



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월16일
(11) 등록번호 10-1848239
(24) 등록일자 2018년04월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 9/06 (2006.01) C08K 3/38 (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01) C08K 9/02 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08K 9/06 (2013.01)
C08K 3/38 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0002083
(22) 출원일자 2017년01월05일
심사청구일자 2017년01월05일
- (56) 선행기술조사문헌
JP2015036361 A*
KR100447945 B1
JP2013203770 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
- (72) 발명자
이경엽
경기도 성남시 분당구 정자로 56, 110동 902호 (정자동, 상록마을라이프1단지아파트)
미탈, 가리마
경기도 수원시 영통구 매영로 421-4 (영통동) (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 11 항

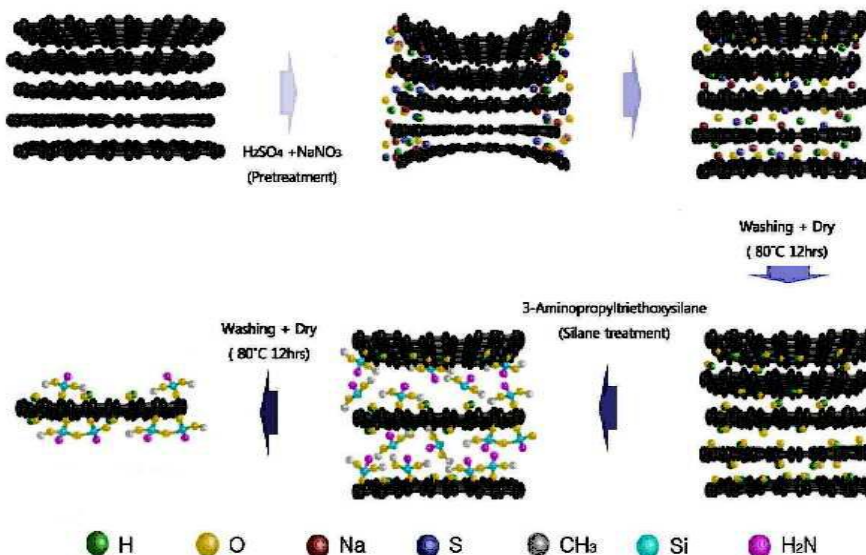
심사관 : 박진

(54) 발명의 명칭 질화붕소를 포함하는 고분자 복합재의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 (a) 질화붕소 입자를 산 처리하는 단계; (b) 산 처리된 상기 질화붕소 입자를 실란계 화합물로 표면 처리하는 단계; 및 (c) 표면 처리된 상기 질화붕소 입자 및 고분자 수지를 혼합하는 단계; 를 포함하는, 고분자 복합재의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 5/5415 (2013.01)

C08K 9/02 (2013.01)

C08L 101/00 (2013.01)

C08K 2003/385 (2013.01)

C08K 2201/005 (2013.01)

(72) 발명자

이상우

경기도 용인시 기흥구 강남동로 20, 506동 702호
(구갈동, 강남마을코오롱하늘채아파트)

이재하

경기도 평택시 장당길 67 (장당동)

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 질화붕소 입자를 금속 염 및 산으로 전처리하는 단계;
 - (b) 상기 전처리된 질화붕소 입자를 실란계 화합물로 표면 처리하는 단계; 및
 - (c) 상기 표면 처리된 질화붕소 입자 및 고분자 수지를 혼합하는 단계;
- 를 포함하는, 고분자 복합재의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 질화붕소가 판상형의 육방정계 질화붕소인, 고분자 복합재의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 질화붕소 입자의 평균 입도가 1 μm 이하인, 고분자 복합재의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 (a) 단계의 상기 산이 황산, 질산, 염산, 초산, 인산 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 고분자 복합재의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 금속 염이 질산나트륨, 차아염소산리튬, 과염소산리튬, 망간산리튬, 질산리튬, 질산세슘, 염소산칼륨, 과망간산칼륨 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 고분자 복합재의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 (a) 단계의 상기 전처리가 160 내지 250℃에서 수행되는, 고분자 복합재의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 (a) 단계의 상기 전처리가 4 내지 10 시간 동안 수행되는, 고분자 복합재의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 실란계 화합물이 3-아미노프로필트리에톡시실란인, 고분자 복합재의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 (b) 단계의 상기 표면 처리가 90 내지 150℃에서 수행되는, 고분자 복합재의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계의 상기 표면 처리가 4 내지 10 시간 동안 수행되는, 고분자 복합재의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 고분자 수지는 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리설펜, 폴리에테르설펜, 폴리페놀설펜, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리포스파젠, 폴리비닐알콜, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인, 고분자 복합재의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전처리된 질화붕소 입자를 실란계 화합물로 표면 처리 후 고분자 수지와 혼합하여 수지 내 분산성이 높고 열적 및 기계적 특성이 강화된 고분자 복합재의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자제품/부품의 소형화, 고집적화에 따른 용량 증가 등의 이유로 전자제품/부품에서의 열방출은 심각한 문제이다. 일반적으로 알루미늄이나 구리와 같은 열전도도가 우수한 금속으로 제조된 방열기기를 사용한다. 그러나 절연성이 확보되지 못하여 퓨즈(fuse)와 같은 별도의 장치가 필요하고, 금속의 특성 때문에 무게가 증가하는 단점이 있다. 또한 금속을 포함한 기존의 열전도성 재료는 성형성 및 생산성이 낮아, 이를 대체할 재료를 찾는 노력을 하고 있다.

[0003] 유기-무기 복합 재료는 고분자 수지에서 쉬운 가공성, 유연성 및 부식 안정성을 유지하면서도 더 나은 열적, 기계적 안정성과 같은 특성을 가지는 것으로 널리 알려져 있다. 육방정계 질화붕소(hBN)는 흑연(Graphite)과 같이 판상형 및 육방정계 결정구조를 가지고 있어 백색 흑연(White graphite)으로도 불리는 층상 세라믹 화합물이다. 전기전도체인 흑연과는 다르게 육방정계 질화붕소는 전기절연체이다. 또한 육방정계 질화붕소는 기계가공성이 높아 성형 또는 가공 후 유기-무기 복합 재료로 사용할 수 있다.

[0004] 기존의 열전도성 세라믹 화합물과 고분자 수지를 사용하여 제조한 고분자 복합재는 단순 혼합 방식으로, 고분자 수지와 열전도성 세라믹 화합물인 육방정계 질화붕소간 상용성이 낮아 상분리를 유발한다. 그 결과 열전도를 위한 네트워크를 형성하지 못해 열전도도가 낮아지며, 상분리되어 응집된 육방정계 질화붕소가 고분자 복합재 내에서 크랙(crack)으로 작용하여 응력 집중을 발생시켜 기계적 물성을 감소시킨다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 육방정계 질화붕소와 고분자 수지간 상용성을 높이기 위해 실란계 화합물을 통해 상기 육방정계 질화붕소의 표면을 처리 할 수 있고, 표면 처리된 질화붕소를 사용하여 높은 열전도도 및 기계적 특성을 갖는 고분자 복합재의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 측면은 (a) 질화붕소 입자를 금속 염 및 산으로 전처리하는 단계; (b) 상기 전처리된 질화붕소 입자를 실란계 화합물로 표면 처리하는 단계; 및 (c) 상기 표면 처리된 질화붕소 입자 및 고분자 수지를 혼합하는 단계; 를 포함하는, 고분자 복합재의 제조방법을 제공한다.

[0007] 일 실시예에 있어서, 상기 질화붕소가 판상형의 육방정계 질화붕소일 수 있다.

[0008] 일 실시예에 있어서, 상기 질화붕소 입자의 평균 입도가 1 μm 이하일 수 있다.

- [0009] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계의 상기 산이 황산, 질산, 염산, 초산, 인산 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [0010] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 염이 질산나트륨, 차아염소산리튬, 과염소산리튬, 망간산리튬, 질산리튬, 질산 세슘, 염소산칼륨, 과망간산칼륨 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [0011] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계의 상기 전처리가 160 내지 250℃에서 수행될 수 있다.
- [0012] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계의 상기 전처리가 4 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 실란계 화합물이 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-APTS)일 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계의 상기 표면 처리가 90 내지 150℃에서 수행될 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계의 상기 표면 처리가 4 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 고분자 수지는 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리설펜, 폴리에테르설펜, 폴리페놀설펜, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리포스파젠, 폴리비닐알콜, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 일 측면에 따르면, 금속 염 및 산으로 전처리된 질화붕소 입자를 실란계 화합물로 표면 처리 후 고분자 수지와 혼합함으로써, 고분자 수지와 상용성, 열적 및 기계적 특성이 우수한 고분자 복합재를 제조할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 질화붕소 입자의 전처리 과정 및 표면 처리 반응 기작(mechanism)의 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 고분자 복합재의 XRD 및 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따라 제조된 고분자 복합재의 열분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 고분자 복합재의 FE-SEM 및 TEM 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 고분자 복합재의 마찰-마모 특성 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0021] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0022] 본 발명의 일 측면은 (a) 질화붕소 입자를 금속 염 및 산으로 전처리하는 단계; (b) 상기 전처리된 질화붕소 입자를 실란계 화합물로 표면 처리하는 단계; 및 (c) 상기 표면 처리된 질화붕소 입자 및 고분자 수지를 혼합하는 단계;를 포함하는, 고분자 복합재의 제조방법을 제공한다.
- [0023] 상기 질화붕소가 판상형의 육방정계 질화붕소일 수 있다. 상기 육방정계 질화붕소 입자는 강한 공유결합으로 붕소와 질소가 약 1:1 비율로 결합되어 있고, 원자수준에서 평평한 평면 구조를 가지고 있다. 박리(exfoliation) 시 투명하고 유연하면서 우수한 기계적 물성, 열전도성 및 절연성 특성을 가지고 있어 고분자 복합재 소재에 있어 바람직하다.
- [0024] 상기 질화붕소 입자의 평균 입도가 1 μm 이하일 수 있고, 바람직하게는 0.1 ~ 1 μm 일 수 있으나, 이에 한정되는

것은 아니다. 상기 질화붕소 입자가 1 μm 를 초과하는 경우 표면적이 작아져 고분자 수지와 상용성이 낮아지고, 이로 인해 고분자 복합체의 열전도도가 감소한다.

- [0025] 상기 질화붕소 입자의 전처리 과정 및 실란계 화합물을 이용한 표면 처리 반응 기작(mechanism)의 모식도를 도 1에 나타내었다. 적층 구조의 육방정계 질화붕소 입자에 산 및 금속 염을 이용하여 전처리 시 상기 질화붕소 입자의 층과 층 사이의 거리를 증가시키는 팽윤(swelling) 현상이 일어난다. 그 후 실란계 화합물을 이용하여 표면 처리를 수행하면 상기 질화붕소 입자의 층과 층 사이가 점점 더 멀어져 화학적 박리(Chemical Exfoliation)가 일어나게 되며, 각 질화붕소 층 표면이 실란 기능화된다.
- [0026] 상기 (a) 단계의 상기 산이 황산, 질산, 염산, 초산, 인산 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는 황산일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 질화붕소 입자의 화학적 박리는 질화붕소 층간 산소관능기의 삽입으로 인한 입자 팽윤 후 실란계 화합물을 도입함으로써 이루어질 수 있다. 상기 산은 상기 질화붕소 입자 표면에 산소관능기를 도입시킬 수 있다.
- [0027] 본 명세서에 사용된 용어, “산소관능기”는 산소를 포함하는 작용기로 C-O 결합을 포함하는 분자 외 알코올, 케톤, 알데하이드, 카복실산, 에테르, 에스터, 수소과산화물 등을 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 금속 염이 질산나트륨, 차아염소산리튬, 과염소산리튬, 망간산리튬, 질산리튬, 질산세슘, 염소산칼륨, 과망간산칼륨 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는 질산나트륨일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 질화붕소 입자의 전처리에 산만 사용한 경우 질화붕소 입자의 팽윤정도가 낮다. 효과적인 팽윤을 위해 본 발명에서는 금속 염을 도입하였다. 상기 금속 염을 산에 녹이면 강한 산화제 역할을 하여 상기 산의 산소관능기 도입을 촉진시킨다.
- [0029] 상기 (a) 단계의 상기 전처리가 160 내지 250℃에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 190 내지 210℃에서 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 전처리가 160℃ 미만에서 수행되는 경우 상기 산이 상기 질화붕소 입자를 팽윤시키기 어렵고, 250℃를 초과하여 수행되는 경우 상기 전처리에 사용되는 상기 금속 염 또는 상기 산이 분해될 수 있어 팽윤이 원활이 이루어지지 않을 수 있다.
- [0030] 상기 (a) 단계의 상기 전처리가 4 내지 10 시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 6 내지 8 시간동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 전처리가 4 시간 미만으로 수행되는 경우 상기 질화붕소 입자가 충분히 팽윤되지 않으며, 10 시간을 초과하여 수행되는 경우 상기 질화붕소 입자의 팽윤 정도가 균일하므로 에너지 효율이 낮아진다.
- [0031] 상기 실란계 화합물이 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-APTS)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 실란계 화합물은 상기 전처리된 질화붕소 입자의 표면 및 층간에 도입되어 상기 질화붕소 입자의 화학적 박리를 유도한다. 또한 상기 질화붕소 입자를 실란 기능화시켜 고분자 수지와 상용성을 높여준다.
- [0032] 상기 (b) 단계의 상기 표면 처리가 90 내지 150℃에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 110 내지 140℃에서 수행될 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다. 상기 표면 처리가 90℃ 미만에서 수행되는 경우 온도가 낮아 반응이 진행되기 어렵고, 150℃를 초과하여 수행되는 경우 온도가 높아 부반응이 일어나는 문제가 발생할 수 있다.
- [0033] 상기 (b) 단계의 상기 표면 처리가 4 내지 10 시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 6 내지 9 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다. 상기 표면 처리가 4시간 미만에서 수행되는 경우 상기 표면 처리에 충분한 시간이 제공되지 않아 화학적 박리가 충분히 진행되지 않고, 10 시간을 초과하여 수행되는 경우 상기 질화붕소 입자의 화학적 박리가 충분히 진행되어 에너지 효율이 낮아진다.
- [0034] 상기 고분자 수지는 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA), 폴리설펜(polysulfone; PS), 폴리에테르설펜(polyether sulfone; PES), 폴리페놀설펜(polyphenol sulfone; PPS), 폴리에테르에테르케톤(polyether ether ketone; PEEK), 폴리아미드(polyimide; PI), 폴리아미드이미드(polyamide imide; PAI), 폴리벤즈이미다졸(polybenzimidazole; PBI), 폴리포스파젠(polyphosphazene), 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol; PVA), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide; PPO), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide; PPS) 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리아미드의 혼합물일 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다.
- [0035] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0036] 실시예

- [0037] (1) 육방정계 질화붕소 입자의 전처리(Pretreated hBN)
- [0038] 육방정계 질화붕소(hBN) 분말(98%, 1 μm size) 5g을 질산나트륨 4.2g과 황산 200ml가 혼합된 용액과 함께 비커에 담아 200℃에서 7시간 동안 교반한다. 그 후 혼합물을 여과시키고 pH가 중성이 될 때까지 증류수(Deionized water)로 세척한다. 얻어진 분말을 80℃ 오븐에서 12시간 건조한다.
- [0039] (2) 전처리된 육방정계 질화붕소 입자의 표면 처리(Si-hBN)
- [0040] 상기 (1) 단계에서 얻어진 분말을 3-APTS(3-aminopropyltriethoxysilane, $\geq 98\%$) 5ml와 에탄올 375ml, 증류수 120ml에 혼합하여 130℃에서 8시간 동안 교반한다. 생성된 혼합물을 증류수로 세척 후 여과하여 표면 처리된 질화붕소(Si-hBN)를 수득하였다.
- [0041] (3) Si-hBN을 도입한 PMMA/PI 복합재 제조(PMMA/PI/Si-hBN)
- [0042] 상기 (2) 단계를 통해 수득한 Si-hBN 1g을 DMF(N,N-Dimethylformamide)에 초음파 처리를 통해 분산시키고 PMMA(평균 분자량 = ~ 120000 , $d=1.188\text{g/mol}$ @ 25℃, ACS grade) 및 PI(polyimide) 분말을 혼합한다. 혼합을 6시간 지속하여 균질한 용액을 얻은 후 실온에서 15분 동안 교반하며 탈기과정을 거친다. 그 후 얻어진 용액을 테플론 몰드에 투입한 후 80℃ 오븐에서 48시간 동안 용매를 증발시켜 건조하여 PMMA/PI/Si-hBN를 수득하였다.
- [0043] 비교예
- [0044] 상기 실시예의 (1) 및 (2) 단계를 거치지 않은 육방정계 질화붕소 분말(hBN)을 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예의 (3) 단계와 동일한 방법으로 PMMA/PI/hBN를 수득하였다.
- [0045] 상기 실시예 및 상기 비교예에서 수득한 고분자 복합재의 특성을 분석하는 방법은 다음과 같다.
- [0046] 상기 육방정계 질화붕소(hBN) 및 상기 실시예의 (1) 및 (2) 단계를 통해 수득한 표면 처리된 육방정계 질화붕소(Si-hBN)의 실란계 화합물 도입 여부 확인을 위해 XRD(X-ray Diffraction) 및 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 분석을 실시하였다.
- [0047] 상기 hBN, Si-hBN, 실시예 및 비교예를 통해 수득한 PMMA/PI/Si-hBN 및 PMMA/PI/hBN의 형태를 분석하기 위해 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope) 및 TEM(Transmission Electron Microscope) 분석을 실시하였다.
- [0048] 상기 hBN, Si-hBN, PMMA/PI/hBN 및 PMMA/PI/Si-hBN의 열적 특성은 TGA(ThermoGravimetric Analysis)와 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 통해 분석하였고, 이는 질소 분위기에서 10℃/min의 속도로 승온하여 800℃ 까지 관찰하였다.
- [0049] 또한, 상기 PMMA/PI/Si-hBN 및 PMMA/PI/hBN의 마찰 및 마모시험을 통해 마찰 특성을 분석하였다. 실온에서 5 kgf의 하중 조건에서 ball-on-disk 방법으로 시행되었고, ball-on-disk 방법은 마모시험 방법 중의 하나로, 회전하는 디스크(Disk) 시편에서 일정한 힘으로 볼(Ball) 시편을 누르는 시험이다.
- [0050] 마모용적(V)은 다음 <식 1>을 사용하여 계산하였다.
- [0051] <식 1> $V=2\pi rA$
- [0052] r : 마모 트랙 반경
- [0053] A : 마모 트랙 단면적
- [0054] 마모속도(k)는 다음 <식 2>의 아차드 마모 방정식(Archard equation)에 따라 계산하였다.
- [0055] <식 2> $V=k \cdot f \cdot s$
- [0056] V : 마모량
- [0057] k : 마모률
- [0058] f : 수직하중
- [0059] s : 마찰거리
- [0060] 도 2는 상기 육방정계 질화붕소(hBN) 및 상기 실시예 (1) 및 (2) 단계를 통해 수득한 표면 처리된 육방정계 질화붕소(Si-hBN)의 (a) XRD 구조 분석 결과 및 (b) FI-IR 분석 결과이다. 상기 (a) XRD 분석 결과, hBN 및 Si-

hBN 모두 $2\theta=26^\circ$ (002), 41° (100), 54° (004) 및 75° (112) 지점에서 피크가 관찰되었다. Si-hBN의 경우 피크 강도가 증가했음을 알 수 있다. 또한, 상기 (b) FT-IR 분석 결과 hBN 및 Si-hBN 모두 파수 $1,375\text{ cm}^{-1}$, 816 cm^{-1} 의 hBN 피크가 측정 되었으며, Si-hBN의 경우 $-\text{CH}_2-$ 그룹과 3-APTS 사이의 대칭, 비대칭 진동을 나타내는 파수 $2,930\text{ cm}^{-1}$, $2,833\text{ cm}^{-1}$ 지점 및 O-Si-O의 파수 $1,065\text{ cm}^{-1}$ 피크가 측정되어, 실란계 화합물을 이용한 질화붕소의 표면 처리가 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다.

[0061] 도 3의 (a) 및 (c)는 hBN, (b) 및 (d)는 Si-hBN의 FE-SEM 및 TEM 이미지이다. 표면 처리 전 육방정계 질화붕소 층들이 서로 적층되는 경향을 발견하였고, 적층된 입자의 두께는 약 수백 나노미터였다. 그러나, 표면 처리 후 hBN의 층간 거리가 증가하여 질화붕소 층간 중첩 빈도가 감소하였다. 적층된 입자의 두께가 수 나노미터까지 감소하였다. TEM 이미지 또한 hBN 입자의 좁은 층간 거리로 인한 다층 적층을 보였으며, 표면 처리 후 Si-hBN 입자의 층간 간격 증가로 표면 개질 효과를 확인할 수 있다.

[0062] 실란계 화합물을 통한 표면 처리 후 층 간격 증가로 인한 박리가 유도되었고, 이는 상기 도 2(c) 및 도 2(d) 내에 표시된 SAED 패턴(Selected Area Electron Diffraction)으로 확인할 수 있다.

[0063] 도 4는 (a) hBN, (b) Si-hBN, (c) PMMA/PI/hBN, (d) PMMA/PI/Si-hBN의 열 중량(TGA/DSC) 분석 결과이다. (a) hBN의 총 중량 손실은 0.85%, (b) Si-hBN의 총 중량 손실은 0.63% 이었다. hBN과 비교하여 Si-hBN은 실란계 화합물, 바람직하게는 3-APTS의 열분해에 기인되는 질량 감소 단계(150°C 부터 350°C 까지)를 보였다. 이를 통하여 상기 hBN에 실란계 화합물이 성공적으로 표면 처리 되었음을 확인할 수 있다. 도 4(a) 및 도 4(b)의 DSC 곡선을 비교함으로써, 표면 처리 후 주 발열 피크의 중심이 표면 처리 전보다 높은 온도로 전환된 것을 발견하였다. 이는 실란계 화합물을 통한 육방정계 질화붕소 입자의 표면 처리 후 Si-hBN의 열적 안정성이 증가하였음을 확인할 수 있다.

[0064] 또한, 도 4(c) 및 도 4(d)를 참고하면, (c) PMMA/PI/hBN 복합재의 중량 손실(89.78%)보다 (d) PMMA/PI/Si-hBN 복합재의 중량 손실(81.75%)이 낮음을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 제조방법이 고분자 수지 및 육방정계 질화붕소의 상용성을 높여 고분자 복합재의 열적 안정성을 개선한데 기인한 것으로 분석된다.

[0065] 도 5는 마모시험기(MPD 마찰 마모 시험기, Neoplus)를 통한 PMMA/PI/hBN 및 PMMA/PI/Si-hBN의 (a) 마찰 계수(CoF), (b) 마모 패턴, (c) 마모 깊이 및 너비, (d) 마모 부피 및 (e) 마모율을 나타낸 것이다. PMMA/PI/hBN 및 PMMA/PI/Si-hBN의 마찰 계수 값이 각각 0.65 및 0.55 으로 본 발명의 상기 실시예를 통해 수득한 고분자 복합재의 마찰이 상기 비교예 대비 약 18% 가량 감소함을 확인할 수 있다.

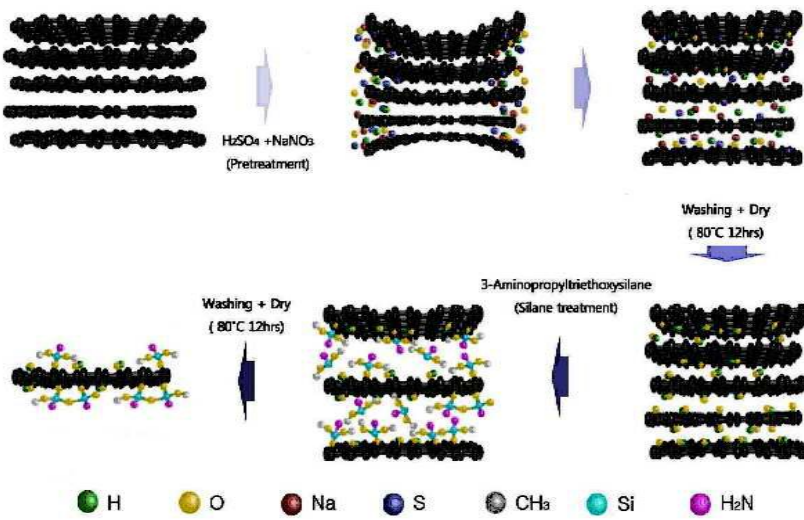
[0066] 실란계 화합물로 표면 처리된 hBN 입자가 필러(Filler)로 작용하여 고분자 수지의 빈 공간을 채움으로써 고분자 복합재를 더욱 조밀하게 만드는데, 이는 고분자 복합재의 표면을 매끄럽게 만들어 마찰을 감소시킨 것으로 분석된다.

[0067] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

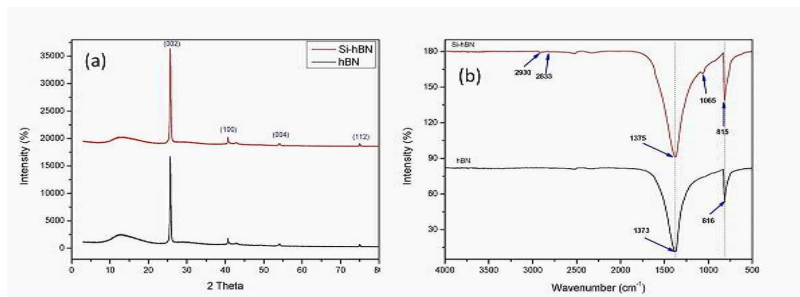
[0068] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

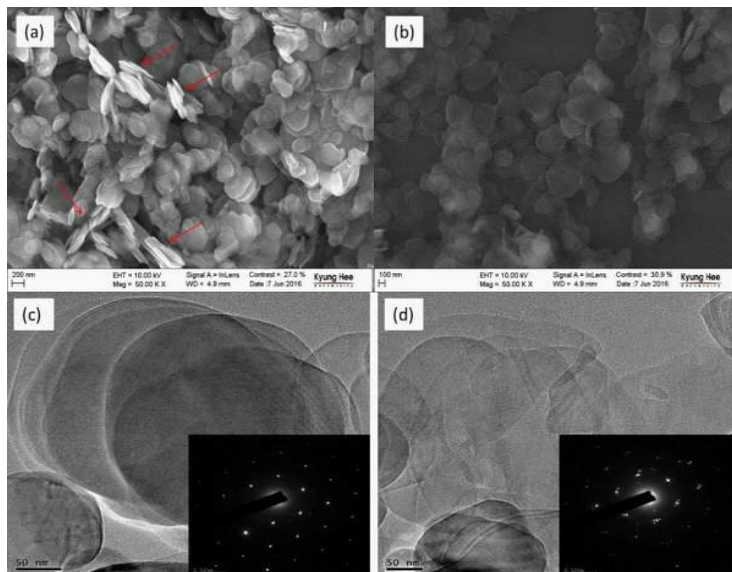
도면1



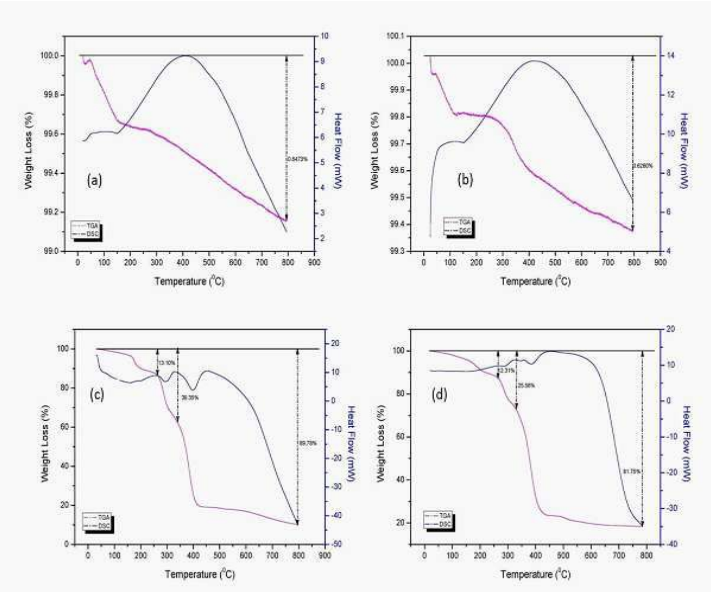
도면2



도면3



도면4



도면5

