



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0132049
(43) 공개일자 2023년09월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/38 (2006.01) B29C 70/88 (2018.01)
C08G 59/40 (2006.01) C08K 9/00 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 3/38 (2013.01)
B29C 70/88 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0029080
(22) 출원일자 2022년03월08일
심사청구일자 2022년03월08일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 315-1 (역삼동, 개나리SK뷰) 501-2101
최원중
인천광역시 연수구 원인재로 180 (연수동, 연수우성2차아파트) 201-1403
(74) 대리인
이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 6 항

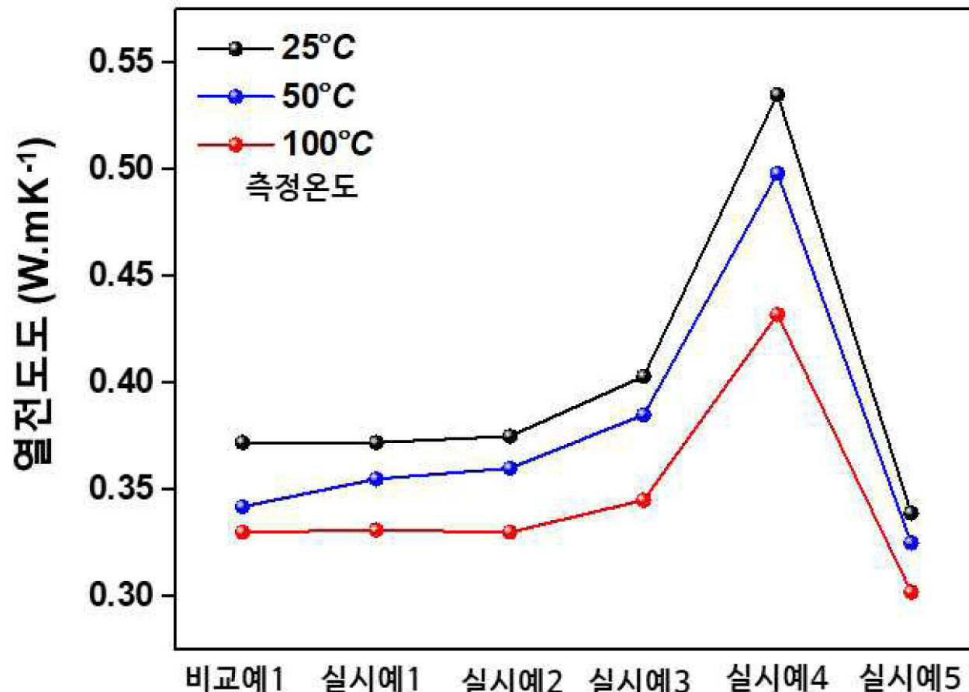
(54) 발명의 명칭 플라즈마로 표면처리된 질화붕소 나노시트강화 에폭시 복합소재 및 그 제조방법

(57) 요약

플라즈마 처리된 질화붕소 나노시트와 에폭시수지를 유기용매에서 초음파 처리 및 혼합하여 안정된 분산액을 얻고, 유기용매를 제거 한 후 경화제와 혼합하여 금형에 수작업으로 부어 핫프레스에서 총 3단계로 2~12시간 경화시켜 기계적 강도 및 열적특성이 향상된 플라즈마 처리한 질화붕소 나노시트로 강화된 에폭시 복합소재를 제공하

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



기 위한 것이다.

보다 상세하게는 (1) 플라즈마 처리기를 사용하여 질화붕소 나노시트의 표면처리를 하는 단계; (2) 상기 (1) 단계에서 플라즈마 처리된 질화붕소 나노시트를 아세톤, 에탄올, 메탄올 및 에테르 중 어느 1종 이상의 유기용매를 이용하여 에폭시 수지와 혼합하는 단계; (3) 상기 (2) 단계에서 제조된 혼합물의 안정화 단계; (4) 상기 (3) 단계에서 제조된 혼합물에 아민계, 산무수물계, 폴리아미드계, 음이온 중합형 및 다관형 경화제 중 어느 1종 이상의 경화제를 첨가하는 단계; (5) 상기 (4) 단계에서 제조된 혼합물을 진공오븐에서 안정화하는 단계; 및 (6) 상기 (5) 단계에서 제조된 질화붕소 나노시트, 에폭시 수지 및 경화제의 혼합물을 금형에 부어 경화하는 단계; 를 포함하는 에폭시 복합 재료의 제조방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08G 59/40 (2013.01)

C08K 9/00 (2013.01)

C08L 63/00 (2013.01)

C08K 2003/385 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 플라즈마 처리기를 사용하여 질화붕소 나노시트의 표면처리를 하는 단계;
- (2) 상기 (1) 단계에서 플라즈마 처리된 질화붕소 나노시트를 아세톤, 에탄올, 메탄올 및 에테르 중 어느 1종 이상의 유기용매를 이용하여 에폭시 수지와 혼합하는 단계;
- (3) 상기 (2) 단계에서 제조된 혼합물의 안정화 단계;
- (4) 상기 (3) 단계에서 제조된 혼합물에 아민계, 산무수물계, 폴리아미드계, 음이온 중합형 및 다관형 경화제 중 어느 1종 이상의 경화제를 첨가하는 단계;
- (5) 상기 (4) 단계에서 제조된 혼합물을 진공오븐에서 안정화하는 단계; 및
- (6) 상기 (5) 단계에서 제조된 질화붕소 나노시트, 에폭시 수지 및 경화제의 혼합물을 금형에 부어 경화하는 단계; 를 포함하는 에폭시 복합 재료의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (1) 단계는, 플라즈마 표면처리기를 사용하여 아르곤, 질소, 산소 및 수소 중 어느 1종 이상의 가스 조건 하에서 10~80MHz, 200~1000W로 1~120분 동안 질화붕소 나노시트를 플라즈마 처리하는 단계이며,

상기 (2) 단계는, 유기용매 10~1000 mL에 에폭시 수지 100wt.% 대비 25~35wt.%의 플라즈마 처리된 질화붕소 나노시트를 넣은 뒤, 10~60℃ 온도범위에서 1에서 24시간 동안 초음파 처리를 진행하여 상기 반응이 끝난 혼합물에 에폭시수지를 넣은 뒤 20에서 120℃의 온도범위에서 가열하여 유지시키고 1에서 24시간 동안 교반하는 단계인, 에폭시 복합 재료의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (3) 단계는, (2) 단계에서 제조된 혼합물을 20~300℃까지의 온도범위에서 1~24시간동안 가열하여 유기 용매를 제거하여 안정화하는 단계인, 에폭시 복합 재료의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (4) 단계는, (3) 단계에서 제조된 혼합물에 상기 경화제를 에폭시 수지 당량비 1~100g을 첨가하여 20~120℃ 온도 범위에서 1~12시간 동안 반응시키는 단계인, 에폭시 복합 재료의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (5) 단계는, (4) 단계에서 제조된 혼합물을 진공오븐에서 감압하에 10~200℃ 온도 범위에서 1~24시간 동안 기포를 제거하여 안정화하는 단계인, 에폭시 복합 재료의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 (6) 단계는, (5) 단계에서 제조된 혼합물을 금형에 부어 핫프레스에서 20~90℃ 온도 범위에서 1에서 6시간 경화, 이어서 90에서 140℃ 온도 범위에서 1에서 8시간 경화, 이어서 140에서 300℃ 온도범위에서 1에서 12시간

으로 경화시키는 단계인, 에폭시 복합 재료의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플라즈마로 표면처리된 질화붕소 나노시트 (Plasma treated boron nitride nanosheets: PBNNS) 에폭시 복합재료 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 에폭시 복합소재의 열전도도, 계면 및 기계적 특성이 향상된 PBNNS로 강화된 에폭시 복합재료 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[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. 높은 인장탄성률, 접착 특성, 내화학성, 구조적 안정성 등의 특성으로 에폭시 수지는 복합재의 기지재료로서 우주항공, 선박, 자동차, 코팅제, 전기전자 산업 등에서 적용되고 있다. 그러나, 경화된 에폭시 수지의 높은 가교반응은 에폭시 복합소재의 취성을 높여 충격에 매우 취약하며, 낮은 열전도도 (0.2 W/mK)로 인해 열안정성 문제가 대두되고 있다.

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

[0004] 다양한 필러소재들 중 세라믹소재는 에폭시 기지에 복합되어 기계적 특성 및 열전도도를 향상시킬 수 있다. 다양한 세라믹소재 중 질화붕소 나노시트 (Boron nitride nanosheets)는 2차원 구조의 독특한 표면특성 및 우수한 열전도도 및 안정성, 뛰어난 기계적 특성 그리고 마찰특성 등을 갖는다. 그러나 질화붕소 나노시트는 van der Waals 상호작용으로 응집되는 현상으로 인해 표면개질이 요구된다. 최근 이러한 질화붕소 나노시트의 표면을 개질하여 고분자 기지에 도입해 기존 고분자의 기계적 특성 및 열전도도를 향상시킨 연구사례가 보고되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은, 기계적 강도 및 열전도도가 강화된 에폭시 소재를 제공하는데 있어서 플라즈마로 표면처리된 질화붕소 나노시트강화 에폭시 복합재료 및 그 제조 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 기계적 강도 및 열전도도가 향상된 에폭시 복합재료 및 그 제조 방법을 제공한다.

[0007] 본 발명의 플라즈마로 표면처리된 질화붕소 나노시트강화 에폭시 복합재료의 제조방법은 (1) 플라즈마 처리기를 사용하여 질화붕소 나노시트의 표면처리를 하는 단계; (2) 상기 (1) 단계에서 플라즈마 처리된 질화붕소 나노시트를 아세톤, 에탄올, 메탄올 및 에테르 중 어느 1종 이상의 유기용매를 이용하여 에폭시 수지와 혼합하는 단계; (3) 상기 (2) 단계에서 제조된 혼합물의 안정화 단계; (4) 상기 (3) 단계에서 제조된 혼합물에 아민계, 산무수물계, 폴리아미드계, 음이온 중합형 및 다관형 경화제 중 어느 1종 이상의 경화제를 첨가하는 단계; (5) 상기 (4) 단계에서 제조된 혼합물을 진공오븐에서 안정화하는 단계; 및 (6) 상기 (5) 단계에서 제조된 질화붕소 나노시트, 에폭시 수지 및 경화제의 혼합물을 금형에 부어 경화하는 단계; 를 포함한다.

발명의 효과

[0008] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 플라즈마로 표면처리 된 질화붕소 나노시트를 충전제로 사용하여 에폭시 수지에 첨가함으로써, 관능성 질화붕소 나노시트의 많은 관능기들이 열경화성 수지로 가공이 용이한 에폭시 수지와 강한 계면 결합력을 이끌어내어, 기계적 강도 및 열전도도가 향상된 에폭시 복합소재가 제조되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1 은 본 발명의 실시예에 따른 PBNNS로 강화된 에폭시 복합소재와 비교예의 열전도도 및 향상정도의 비교 그래프이다

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

도 3 는 본 발명에서 제조한 PBNNS로 강화된 에폭시 복합소재의 실시예 2의 파괴인성 측정 후 파단면의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0011] 본 발명의 PBNNS로 강화된 에폭시 복합재료의 제조방법은 (1) 플라즈마 표면처리를 사용하여 질화붕소 나노시트에 산소함유관능기를 부착하는 단계; (2) 플라즈마 처리 이후, 유기용매를 이용하여 플라즈마 표면처리 된 질화붕소 나노시트와 에폭시 수지를 혼합하는 단계; (3) 상기 제조된 혼합물의 안정화하는 단계; (4) 경화제를 첨가하여 혼합하는 단계; (5) 상기 제조된 혼합물을 진공 오븐에서 안정화하는 단계; (6) 상기 제조된 혼합물을 핫 프레스로 경화시켜 수산화기-관능성 질화붕소 나노시트가 도입된 에폭시 복합소재를 제조한다.
- [0012] 본 발명의 제조과정을 상세히 살펴보면, 상기 (1) 플라즈마 표면처리기(ATMOS-Multi, PLASMART co., Korea)를 아르곤(99%), 산소(1%) 가스조건 하에서 14MHz, 200W로 7분 동안 질화붕소 나노시트를 개질하였다. (2) 표면개질을 완료한 질화붕소 나노시트를 유기용매를 이용하여 에폭시 수지와 혼합하였다. 아세톤(C_3H_6O) 200mL에 에폭시 대비 30g PBNNS를 넣은 뒤, 10에서 50℃의 온도범위에서 1에서 2시간 동안 초음파 처리를 진행한다. 상기 반응이 끝난 혼합물에 에폭시 수지를 넣은 뒤 30에서 65℃의 온도범위에서 가열하여 유지시키고 1에서 4시간 동안 교반한다.
- [0013] 상기 제조된 혼합물을 사용하여 상기 (3) 단계의 제조된 혼합물의 안정화하는 단계를 진행하였다. 상기 (2) 단계에서 제조된 혼합물은 유기용매를 100℃에서 150℃의 온도범위에서 4에서 10시간 동안 제거하는 것이 바람직하다. 이어서, (4) 안정화된 혼합물에 경화제로서 4,4'-diaminodiphenylmethane를 에폭시 수지 100wt.% 대비 21 내지 23wt.%를 첨가하여 20에서 70℃ 온도 범위에서 1에서 5시간 동안 반응시킨다. 그 다음, (5) 잔류하는 PBNNS와 에폭시수지를 상기 (4) 단계의 경화제를 첨가한 혼합물을 안정화하는 단계를 진행하였다. 상기 (5) 단계의 (4) 단계에서 제조된 혼합물을 진공오븐에서 안정화하는 단계는 상기 (4) 단계에서 제조된 혼합물은 에폭시 수지에 경화제가 첨가 되어 화학적 반응으로 인해 기포가 생기며 진공오븐에서 감압 하에 10에서 60℃ 온도 범위에서 1에서 3시간 동안 기포를 제거하는 것이 바람직하다. 혼합과정에서 발생한 기포는 최종적으로 제조된 에폭시 복합재료 내에 기공을 형성하여 질화붕소 나노시트-강화 에폭시 복합소재를 제조하는 단계로써, 금형에 상기 (5) 단계에서 제조된 혼합물을 부어준다. 그 다음, 핫 프레스에서 1단계는 60에서 90℃ 온도 범위에서 1에서 2시간, 2단계는 90에서 125℃ 온도 범위에서 1에서 2시간, 3단계는 140에서 170℃ 온도범위에서 1에서 2시간으로 총 3단계로 3에서 6시간 경화시켜 PBNNS로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다. 경화온도가 110℃ 미만일 경우에는 완전히 경화되지 않으며, 170℃ 이상일 경우에는 물성저하를 초래한다.
- [0014] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로써, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0016] **실시예 1.**
- [0017] 플라즈마 표면처리기(ATMOS-Multi, PLASMART co., Korea)를 아르곤(99%), 산소(1%) 가스조건 하에서 14MHz, 200W로 1분 동안 질화붕소 나노시트를 개질하였다. 표면개질을 완료한 질화붕소 나노시트를 유기용매를 이용하여 에폭시 수지와 혼합하였다. 구체적으로는, 아세톤(C_3H_6O) 200mL에 30g PBNNS를 넣은 뒤, 10에서 50℃의 온도 범위에서 1에서 2시간 동안 초음파 처리를 진행한다. 상기 반응이 끝난 혼합물에 에폭시 수지 100g을 넣은 뒤 30에서 65℃의 온도범위에서 가열하여 유지시키고 1에서 4시간 동안 교반한다. 이어서, 유기용매를 100℃에서 150℃의 온도범위에서 4에서 10시간 동안 제거한다. 이후, 경화제로서 4,4'-diaminodiphenylmethane를 에폭시 수지 100wt.% 대비 21 내지 23wt.%를 첨가하여 20에서 70℃ 온도 범위에서 1에서 5시간 동안 반응시킨다. 이후, 진공오븐에서 감압 하에 10에서 60℃ 온도 범위에서 1에서 3시간 동안 기포를 제거하였다. 그다음 금형에 부은 후, 핫 프레스에서 1단계는 60에서 90℃ 온도 범위에서 1에서 2시간, 2단계는 90에서 125℃ 온도 범위에서 1에서 2시간, 3단계는 140에서 170℃ 온도 범위에서 1에서 2시간으로 총 3단계로 2에서 8시간 경화시켜 PBNNS로

강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0019] **실시예 2.**

[0020] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, PBNNS의 플라즈마 표면처리시간을 3분으로 하여 PBNNS로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0021] **실시예 3.**

[0022] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, PBNNS의 플라즈마 표면처리시간을 5분으로 하여 PBNNS로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0023] **실시예 4.**

[0024] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, PBNNS의 플라즈마 표면처리시간을 7분으로 하여 PBNNS로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0025] **실시예 5.**

[0026] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, PBNNS의 플라즈마 표면처리 시간을 10분으로 하여 PBNNS로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0027] **실시예 6.**

[0028] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, PBNNS의 플라즈마 표면처리 시간을 60분으로 하여 PBNNS로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0029] **실시예 7.**

[0030] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, PNMMS의 플라즈마 표면처리 시간을 120분으로 하여 PBNNS로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0033] **비교예 1.**

[0034] BNNS를 유기용매를 이용하여 에폭시 수지와 혼합하였다. 아세톤(C_3H_6O) 200 mL에 에폭시 대비 30g BNNS를 넣은 뒤, 10에서 50℃의 온도범위에서 1에서 2시간 동안 초음파 처리를 진행한다. 상기 반응이 끝난 혼합물에 에폭시 수지를 넣은 뒤 30에서 65℃의 온도범위에서 가열하여 유지시키고 1에서 4시간 동안 교반한다. 이어서, 유기용매를 100℃에서 150℃의 온도범위에서 4에서 10시간 동안 제거한다. 이후, 경화제로서 4,4'-diaminodiphenylmethane를 에폭시 수지 100wt.% 대비 21 내지 23wt.%를 첨가하여 20에서 70℃ 온도 범위에서 1에서 5시간 동안 반응시킨다. 이 후, 진공오븐에서 감압 하에 10에서 60℃ 온도 범위에서 1에서 3시간 동안 기포를 제거하였다. 그다음 금형에 부은 후, 핫 프레스에서 1단계는 60에서 90℃ 온도 범위에서 1에서 2시간, 2단계는 90에서 125℃ 온도 범위에서 1에서 2시간, 3단계는 140에서 170℃ 온도 범위에서 1에서 2시간으로 총 3단계로 3에서 6시간 경화시켜 BNNS로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0035] **측정예 1. 본 발명에서 제조한 PBNNS로 강화된 에폭시 복합소재 열전도도 시험**

[0036] 열전도도는 열전도도 분석기 (LFA 447 NanoFlash® Nederland, Germany)를 사용하여 그라파이트 스프레이 코팅 후 세 번 이상 측정하였다. 또한 제조된 PBNNS로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재의 열 흡수 능력을 보기위해 적외선 열 화상 카메라를 사용했다.

[0037] **측정예 2. 본 발명에서 제조한 PBNNS로 강화된 에폭시 복합소재 파괴인성 시험**

[0038] 파괴인성 시험은 만능재료시험기(Lloyd LR5k)를 사용하여 PBNNS로 강화된 에폭시 복합소재를 ASTM E399에 따라 시편을 제조한 후 short-beam 3포인트 굽힘 시험방법 측정하였다.

[0039] **측정예 3. 본 발명에서 제조한 PBNNS로 강화된 에폭시 복합소재 파괴인성 후 파단면 관찰**

[0040] 본 발명에서 scanning electron microscopy (SEM, SU 8010, Hitachi, Ltd., Japan)을 사용하여 제조된 PBNNS로

강화된 에폭시 복합소재의 구조를 변화시켰는지 관찰하였다.

[0042]

다음은 본 발명에 따른 PBNS로 강화된 에폭시 복합소재의 제조조건을 표1에 표시하고, 본 발명에 따른 PBNS로 강화된 에폭시 복합소재로 제조된 복합재료의 열전도도, 표면에너지, 파괴인성, 및 향상정도, 수치값을 표2에 표시한다.

표 1

표 1. 본 발명에 따른 PBNS로 강화된 에폭시 복합소재의 제조조건

샘플명	필러 종류	표면처리시간 (min)	분산시간 (min)	교반시간 (min)	기포제거 시간 (min)	경화온도 (°C)
실시예 1	PBNS	1	60	15	60	170
실시예 2	PBNS	3	60	15	60	170
실시예 3	PBNS	5	60	15	60	170
실시예 4	PBNS	7	60	15	60	170
실시예 5	PBNS	10	60	15	60	170
실시예 6	PBNS	60	60	15	60	170
실시예 7	PBNS	120	60	15	60	170
비교예 1	BNNS	0	60	15	60	170

[0043]

표 2

표 2. 본 발명에 따른 PBNNS로 강화된 복합소재의 기계적 강도

	열전도도 (W.mK ⁻¹)	표면에너지 (mJ.m ⁻²)	파괴인성 (MPa.m ^{1/2})
실시예 1	0.375 ± 0.001	31.3	12.2 ± 0.5
실시예 2	0.403 ± 0.001	38.8	15.6 ± 1.1
실시예 3	0.446 ± 0.001	41.2	16.5 ± 1.6
실시예 4	0.535 ± 0.003	45.0	21.6 ± 3.3
실시예 5	0.339 ± 0.001	33.1	11.6 ± 1.7
실시예 6	0.278 ± 0.001	31.1	9.4 ± 1.5
실시예 7	0.225 ± 0.001	28.5	8.8 ± 0.7
비교예 1	0.372 ± 0.002	30.8	10.77 ± 4.22

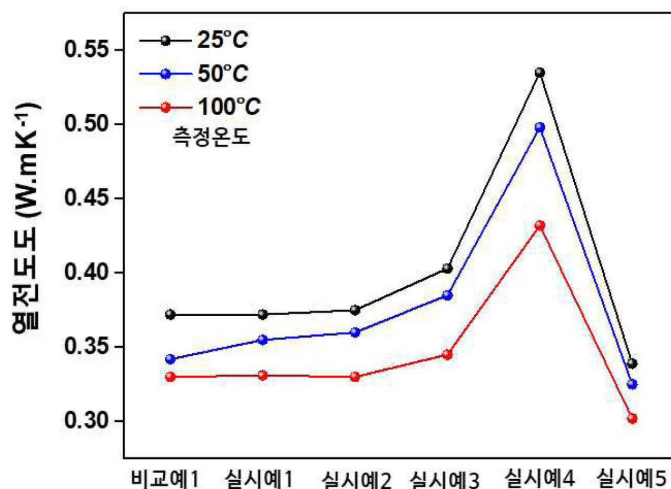
[0044]

[0045]

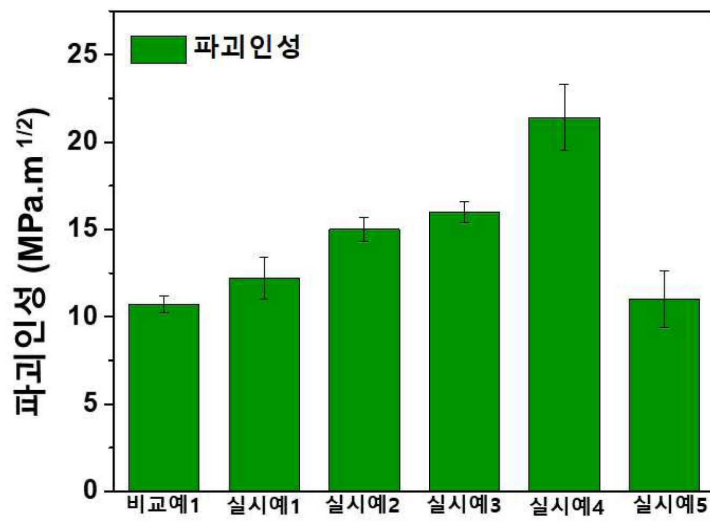
이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

