



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0048154
(43) 공개일자 2011년05월11일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0104842

(22) 출원일자 2009년11월02일

심사청구일자 2009년11월02일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

박수진

대전광역시 유성구 도룡동 431-6 현대아파트
103-403

배경민

인천광역시 계양구 계산2동 899-1 극동아파트 7
동 408호

(74) 대리인

유완식, 이은철

전체 청구항 수 : 총 9 항

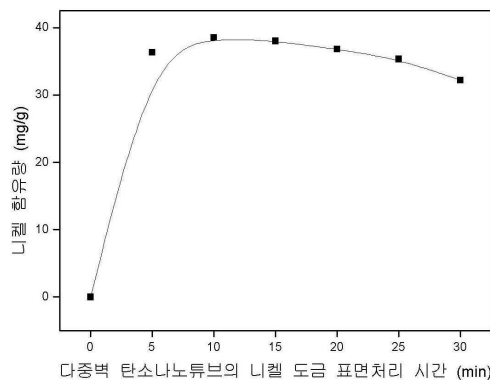
(54) 무전해 니켈 도금 표면처리된 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 나노복합재료의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 무전해 니켈 도금 표면처리된 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 나노복합재료의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 니켈염, 환원제 및 착화제를 포함하는 무전해 도금용액에 탄소나노튜브를 침지시켜 니켈을 도금하는 과정을 포함하는 무전해 니켈 도금 표면처리된 탄소나노튜브의 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조된 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 나노복합재료의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 무전해 니켈 도금 표면처리 방법은 연속공정이 가능하고, 안정적인 처리가 가능함과 동시에 탄소나노튜브 표면에 니켈-인 합금을 도입함으로써 탄소나노튜브가 높은 표면에너지로 가지게 되어 매트릭스 수지에 첨가시 분산성이 향상되며, 계면결합력이 향상되어 최종적으로 얻어지는 나노복합재료가 우수한 기계적 특성을 발현할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

니켈염, 환원제 및 착화제로서 NaH_2PO_2 를 포함하는 무전해 도금용액에 다중벽 탄소나노튜브를 침지시키는 것을 포함하는 무전해 니켈 도금 표면처리된 다중벽 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 다중벽 탄소나노튜브의 도금욕 노출 시간은 5 내지 120분인 것을 특징으로 하는 무전해 니켈 도금 표면처리된 다중벽 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 다중벽 탄소나노튜브는 무전해 니켈 도금용액에 침지하기 전에 세척 후 표면상에 금속핵을 형성시키는 전처리 과정을 거치는 것을 특징으로 하는 무전해 니켈 도금 표면처리된 다중벽 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 다중벽 탄소나노튜브는 5 내지 100 mg/g의 니켈을 포함하는 것을 특징으로 하는 무전해 니켈 도금 표면처리된 다중벽 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 다중벽 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 나노복합재료의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 다중벽 탄소나노튜브는 강화제로서 에폭시 매트릭스 수지 100중량부에 대해 0.1 내지 1.0중량부를 첨가하여 물리적으로 혼합하여 분산시킨 후, 상기 분산된 혼합물에 경화제를 첨가하고 120 내지 200℃의 온도에서 5℃/분으로 승온하여 경화시키되, 경화제를 첨가한 다음 승온속도를 5℃/분으로 하여 120 내지 130℃에서 110 내지 120분간 1단계 경화하고, 온도를 150 내지 160℃로 승온시켜 110 내지 120분 동안 2단계 경화하며, 마지막으로 200 내지 220℃로 승온시켜 40 내지 60분 동안 3단계 경화하는 순차적인 경화조건을 설정하여 수행하는 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 나노복합재료의 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 다중벽 탄소나노튜브는 평균 직경의 크기가 10 내지 25 nm이고, 길이는 10 내지 50 μm 인 다중벽 탄소나노튜브를 사용하는 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 나노복합재료의 제조방법.

청구항 8

제 5항 내지 제 7항 중 어느 한 항의 방법으로 제조되는 무전해 니켈 도금 표면처리된 탄소나노튜브를 함유하는 에폭시 나노복합재료.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 나노복합재료는 평균 층간과괴인성이 1 내지 10 MPa/m인 것을 특징으로 하는 무전해 니켈 도금 표면처리된 탄소나노튜브를 함유하는 에폭시 나노복합재료.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 무전해 니켈 도금 표면처리된 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 나노복합재료의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 니켈염, 환원제 및 착화제를 포함하는 무전해 도금용액에 탄소나노튜브를 침지시켜 니켈을 도금하는 과정을 포함하는 무전해 니켈 도금 표면처리된 탄소나노튜브의 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조된 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 나노복합재료의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 열경화성 고분자 중의 하나인 에폭시 수지가 전기적 성질이나 인장강도, 접착력, 탄성률, 내열성, 내약품성 등에 있어 우수한 성질을 가지기 때문에 코팅재, 고성능 구조재료, 의공학용 미세부품, 반도체의 봉지재, 접착제, 우수항공부품, 복합재료의 매트릭스 등의 폭넓은 분야에 사용되고 있다.

[0003] 그러나, 에폭시 수지는 기계적 강도가 낮아 가벼운 충격에도 쉽게 파단되는 단점이 있어서 다양한 강화제 또는 관능기를 도입한 강화제를 첨가하여 나노복합재료로서 많은 연구가 진행 중이다.

[0004] 1991년 이이지마(Iijima)에 의해서 최초로 발견된 탄소나노튜브는 탄소를 원료로 한 다른 소재인 다이아몬드, 흑연, 풀러렌(fulerene)보다 중형비가 크고, 밀도가 낮으며, 우수한 기계적 강도, 전기전도도, 열전도도, 열안정성을 가지고 있다. 이러한 탄소나노튜브의 우수한 특성으로 나노복합재료 분야에서의 이상적인 강화제로 여겨지며, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0005] 이에 본 발명자들은 에폭시 수지를 이용한 향상된 물성의 나노복합재료를 제공하기 위하여 예의 노력한 결과, 다중벽 탄소나노튜브를 무전해 니켈 도금 표면처리를 함으로써 산소 관능기뿐만 아니라 금속 니켈-인 합금을 다중벽 탄소나노튜브 표면에 도입시켜 에폭시 매트릭스 수자와의 계면결합력이 우수한 다중벽 탄소나노튜브를 제조한 후 이를 강화제로 사용하여 에폭시 나노복합재료를 제조하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 결국, 본 발명의 주된 목적은 무전해 도금용액에 탄소나노튜브를 침지시키는 것을 포함하는 무전해 니켈 도금 표면처리된 탄소나노튜브의 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 나노복합재료의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 무전해 도금용액에 탄소나노튜브를 침지시키는 것을 포함하는 무전해 니켈 도금 표면처리된 탄소나노튜브의 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조된 무전해 니켈 도금 표면처리된 탄소

나노튜브가 함유된 에폭시 나노복합재료의 제조방법을 제공한다.

- [0008] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0009] 본 발명은 니켈염, 환원제 및 착화제를 포함하는 무전해 도금용액에 탄소나노튜브를 침지시키는 것을 포함하는 무전해 니켈 도금 표면처리된 탄소나노튜브의 제조방법을 제공한다.
- [0010] 본 발명에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 활성탄, 활성탄소섬유, 피치(pitch)계 나노섬유, 흑연, 단일벽 탄소나노튜브(Single-walled carbon nanotube) 및 다중벽 탄소나노튜브(multiple-walled carbon nanotube)에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하며, 평균 직경의 크기가 10 내지 25 nm이고, 길이는 10 내지 50 μm 인 다중벽 탄소나노튜브를 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 탄소나노튜브는 무전해 니켈 도금용액에 침지하기 전에 세척 후 표면에 금속핵을 형성시키는 전처리 과정을 거치는 것이 좋다.
- [0011] 본 발명의 무전해 니켈 도금용액(이하, 도금용액)은 주성분으로 니켈염, 환원제 및 착화제를 포함하는데, 도금용액 중의 환원제에 의해서 니켈염의 니켈이온이 탄소나노튜브 표면에 니켈막을 형성하게 된다.
- [0012] 본 발명에서 사용 가능한 니켈염은 NiSO_4 또는 NiCl_2 가 바람직하며, 도금욕 중에 니켈 이온을 공급하는 역할을 하기 위해서는 12 내지 220 g/l의 농도 범위에서 사용하는 것이 좋다. 상기 환원제로는 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 및 NaCO_2CH_3 가 바람직하고, 상기 착화제로는 NaH_2PO_2 를 사용하는 것이 바람직하며, 환원제와 착화제는 각각 40 내지 150 g/l 농도 범위로 사용하는 것이 좋다.
- [0013] 본 발명의 도금용액의 pH는 산성 도금욕의 경우 4 내지 6, 알칼리성 도금욕의 경우는 8 내지 10의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다. 알칼리성 도금욕에서 pH 조정제로 암모니아수(NH_4OH)를 사용하게 되면 암모늄이 니켈 이온과 착화제를 형성한다. 그러나, pH 조정제에 가성 알칼리를 사용하는 경우는 착화제를 넣지 않으면 알칼리 조건에서 수산화니켈의 백색침전이 생기므로 도금용액으로 사용할 수 없다. 따라서 가성 알칼리를 pH 조정제로 사용시에는 많은 양의 착화제를 사용하여야 하며, 이때의 착화제로는 착화형성과 도금 속도를 고려해 볼 때 NaH_2PO_2 가 가장 바람직하다. 반면, 산성 도금욕에서는 pH 조정제로서 HCl를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0014] 또한, 본 발명에서 탄소나노튜브의 도금욕 노출 시간은 5 내지 120분이 바람직하다. 5분 미만에서는 자가촉매 반응의 시간이 너무 짧은 관계로 탄소나노튜브 표면에 생성되는 니켈-인 합금양이 적기 때문에 바람직하지 못하며, 120분을 초과하면 다량으로 형성된 니켈-인 합금으로 인하여 탄소나노튜브 표면에 피트가 발생되고, 이로 인해 매트릭스 수지와의 계면결합력이 감소하는 현상을 유발하기 때문에 바람직하지 못하다.
- [0015] 본 발명에 따라 제조된 무전해 니켈 도금 표면처리된 탄소나노튜브는 약 5 내지 100 mg/g의 니켈을 포함한다.
- [0016] 본 발명은 또한 무전해 니켈 도금 표면처리된 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 나노복합재료의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 구체적으로, 본 발명은 상기와 같은 방법으로 제조된 무전해 니켈 도금 표면처리된 탄소나노튜브를 강화제로서 에폭시 매트릭스 수지 100중량부에 대해 0.1 내지 1.0중량부를 첨가하여 물리적으로 혼합하여 분산시킨 후, 상기 분산된 혼합물에 경화제를 첨가하고 120 내지 200℃의 온도에서 5℃/분으로 승온하여 200 내지 400분 동안 경화시키는 것을 포함하는 에폭시 나노복합재료의 제조방법을 제공한다.
- [0018] 본 발명에서 매트릭스 수지는 에폭시 수지를 사용하였으나, 다른 열경화성 수지를 적용할 수도 있다. 특히, 본 발명에서는 높은 가교구조 및 내열성을 가지는 에폭시 매트릭스 수지를 사용하여 에폭시 수지 및 강화제 간의 분산성을 높이고자 하였다.
- [0019] 또한, 에폭시 매트릭스 수지에 상기 강화제를 혼합할 때, 고른 분산을 위하여 에폭시 매트릭스 수지를 약 80℃ 정도로 가열하여 교반하면서 강화제를 혼합하는 것이 바람직하다. 에폭시 매트릭스 수지의 점도가 높게 되면, 에폭시 매트릭스 수지에 강화제의 고른 분산이 어려워 기계적 물성에 커다란 영향을 미치게 되나, 오히려 80℃를 초과하게 되면 경화제의 빠른 경화가 일어나기 때문에 부적합하다.
- [0020] 또한, 상기 경화제는 통상의 방향족아민 경화제가 바람직하며, 에폭시 매트릭스 수지와 강화제의 혼합물에 대해 1 : 1의 당량비로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0021] 또한, 경화제 첨가 후에는 승온속도를 5℃/분으로 하여 120 내지 130℃에서 110 내지 120분간 1단계 경화하고,

온도를 150 내지 160℃로 승온시켜 110 내지 120분 동안 2단계 경화하며, 마지막으로 200 내지 220℃로 승온시켜 40 내지 60분 동안 3단계 경화하는 순차적인 경화조건을 설정하여 수행하는 것이 바람직하다.

[0022] 또한, 상기 경화제를 첨가한 혼합물을 몰드 내에 넣을 때에는 몰드를 혼합물의 온도인 80℃로 예열한 후 빠른 시간 내에 혼합물을 몰드 내에 넣는 것이 바람직한데, 몰드의 온도가 80℃ 미만일 경우, 상기 혼합물을 몰드 내에 넣는 과정에서 혼합물의 온도가 낮아지면서 점도가 증가하여 원하는 형태의 성형이 어려워져 부적합하다.

[0023] 본 발명의 또한 상기의 방법으로 제조되는 무전해 니켈 도금 표면처리된 탄소나노튜브를 함유하는 에폭시 나노복합재료를 제공한다.

[0024] 본 발명에 있어서, 상기 나노복합재료의 평균 층간과괴인성은 1 내지 10 MPa/m인 것이 특징이다.

효 과

[0025] 본 발명은 탄소나노튜브에 무전해 니켈 도금 표면처리 하여 금속 니켈-인 합금을 탄소나노튜브 표면에 도입시켜 에폭시 매트릭스 수지와의 계면결합력이 우수한 탄소나노튜브를 제조하는 방법 및 상기 방법으로 제조된 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 나노복합재료의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

[0026] 본 발명의 무전해 니켈 도금 표면처리 방법은 연속공정이 가능하고, 안정적인 처리가 가능함과 동시에 탄소나노튜브 표면에 니켈-인 합금을 도입함으로써 탄소나노튜브가 높은 표면에너지를 가지게 되어 매트릭스 수지에 첨가시 분산성이 향상되며, 계면결합력이 향상되어 최종적으로 얻어지는 나노복합재료가 우수한 기계적 특성을 발현할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0027] 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.

[0028] 실시예 1.

[0029] 1-1. 다중벽 탄소나노튜브의 무전해 니켈 도금 표면처리

[0030] 다중벽 탄소나노튜브의 무전해 니켈 도금 표면처리 전에 탄소나노튜브 표면의 불순물을 제거하기 위하여, 10wt% HNO₃으로 30분 동안 전처리하고, 증류수로 세척하여 HNO₃를 제거하고, 건조한 후 속슬렛(Soxhlet) 장치로 60℃의 K₂Cr₂O₇ 용액에서 2시간 동안 처리하였다. 그런 다음 SnCl₂ 용액에서 30분 동안 활성화시킨 후 세척하고, 다시 PdCl₂를 이용하여 30분 동안 활성화 시켰다. 이 과정에서 다중벽 탄소나노튜브 표면에 Sn/Pd 핵이 형성되며, 다중벽 탄소나노튜브 표면에 형성된 Sn/Pd 핵은 금속 니켈의 침착(deposition)을 촉진시킬 수 있게 된다.

[0031] NiCl₂·6H₂O 150 g/ℓ, Na₂H₂PO₂·2H₂O 50 g/ℓ 및 NaCO₂CH₃ 50 g/ℓ의 조성을 가지는 pH 4의 무전해 니켈 도금용액에 상기 처리된 다중벽 탄소나노튜브를 넣고, 5분 동안 90℃(±1℃)의 온도에서 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어주면서 다중벽 탄소나노튜브를 표면처리하고, 무전해 니켈 도금 표면처리된 다중벽 탄소나노튜브를 수득하였다.

[0032] 상기과 같이 얻어진 다중벽 탄소나노튜브 표면의 니켈 함유량(도금량)은 도 1과 같다.

[0033] 1-2. 나노복합재료의 제조

[0034] 이관능성 에폭시 수지(diglycidylether of bisphenol A, DGEBA; 국도화학 YD-128, E.E.W=185~190 g/mol, 밀도 1.16 g/cm)에 대하여 상기 실시예 1에서 얻은 무전해 니켈 도금 표면처리된 다중벽 탄소나노튜브를 무게 비율 100 : 0.8로 물리적으로 혼합하고, 상기 혼합물에 대하여 경화제인 디아미노디이페닐 메탄(DDM)을 1 : 1의 당량 비로 첨가한 후 교반기를 이용하여 물리적 혼합 및 교반한 다음 승온속도를 5℃/분으로 하여 120℃에서 120분, 150℃에서 120분 및 200℃에서 60분 동안 경화 오븐에서 경화시켜 다중벽 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 나노복합재료를 제조하였다.

- [0035] **실시예 2.**
- [0036] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되 무전해 니켈 도금용액에 다중벽 탄소나노튜브를 넣고, 10분 동안 90℃ ($\pm 1^\circ\text{C}$)의 온도에서 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어주면서 다중벽 탄소나노튜브를 표면처리한 후 나노복합재료를 제조하였다.
- [0037] **실시예 3.**
- [0038] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되 무전해 니켈 도금용액에 다중벽 탄소나노튜브를 넣고, 15분 동안 90℃ ($\pm 1^\circ\text{C}$)의 온도에서 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어주면서 다중벽 탄소나노튜브를 표면처리한 후 나노복합재료를 제조하였다.
- [0039] **실시예 4.**
- [0040] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되 무전해 니켈 도금용액에 다중벽 탄소나노튜브를 넣고, 20분 동안 90℃ ($\pm 1^\circ\text{C}$)의 온도에서 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어주면서 다중벽 탄소나노튜브를 표면처리한 후 나노복합재료를 제조하였다.
- [0041] **실시예 5.**
- [0042] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되 무전해 니켈 도금용액에 다중벽 탄소나노튜브를 넣고, 25분 동안 90℃ ($\pm 1^\circ\text{C}$)의 온도에서 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어주면서 다중벽 탄소나노튜브를 표면처리한 후 나노복합재료를 제조하였다.
- [0043] **실시예 6.**
- [0044] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되 무전해 니켈 도금용액에 다중벽 탄소나노튜브를 넣고, 30분 동안 90℃ ($\pm 1^\circ\text{C}$)의 온도에서 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어주면서 다중벽 탄소나노튜브를 표면처리한 후 나노복합재료를 제조하였다.
- [0045] **비교예.**
- [0046] 다중벽 탄소나노튜브를 첨가하지 않고, 이관능성 에폭시 수지(diglycidylether of bisphenol A, DGEBA; 국도화학 YD-128, E.E.W=185~190 g/mol, 밀도 1.16 g/cm³)에 경화제인 디아미노디이페닐메탄(DDM)을 1 : 1의 당량비로 첨가한 후 경화시켜 순수 에폭시 조성물을 제조하였다.
- [0047] **실험예. 층간파괴인성 측정**
- [0048] 상기 실시예 1~6에서 제조된 다중벽 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 나노복합재료의 층간파괴인성(critical stress intensity factor, K_{IC})을 ASTM D 5045에 준하여 만능시험기(universal test machine; LR5K Plus, Lloyd, 제조국을 추가하여 주십시오.)를 이용한 단일 엣지 노치(single edge notched-three point bending)법을 이용하여 측정하였다. 이때, 시편의 노치 깊이는 두께의 1/2로 고정하고, 지름 대 깊이(span-to-depth)의 비율은 4 : 1로 하여 측정하였다.
- [0049] 도 2는 층간파괴인성 측정 결과로, 다중벽 탄소나노튜브가 함유되지 않은 순수 에폭시 조성물(비교예)과 비교할 때, 다중벽 탄소나노튜브의 함유량이 증가할 수록 층간파괴인성이 증가하였으며, 본 발명의 실시예 1~6에서 제조한 다중벽 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 나노복합재료의 평균 층간파괴인성을 1 내지 10 MPa/m인 것으로 확인되었다.

[0050] 이상, 본 발명의 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

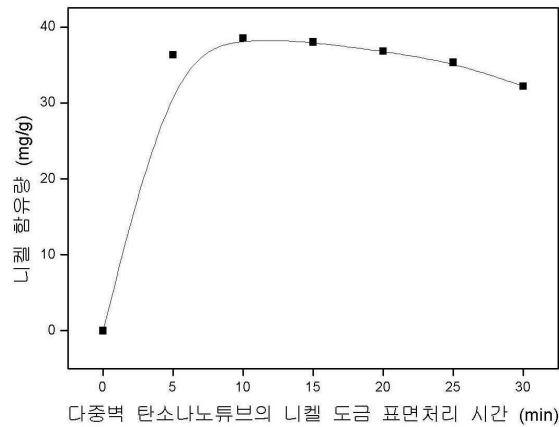
도면의 간단한 설명

[0051] 도 1은 본 발명에 따른 무전해 니켈 도금 표면처리된 다중벽 탄소나노튜브 표면의 니켈 함유량을 나타낸 것이다.

[0052] 도 2는 본 발명에 따른 니켈 도금 표면처리된 다중벽 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 나노복합재료의 층간파괴인성을 나타낸 것이다.

도면

도면1



도면2

