬유와 에폭시 수지 혼합물에 경화제를 2관능성 에폭시 수지에 대한 당량비로서 에폭시 수지 100중량% 대비 34중량%에서 36중량%를 첨가하여 20℃에서 70℃ 온도 범위에서 1시간에서 5시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝나고 진공 오븐에서 감압 하에 10℃에서 60℃ 온도 범위에서 1시간에서 3시간 동안 기포를 제거하였다. 그다음, 핫 프레스에서 경화과정을 진행하는데 1단계는 60℃에서 90℃ 온도 범위에서 1시간에서 2시간, 2단계는 90℃에서 130℃ 온도 범위에서 1시간에서 2시간, 3단계는 140℃에서 170℃ 온도 범위에서 1시간에서 2시간으로 총 3단계로 3시간에서 6시간 경화시켜 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0037] **비교예 2.**

[0038] 상기 비교예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 흑연나노섬유의 함량을 0.25g로 하여 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0039] **비교예 3.**

[0040] 상기 비교예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 흑연나노섬유의 함량을 0.50g로 하여 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0041] **비교예 4.**

[0042] 상기 비교예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 흑연나노섬유의 함량을 0.75g로 하여 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0043] **비교예 5.**

[0044] 상기 비교예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 흑연나노섬유의 함량을 1,00g로 하여 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0045] **비교예 6.**

[0046] 황산 100mL에서 500mL와 질산 50mL에서 250mL를 사용하여 10°C에서 80°C의 온도범위에서 가열 유지시키고 1시간에서 4시간 동안 반응시켜 흑연나노섬유를 개질하였다. 이후 에탄올 100mL에서 500mL와 증류수 100mL에서 500mL를 사용하여 세척하고 10°C에서 80°C의 진공오븐에서 1시간에서 12시간 동안 건조하여 산소-관능화 흑연나노섬유로서 AGNFs(Acid treatment graphitic nanofibers)를 제조하였다. 그다음 아세톤 (C_3H_6O) 100mL에서 500mL에 에폭시 수지 100중량% 대비 0.10중량%의 산소-관능화 흑연나노섬유를 첨가한 뒤, 10℃에서 50℃의 온도범위에서 1시간에서 2시간 동안 초음파 처리를 진행하였다. 상기 반응이 끝난 산소-관능화 흑연나노섬유 혼합물에 에폭시 수지 100g을 넣은 뒤 10℃에서 70℃의 범위에서 가열하여 유지시키고 1시간에서 4시간 동안 교반하였다. 그다음 유기용매를 제거하기 위해 100℃에서 150℃의 온도범위에서 4시간에서 10시간 동안 제거하였다. 이후 산소-관능화 흑연나노섬유와 에폭시 수지 혼합물에 경화제를 2관능성 에폭시 수지에 대한 당량비로서 에폭시 수지 100중량% 대비 34중량%에서 36중량%를 첨가 첨가하여 20℃에서 70℃ 온도 범위에서 1시간에서 5시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝나고 진공 오븐에서 감압 하에 10℃에서 60℃ 온도 범위에서 1시간에서 3시간 동안 기포를 제거하였다. 그다음, 핫 프레스에서 경화과정을 진행하는데 1단계는 60℃에서 90℃ 온도 범위에서 1시간에서 2시간, 2단계는 90℃에서 130℃ 온도 범위에서 1시간에서 2시간, 3단계는 140℃에서 170℃ 온도 범위에서 1시간

에서 2시간으로 총 3단계로 3시간에서 6시간 경화시켜 산소-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0047] **비교예 7.**

[0048] 상기 비교예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 산소-관능화 흑연나노섬유의 함량을 0.25g로 하여 산소-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0049] **비교예 8.**

[0050] 상기 비교예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 산소-관능화 흑연나노섬유의 함량을 0.50g로 하여 산소-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0051] **비교예 9.**

[0052] 상기 비교예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 산소-관능화 흑연나노섬유의 함량을 0.75g로 하여 산소-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0053] **비교예 10.**

[0054] 상기 비교예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 산소-관능화 흑연나노섬유의 함량을 1.00g로 하여 산소-관능화 흑연나노섬유로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0055] **측정예 1. 본 발명에서 제조한 GNFs, AGNFs 및 TGNFs로 강화된 에폭시 복합소재 표면 자유 에너지 시험**

[0056] 표면 에너지는 Rame-Hart 고니 오 미터 (Phoenix 300 Plus, SEO Co.)를 사용하여 3가지 표준 습윤 액 (증류수, 디요오도 메탄, 에틸렌 글리콜)에 대한 GNFs, AGNFs 및 TGNFs로 강화된 에폭시 복합소재의 접촉각을 측정하여 시험하였다.

[0057] **측정예 2. 본 발명에서 제조한 GNFs, AGNFs 및 TGNFs로 강화된 에폭시 복합소재 파괴인성 시험**

[0058] 파괴인성 시험은 만능재료시험기(Lloyd LR5k)를 사용하여 GNFs, AGNFs 및 TGNFs로 강화된 에폭시 복합소재를 ASTM E399에 따라 시편을 제조한 후 3포인트 굽힘시험 방법 측정하였다.

[0059] **측정예 3. 본 발명에서 제조한 GNFs, AGNFs 및 TGNFs로 강화된 에폭시 복합소재 파괴에너지 시험**

[0060] 파괴에너지 시험은 파괴인성 시험과 동일하게 만능재료시험기(Lloyd LR5k)를 사용하여 GNFs, AGNFs 및 TGNFs로 강화된 에폭시 복합소재를 ASTM E399에 따라 시편을 제조한 후 3포인트 굽힘시험 방법으로 측정하였다.

[0061] **측정예 3. 본 발명에서 제조한 GNFs, AGNFs 및 TGNFs로 강화된 에폭시 복합소재 파괴인성 시험 후 파단면 관찰**

[0062] 본 발명에서 scanning electron microscopy (SEM, SU 8010, Hitachi, Ltd., Japan)을 사용하여 제조된 GNFs, AGNFs 및 TGNFs로 강화된 에폭시 복합소재의 구조를 변화시켰는지 관찰하였다.

[0064] 다음은 본 발명에 따른 GNFs, AGNFs 및 TGNFs로 강화된 에폭시 복합소재의 제조조건을 표 1에 나타내고, 제조된 복합재료의 표면에너지, 파괴인성 및 향상정도, 수치값을 표 2에 나타낸다.

표 1

[0065]

샘플명	필러 종류	함량 (중량%)	분산시간 (min)	교반시간 (min)	기포제거 시간 (min)	최종 경화온도 (°C)
실시예 1	TGNFs	0.10	60	120	60	170
실시예 2	TGNFs	0.25	60	120	60	170
실시예 3	TGNFs	0.50	60	120	60	170
실시예 4	TGNFs	0.75	60	120	60	170
실시예 5	TGNFs	1.00	60	120	60	170
비교예 1	GNFs	0.10	60	120	60	170
비교예 2	GNFs	0.25	60	120	60	170
비교예 3	GNFs	0.50	60	120	60	170
비교예 4	GNFs	0.75	60	120	60	170
비교예 5	GNFs	1.00	60	120	60	170
비교예 6	AGNFs	0.10	60	120	60	170
비교예 7	AGNFs	0.25	60	120	60	170
비교예 8	AGNFs	0.50	60	120	60	170
비교예 9	AGNFs	0.75	60	120	60	170
비교예 10	AGNFs	1.00	60	120	60	170

표 2

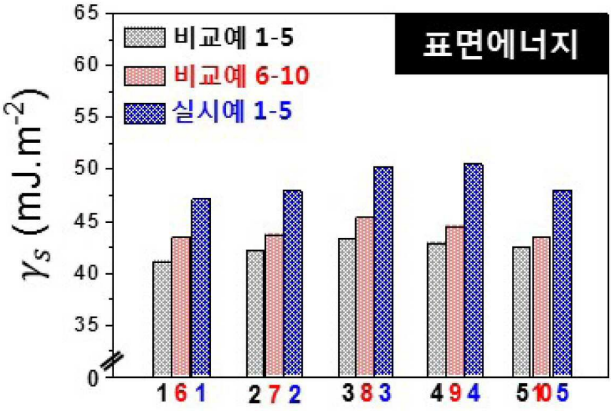
샘플명	표면자유에너지 ($mJ.m^{-2}$)	파괴인성 ($MPa.m^{1/2}$)	파괴에너지 ($kJ.m^{-2}$)
실시예 1	47.1	14.9 ± 0.8	0.26
실시예 2	47.9	18.4 ± 0.5	0.27
실시예 3	50.2	25.2 ± 0.7	0.29
실시예 4	50.5	25.8 ± 0.3	0.30
실시예 5	47.9	17.5 ± 1.7	0.25
비교예 1	41.1	8.5 ± 1.3	0.16
비교예 2	42.2	12.6 ± 1.6	0.19
비교예 3	42.3	16.3 ± 1.3	0.20
비교예 4	42.9	11.5 ± 1.8	0.18
비교예 5	42.5	7.1 ± 1.9	0.17
비교예 6	43.4	12.2 ± 0.9	0.22
비교예 7	43.7	15.8 ± 0.8	0.23
비교예 8	45.4	22.2 ± 1.3	0.25
비교예 9	44.5	13.7 ± 1.6	0.21
비교예 10	43.5	10.6 ± 1.7	0.20

[0066]

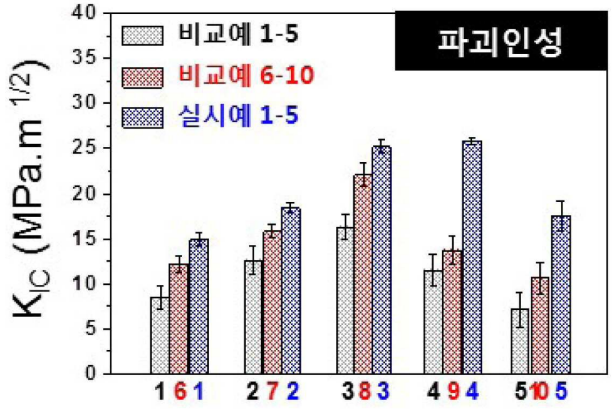
[0067] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

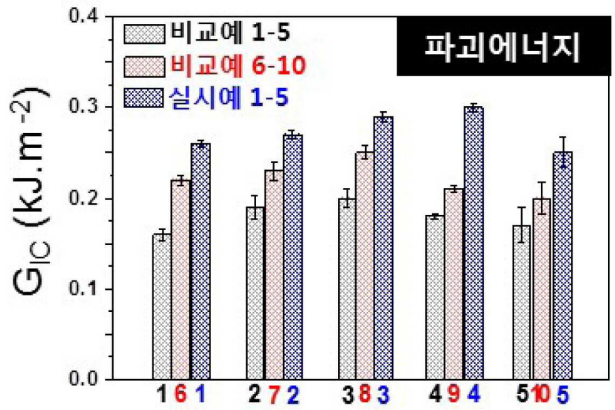
도면1



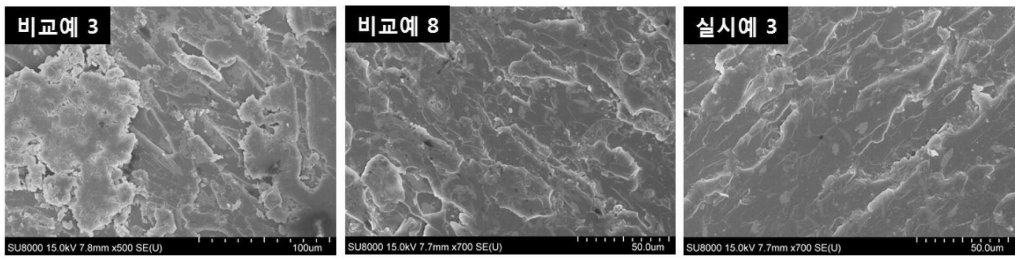
도면2



도면3



도면4


비교예 3
SU8000 15.0kV 7.8mm x500 SE(U)
100um
비교예 8
SU8000 15.0kV 7.7mm x700 SE(U)
50.0um
실시예 3
SU8000 15.0kV 7.7mm x700 SE(U)
50.0um