(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0085880
(43) 공개일자 2024년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/24 (2006.01) *C04B 35/573* (2006.01)
C04B 35/80 (2006.01) *C08K 5/54* (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01) *C08K 9/02* (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01) *C08L 61/12* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/24 (2023.05)
C04B 35/573 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0176962
(22) 출원일자 2023년12월07일
심사청구일자 2023년12월07일
(30) 우선권주장
1020220169334 2022년12월07일 대한민국(KR)

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
이상의
인천광역시 연수구 해송로 143, 124동 201호(송도동, 송도웰카운티1단지)
이시우
서울특별시 강남구 자곡로3길 21, 502동 1131호(자곡동, 엘에이치강남힐스테이트)
(74) 대리인
이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료**

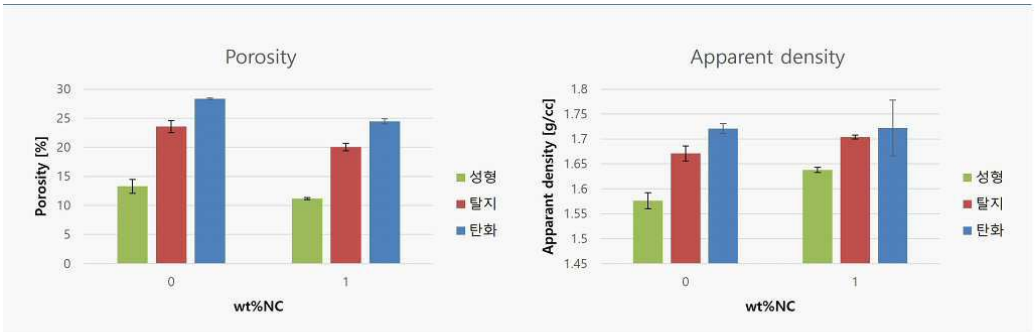
(57) 요 약

본 발명은 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료에 관한 것이다.

본 발명의 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그에 의해 제조된 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료는 나노셀룰로스를 통해 입자함량을 증가시켜 방열시트의 열물성이 향상되고, 질화붕소 응집 입자를 통해 두께방향 열전도도를 향상시키며, 적은 함량의 나노셀룰로스로 방열시트 형상 유지가 가능하다.

또한, 전기전도성 방열층과 전기절연성 방열층으로 이루어지되, 나노셀룰로스 바인딩(binding) 효과로 입자간에 직접 접촉이 이루어져 입자간의 열전달이 우수해지는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C04B 35/80 (2020.05)
C08J 5/241 (2023.05)
C08J 5/247 (2023.05)
C08K 5/5403 (2013.01)
C08K 7/02 (2013.01)
C08K 9/02 (2013.01)
C08L 1/02 (2013.01)
C08L 61/12 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

나노셀룰로스를 분산시킨 수지인 페이스트에 강화 복합재료 프리폼을 함침시킨 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 강화 복합재료 프리폼은 섬유, 섬유로 구성된 직물, 섬유로 구성된 직물의 적층체, 섬유로 구성된 부직포 및 섬유로 구성된 부직포의 적층체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 섬유는 탄소섬유, SiC 섬유, 현무암 기반 섬유, 알루미나 섬유, 무기섬유 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 섬유는 하나 이상의 탄소계 섬유와 하나 이상의 폴리머계 섬유로 구성되는 것을 특징으로 하는 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 나노셀룰로스는 박테리아 셀룰로스, 셀룰로스 마이크로 휘스커, 셀룰로스 나노 휘스커, 셀룰로스 마이크로 섬유, 셀룰로스 나노 섬유, 펄프 및 왕겨 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 수지는 레졸형 페놀수지, 노볼락형 페놀수지 및 에폭시 수지 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 수지는 단일 열경화성 수지 혹은 열가소성 수지, 혹은 이들 분자구조나 분자량이 다른 이종의 수지가 혼합되어 적용되는 것을 특징으로 하는 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 나노셀룰로스의 직경은 10㎛ 이하인 것을 특징으로 하는 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 나노셀룰로스의 함량는 나노셀룰로스를 분산시키기 전의 수지 100 중량% 대비 0.1 ~ 20중량%인 것을 특징으로 하는 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 수지는 실리콘 입자, 탄소입자, 초고온 세라믹 입자, 실리콘 유기화합물 및 이들의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 실리콘 유기화합물은 폴리카보실란 (PCS, polycarbosilane)을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그.

청구항 12

제3항에 있어서,

상기 무기 섬유는 무기 재료, 유기 재료로 코팅된 무기 재료 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 나노셀룰로스 기반 복합재료용 프리프레그.

청구항 13

제3항에 있어서,

상기 무기 섬유는 열분해 카본(PyC, pyrolytic carbon), 질화붕소(BN, boron nitride) 중에서 선택된 하나 이상으로 코팅되는 것을 특징으로 하는 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 수지에 분산되는 셀룰로오스는 상기 수지에 분산되기 전에 물, 에탄올 및 메탄올 중 어느 하나에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그.

청구항 15

물, 에탄올 및 메탄올 중 어느 하나에 분산되어 있는 셀룰로오스 용액을 준비하는 셀룰로오스 용액 준비단계;

상기 셀룰로오스 용액을 수지에 투입하여 페이스트를 제조하는 단계; 및

상기 페이스트에 강화 복합재료 프리폼을 함침시켜 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그를 제조하는 프리프레그 제조 단계;를 포함하는 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그를 제조하는 프리프레그 제조 방법.

청구항 16

제1항의 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그를 열처리하여 제작된 실리콘 카바이드가 모재에 포함된 섬유강화 복합재료.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료에 관한 것이다. 구체적으로 수지에 나노 사이즈의 셀룰로스를 첨가하여 첨가된 셀룰로스로 인해 열분해 과정을 거치면서 수지가 다공성의 탄소 단일체가 변화되고, 단일체의 탄소는 용융된 실리콘과 반응하는 표면적이 넓어져 실리콘 카바이드 기지상의 치밀화를 통해 강도가 향상된 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 세라믹 기재 복합재료는 세라믹을 기지로 갖는 복합재료로, 우수한 내열성과 내식성 그리고 내마모성 등을 갖고 있어 가스 터빈의 블레이드 및 이를 감싸는 슈라우드(shroud) 연소기 라이너(combuster liner)와 노즐, 고온 및 고압에 노출되는 열교환기, 침탄로, 복사버너, 전투기 엔진의 배기 플랩(exhaust flap)과 씰(seal), 고온 연료전지(SOFC)의 멤브레인(membrane), 항공기 디스크 브레이크, 우주 발사체의 안정적인 대기권 진입을 위해 노즈콘(Nose cone)과 리딩 엣지(Leading edge)에 적용되고 있다.

[0003] CMC중 실리콘 카바이드(SiC)를 기지로 갖는 복합재를 제작하는 방법에는 CVI, PIP, LSI 공법이 있으며, 이 중 용융실리콘침투공법(Liquid Silicon Infiltration, LSI)은 대량 생산에 용이하며 복잡한 형상의 부품 제작도 수월하다. 또한 다른 공법에 비해 상대적으로 제작 비용과 시간을 절약할 수 있다. 용융실리콘침투공법은 직물을 열경화성 수지에 함침(Impregnation)시킨 후, 상온 이상의 온도에서 건조하여 프리-프레그(Prepreg)를 만든다. 프리-프레그는 레이 업 과정과 진공 배깅(Vacuum bagging) 공정을 통해 수지를 고르게 분포하게 하며, 구조물을 성형한다.

[0004] 종래의 용융실리콘침투공법은 실리콘 카바이드 기지의 전구체로서 열경화성 수지를 이용하여 섬유강화 복합재료 프리폼 직물을 함침시키고, 이후 탄화 공정 및 진공상태에서 실리콘 주입 공정을 진행한다. 열경화성 수지에는 실리콘 카바이드 형성 수율을 높이기 위해 탄소 입자, 실리콘 입자, 실리콘 카바이드 입자 등이 사용된다.

[0005] 그러나 실리콘 카바이드 기지상의 치밀화가 낮아 강도가 낮은 문제점이 있어 이를 개선하고자 하는 기술이 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 등록특허공보 제10-2384719호(2022년04월05일)

(특허문헌 0002) 등록특허공보 제10-1101244호(2011년12월26일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은, 수지에 나노 사이즈의 셀룰로스를 첨가하여 첨가된 셀룰로스로 인해 열분해 과정을 거치면서 수지가 다공성의 탄소 단일체가 변화되고, 단일체의 탄소는 용융된 실리콘과 반응하는 표면적이 넓어져 실리콘 카바이드 기지상의 치밀화를 통해 강도가 향상된 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해 본 발명의 일 측면은, 나노셀룰로스를 분산시킨 수지인 페이스트에 강화 복합재료 프리폼을 함침시킨 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그를 제공한다.

[0009] 바람직하게는, 상기 섬유 강화 복합재료 프리폼은 섬유, 섬유로 구성된 직물, 섬유로 구성된 직물의 적층체, 섬유로 구성된 부직포 및 섬유로 구성된 부직포의 적층체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0010] 바람직하게는, 상기 섬유는 탄소섬유, SiC 섬유, 현무암 기반 섬유, 알루미나 섬유, 무기섬유 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0011] 바람직하게는, 상기 섬유는 하나 이상의 탄소계 섬유와 하나 이상의 폴리머계 섬유로 구성되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0012] 바람직하게는, 상기 나노셀룰로스는 박테리아 셀룰로스, 셀룰로스 마이크로 휘스커, 셀룰로스 나노 휘스커, 셀룰로스 마이크로 섬유, 셀룰로스 나노 섬유, 펄프 및 왕겨 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0013] 바람직하게는, 상기 수지는 레졸형 페놀수지, 노볼락형 페놀수지 및 에폭시 수지 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0014] 바람직하게는, 상기 수지는 단일 열경화성 수지 혹은 열가소성 수지, 혹은 이들 분자구조나 분자량이 다른 이종의 수지가 혼합되어 적용되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0015] 바람직하게는, 상기 나노셀룰로스의 직경은 10㎛ 이하인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0016] 바람직하게는, 상기 나노셀룰로스의 함량는 나노셀룰로스를 분산시키기 전의 수지 100 중량% 대비 0.1 ~ 20중량%인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0017] 바람직하게는, 상기 수지는 실리콘 입자, 탄소입자, 초고온 세라믹 입자, 실리콘 유기화합물 및 이들의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0018] 바람직하게는, 상기 실리콘 유기화합물은 폴리카보실란 (PCS, polycarbosilane)을 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0019] 바람직하게는, 상기 무기 섬유는 무기 재료, 유기 재료로 코팅된 무기 재료 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0020] 바람직하게는, 상기 무기 섬유는 열분해 카본(PyC, pyrolytic carbon), 질화붕소(BN, boron nitride) 중에서 선택된 하나 이상으로 코팅되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0021] 바람직하게는, 상기 수지에 분산되는 셀룰로오스는 상기 수지에 분산되기 전에 물, 에탄올 및 메탄올 중 어느 하나에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0023] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해 본 발명의 다른 측면은, 물, 에탄올 및 메탄올 중 어느 하나에 분산되어 있는 셀룰로오스 용액을 준비하는 셀룰로오스 용액 준비단계; 상기 셀룰로오스 용액을 수지에 투입하여 페이스트를 제조하는 단계; 및 상기 페이스트에 강화 복합재료 프리폼을 함침시켜 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그를 제조하는 프리프레그 제조 단계;를 포함하는 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그를 제조하는 프리프레그 제조 방법을 제공한다.

[0025] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해 본 발명의 다른 측면은, 제1항의 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그를 열처리하여 제작된 실리콘 카바이드가 모재에 포함된 섬유강화 복합재료를 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따르면, 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료는, 나노셀룰로스를 통해 입자함량을 증가시켜 방열시트의 열물성이 향상되고, 질화붕소 응집 입자를 통해 두께방향 열전도도를 향상시키며, 적은 함량의 나노셀룰로스로 방열시트 형상 유지가 가능하다.

[0027] 또한, 전기전도성 방열층과 전기절연성 방열층으로 이루어지되, 나노셀룰로스 바인딩(binding) 효과로 입자 간에 직접 접촉이 이루어져 입자 간의 열전달이 우수해지는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명에 따른 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료의 기공률 및 겉보기 밀도를 측정한 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료를 굽힘시험 강도를 평가하기 위해 굽힘 시편으로 가공한 것을 나타낸 것이다.

도 3은 나노셀룰로스를 첨가하지 않은 복합재료의 굽힘시험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료의 굽힘시험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 나노셀룰로스 유무에 따른 XRD (X-ray diffraction) 패턴 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해 본 발명의 일 측면은, 나노셀룰로스를 분산시킨 수지인 페이스트에 강화 복합재료 프리폼을 함침시킨 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그를 제공한다. 상기 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그를 이용하여 제조된 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료는 상기 나노셀룰로스를 통해 입자함량을 증가시켜 방열시트의 열물성이 향상될 수 있다.

[0030] 또한, 상기 나노셀룰로스의 바인딩(binding) 효과로 입자 간에 직접 접촉이 이루어져 입자 간의 열전달이 우수해지는 효과가 있다.

[0031] 바람직하게는, 상기 강화 복합재료 프리폼은 섬유, 섬유로 구성된 직물, 섬유로 구성된 직물의 적층체, 섬유로 구성된 부직포 및 섬유로 구성된 부직포의 적층체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0032] 상기 강화 복합재료 프리폼을 통해 상기 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그를 이용하여 제조된 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료는 강도, 인장성 등의 물성이 증가할 수 있다.

[0033] 바람직하게는, 상기 섬유는 탄소섬유, SiC 섬유, 현무암 기반 섬유, 알루미나 섬유, 무기섬유 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 상기 섬유는 소재 개발에 요구되는 기계적, 전기적, 전자기적 특성을 만족하기 위해 한 종 이상이 선택되고 혼합되어 질 수 있다. 수지 내에 섬유 간 네트워크를 통해 이상의 특성들이 구현될 수 있다.

[0034] 바람직하게는, 상기 섬유는 하나 이상의 탄소계 섬유와 하나 이상의 폴리머계 섬유로 구성되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 세라믹 소결 공정에서 전체 혹은 일부 폴리머 섬유는 열분해되어 빈공간이 발생하며, 이를 통해 실리콘 주입 공정에서 실리콘이 흘러들어 갈 수 있다.

[0035] 바람직하게는, 상기 나노셀룰로스는 박테리아 셀룰로스, 셀룰로스 마이크로 휘스커, 셀룰로스 나노 휘스커, 셀룰로스 마이크로 섬유, 셀룰로스 나노 섬유, 펄프 및 왕겨 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 셀룰로스 종류에 따라 분자 구조와 조성에 미세한 차이가 존재하며, 이런 차이가 수지 내 셀룰로스의 분산성, 셀룰로스와 수지와의 화학 결합, 세라믹 소결에서 매트릭스의 특성에 큰 영향을 줄 수 있다.

[0036] 바람직하게는, 상기 수지는 레졸형 페놀수지, 노볼락형 페놀수지 및 에폭시 수지 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 셀룰로스의 분자 특성과 수지의 상용성 (compatibility)가 존재하며, 수지 종류를 조절하여 섬유 함침 특성을 제어할 수 있다.

[0037] 바람직하게는, 상기 수지는 단일 열경화성 수지 혹은 열가소성 수지, 혹은 이들 분자구조나 분자량이 다른 이종의 수지가 혼합되어 적용되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 수지의 조성과 혼합비에 따라 셀룰로스의 수지 내 분포의 제어가 가능하고, 열분해 속도도 제어되어 실리콘 주입 공정 전에 구현되는 기공의 분포를 제어할 수 있다.

[0038] 바람직하게는, 상기 나노셀룰로스의 직경은 10㎛ 이하인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 셀룰로스의 형상 제어를 통해 미세기공의 크기와 분포가 달라지며, 용융 실리콘의 주입 속도 및 확산 속도의 제어가 가능하다.

[0039] 바람직하게는, 상기 나노셀룰로스의 함량는 나노셀룰로스를 분산시키기 전의 수지 100 중량% 대비 0.1 ~ 20중량%인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 셀룰로스 함량에 따라 탄화후 매트릭스 내부의 미세기공이 제어되며, 이에 따라 실리콘 주입 공정에서 실리콘과의 결합을 통한 결정성과 실리콘 잔류량 제어가 가능하다.

[0040] 바람직하게는, 상기 수지는 실리콘 입자, 탄소입자, 초고온 세라믹 입자, 실리콘 유기화합물 및 이들의 혼합물

을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 수지 내에 이상의 입자들이 들어가 있을 때, 실리콘 카바이드 결정화 속도 제어가 가능하며, 프리프레그 적층으로 제작된 복합재료 및 소결 후 제작된 복합재료의 물리적(기계적, 열적, 전기적) 특성 및 열화학적 특성 제어가 가능하다.

[0041] 구체적으로 또한 수지에 나노셀룰로스를 포함되는 조건으로, 탄소나노튜브, 그래핀, 플러렌 (fullerene), 카본 블랙 (carbon black), 다이아몬드, 등과 같은 탄소입자, 실리카 (SiO_2), 실리콘 (Si), 등과 같은 실리콘 원소를 포함한 무기 실리콘 입자, ZrB2, ZrC, HfB2, HfC, TaC, 및 SiC, 등과 같은 초고온 세라믹 (ultra-high temperature ceramic, UHTC) 입자, 혹은 siloxane, silane, 등과 같은 실리콘 원소를 포함한 유기 화합물이 한 종 이상 추가 혼합되어 프리프레그가 제조될 수 있다.

[0042] 바람직하게는, 상기 실리콘 유기화합물은 폴리카보실란 (PCS, polycarbosilane)을 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 실리콘 유기화합물을 수지로 사용할 경우, 여러번의 소결이 필요하다. 셀룰로스를 이와 같은 수지에 채용함으로써 미세기공 제어를 통해 소결 공정 회수를 감소시킬 수 있다.

[0043] 바람직하게는, 상기 무기 섬유는 무기 재료, 유기 재료로 코팅된 무기 재료 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 무기 섬유의 표면에 셀룰로스 혹은 수지와의 상용성 및 젖음성 (wettability)를 제어하고, 소결 공정 시 무기 섬유의 손상을 제어하거나 최소화할 수 있다.

[0044] 바람직하게는, 상기 무기 섬유는 열분해 카본(PyC, pyrolytic carbon), 질화붕소(BN, boron nitride) 중에서 선택된 하나 이상으로 코팅되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 상기 무기 섬유는 열분해 카본(PyC, pyrolytic carbon), 질화붕소(BN, boron nitride) 중에서 선택된 하나 이상으로 코팅됨으로써 소결 공정 시 무기 섬유를 고온으로부터 잘 보호하고, 크랙의 전파를 코팅을 따라 유도함으로써, 기계적 물성을 향상시킬 수 있다. 특히 상기 강화 복합재료 프리폼을 통해 상기 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그를 이용하여 제조된 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료는 질화붕소 응집 입자를 통해 두께방향 열전도도를 향상시키며, 적은 함량의 나노셀룰로스로 방열시트 형상 유지가 가능하다.

[0045] 바람직하게는, 상기 수지에 분산되는 셀룰로오스는 상기 수지에 분산되기 전에 물, 에탄올 및 메탄올 중 어느 하나에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 상기 수지에 분산되는 셀룰로오스는 상기 수지에 분산되기 전에 물, 에탄올 및 메탄올 중 어느 하나에 분산되어 있음으로써 셀룰로오스의 수지에서의 분산성이 증가할 수 있다.

[0047] 이하에서는 본 발명의 다른 측면에 대해 설명한다. 이하의 본 발명의 다른 측면에 대해 상기 본 발명의 일 측면과 중복되는 부분은 생략할 수 있다.

[0048] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해 본 발명의 다른 측면은, 물, 에탄올 및 메탄올 중 어느 하나에 분산되어 있는 셀룰로오스 용액을 준비하는 셀룰로오스 용액 준비단계; 상기 셀룰로오스 용액을 수지에 투입하여 페이스트를 제조하는 단계; 및 상기 페이스트에 강화 복합재료 프리폼을 함침시켜 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그를 제조하는 프리프레그 제조 단계;를 포함하는 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그를 제조하는 프리프레그 제조 방법을 제공한다.

[0050] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해 본 발명의 다른 측면은, 제1항의 나노셀룰로스 기반 섬유강화 복합재료용 프리프레그를 열처리하여 제작된 실리콘 카바이드가 모재에 포함된 섬유강화 복합재료를 제공한다.

[0052] 다음으로, 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.

[0054] **실시예 1. 복합재료용 프리프레그의 제조**

[0055] (1) 나노셀룰로스를 수지에 0.1중량% ~ 20중량%의 비율로 섞어 적절히 분산시켜 페이스트를 제작하였다.

[0056] (2) 강화 복합재료 프리폼를 페이스트에 함침 후 상온 이상의 온도에서 0~20분 동안 건조하여 프리-프레그를 제

작하였다.

[0057] 상기 강화 복합재료 프리폼은 섬유, 섬유로 구성된 직물, 섬유로 구성된 직물의 적층체, 섬유로 구성된 부직포 및 섬유로 구성된 부직포의 적층체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0058] 상기 섬유는 탄소섬유, SiC 섬유, 현무암 기반 섬유, 알루미나 섬유, 무기섬유 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것일 수 있다.

[0059] 상기 섬유는 하나 이상의 탄소계 섬유와 하나 이상의 폴리머계 섬유로 구성되는 것일 수 있다.

[0060] 상기 나노셀룰로스는 박테리아 셀룰로스, 셀룰로스 마이크로 휘스커, 셀룰로스 나노 휘스커, 셀룰로스 마이크로 섬유, 셀룰로스 나노 섬유, 펄프 및 왕겨 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0061] 상기 수지는 레졸형 페놀수지, 노볼락형 페놀수지 및 에폭시 수지 중에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.

[0062] 상기 수지는 단일 열경화성 수지 혹은 열가소성 수지, 혹은 이들 분자구조나 분자량이 다른 이종의 수지가 혼합되어 적용되는 것일 수 있다.

[0063] 상기 나노셀룰로스의 직경은 10㎛ 이하인 것일 수 있다.

[0064] 상기 나노셀룰로스의 함량는 나노셀룰로스를 분산시키기 전의 수지 100 중량% 대비 0.1 ~ 20중량%인 것일 수 있다.

[0065] 상기 수지는 실리콘 입자, 탄소입자, 초고온 세라믹 입자, 실리콘 유기화합물 및 이들의 혼합물을 더 포함하는 것일 수 있다.

[0066] 상기 실리콘 유기화합물은 폴리카보실란 (PCS, polycarbosilane)을 포함하는 것일 수 있다.

[0067] 상기 무기 섬유는 무기 재료, 유기 재료로 코팅된 무기 재료 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있다.

[0068] 상기 무기 섬유는 열분해 카본(PyC, pyrolytic carbon), 질화붕소(BN, boron nitride) 중에서 선택된 하나 이상으로 코팅되는 것일 수 있다.

[0069] 상기 수지에 분산되는 셀룰로오스는 상기 수지에 분산되기 전에 물, 에탄올 및 메탄올 중 어느 하나에 분산되어 있는 것일 수 있다.

[0071] **실시예 2. 복합재료의 제조**

[0072] (3) 상기 프리-프레그를 쌓는 레이-업(Lay-up) 공정을 진행하였다.

[0073] (4) 진공 배깅(Vacuum bagging) 공법 또는 오토클레이브(autoclave)를 이용한 복합재료 성형 공법을 통해 몰드에 적층한 프리-프레그들을 넣은 후 진공을 가해 기공이 적은 견고한 구조물을 성형하였다.

[0074] (5) 프리-프레그 적층 구조물은 진공 상태에서 경화를 거쳐 라미네이트를 제작하였다.

[0075] (6) 불활성 기체 분위기에서, 탄화하였다.

[0076] (7) 탄화된 라미네이트에 충분한 실리콘(Si) 분말을 부어서 불활성 기체 분위기에서 1400도 이상으로 승온하여, 실리콘이 탄화된 라미네이트에 침투시킴으로써, 모재에 실리콘 카바이드가 포함된 복합재료를 형성하였다.

[0078] **실시예 3. 구체적인 복합재료의 제조**

[0079] (1) 나노셀룰로스를 열경화성 수지에 0.1중량% ~ 20중량%의 비율로 섞어 적절히 분산시켜 페이스트를 제작하였다.

[0080] (2) 섬유를 페이스트에 함침 후 상온 이상의 온도에서 0~20분 동안 건조하여 프리-프레그를 제작하였다.

[0081] 상기 섬유는 탄소섬유, SiC 섬유, 현무암 기반 섬유, 알루미나 섬유, 무기섬유 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것일 수 있다.

[0082] 상기 섬유는 하나 이상의 탄소계 섬유와 하나 이상의 폴리머계 섬유로 구성되는 것일 수 있다.

[0083] 상기 나노셀룰로스는 박테리아 셀룰로스, 셀룰로스 마이크로 휘스커, 셀룰로스 나노 휘스커, 셀룰로스 마이크로 섬유, 셀룰로스 나노 섬유, 펄프 및 왕겨 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0084] 상기 수지는 레졸형 페놀수지, 노볼락형 페놀수지 및 에폭시 수지 중에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.

[0085] 상기 수지는 단일 열경화성 수지 혹은 열가소성 수지, 혹은 이들 분자구조나 분자량이 다른 이종의 수지가 혼합되어 적용되는 것일 수 있다.

[0086] 상기 나노셀룰로스의 직경은 10㎛ 이하인 것일 수 있다.

[0088] (3) 프리-프레그를 쌓는 레이-업(Lay-up) 공정을 진행하였다.

[0089] (4) 진공 배깅(Vacuum bagging) 공법 또는 오토클레이브(autoclave)를 이용한 복합재료 성형 공법을 통해 몰드에 적층한 프리-프레그들을 넣은 후 진공을 가해 기공이 적은 견고한 구조물을 성형하였다.

[0090] (5) 프리-프레그 적층 구조물은 진공 상태에서 100~250℃ 온도로 15~24시간 동안 지속적으로 열을 가한 후, 150~300℃ 온도에서 1~10시간을 유지하여 경화를 거쳐 라미네이트를 제작하였다.

[0091] (6) 진공 또는 아르곤, 수소, 질소와 같은 불활성 기체 분위기에서 1~100℃/h의 속도로 300~1000℃까지 승온한 뒤, 1~150분간 유지 및 자연냉각을 통해 탈지 처리하였다.

[0092] (7) 탈지 처리된 라미네이트 100중량% 대비 1중량% ~ 300중량%의 실리콘(Si) 분말을 부어서 진공 또는 아르곤, 수소 질소와 같은 불활성 기체 분위기에서 1~500℃/h의 속도로 500~1700℃까지 승온시켰다. 상기 실리콘 분말은 폴리카보실란(PCS, Polycarbosilane)을 포함한다.

[0093] (8) 1~150분 동안 500~2000℃의 온도를 유지하고, 1~500℃/h의 속도로 1000~1800℃ 온도까지 올린 후 1~150분간 유지하며 용융 실리콘을 침투시키고, 실리콘 카바이드 기지상을 갖는 복합재료를 형성하였다.

[0095] **실험예 1. 복합재료의 기공률(porosity) 및 겉보기 밀도(apparent density) 평가**

[0096] 도 1은 제조된 복합재료의 기공률 및 겉보기 밀도를 측정한 결과 그래프이다. 도 1에 의하면 나노셀룰로스 첨가 복합재료의 기공률 감소와 밀도 증가 추세를 통해 섬유-기지 간 열팽창계수 차이로 인해 발생하는 큰 균열(Crack)이 감소하는 것을 알 수 있다. 또한, 균열의 크기를 줄임으로써, 탄소와 실리콘이 반응하는 표면적을 증가시키면서 잔류하는 실리콘 양을 감소시켜 결과적으로 실리콘 카바이드 기지상의 치밀화를 도모할 수 있다.

[0098] **실험예 2. 굽힘시험**

[0099] 도 2는 나노셀룰로스를 첨가한 복합재료와 그렇지 않은 복합재료를 용융실리콘침투공법을 거쳐 CMC로 만든 후, 두 가지 경우의 굽힘 시편으로 가공한 것을 나타낸 것이고, 평가 결과는 다음과 같으며 이를 도 3 및 도 4에 도시한다.

[0100] 1. 0중량%에 대하여

[0101] Case1($L45\times W6\times T2$) : σ_f=77.0±11.99*MPa*

[0102] Case2($L90\times W15\times T2$) : σ_f=76.4±5.2*MPa*

[0103] 2. 1.0중량%에 대하여

[0104] Case1($L45\times W6\times T2$) : σ_f=102.8±24.1*MPa*

[0105] Case2($L90\times W15\times T2$) : σ_f=86.9±8.7*MPa*

[0106] 굽힘시험 평가를 통해 파단 후 지연효과 또한 확인할 수 있다.

[0107] **실험예 3. XRD 패턴**

[0108] 도 5는 나노셀룰로스 유무에 따른 XRD (X-ray diffraction) 패턴 결과이다. SiC가 잘 형성됨을 확인할 수 있다.

[0110] **실험예 4. 잔류 실리콘 양**

[0111] 잔류 실리콘 양은 실리콘 주입이 완료된 시편을 1,400도씨 이상으로 올려 잔류 실리콘을 녹여 시편으로부터 빠져나오게 하고, 이에 따른 질량 변화 (1,400도 온도 유지 공정 전후의 질량 변화)를 측정하여 계산하였다. 셀룰로스 미첨가 시편과 첨가 시편의 평균 실리콘 잔류량은 11.0 중량% 및 10 중량% 이하였다.

[0113] 하기 표 1은 나노셀룰로스 함량 및 공정 온도에 따른 굽힘 강도와 실리콘 잔량에 대한 시험 결과를 정리한 표이다.

표 1

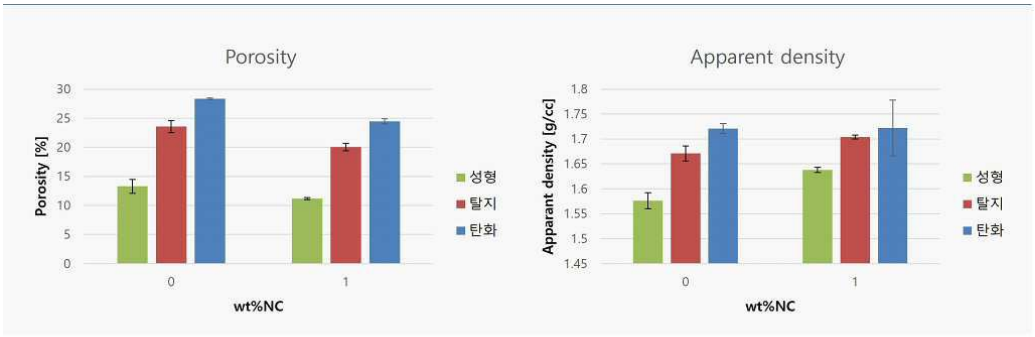
[0116]

나노셀룰로스 함량 (wt%)	라미네이트 제작 온도 (° C)	탄화 온도 (° C)	실리콘 침투 온도 (° C))	굽힘 강도 (MPa)	실리콘 잔량 (wt%)
0.0 (미함유)	120	700	>1420	77.0 (±12.1)	11
0.1	120	700	>1420	87.2 (±10.1)	8.2
0.1	120	1100	>1420	90.3 (±12.1)	8.3
0.1	150	700	>1420	88.4 (±18.1)	9.2
0.1	150	1100	>1420	92.5 (±14.1)	7.5
1.0	120	700	>1420	102.8 (±24.1)	5.2
1.0	120	1100	>1420	99.3 (±20.3)	5.0
1.0	150	700	>1420	101.7 (±24.1)	4.8
1.0	150	1100	>1420	100.6 (±23.4)	6.2
5.0	120	700	>1420	110.3 (±22.7)	8.8
5.0	120	1100	>1420	115.4 (±14.2)	8.2
5.0	150	700	>1420	105.6 (±28.2)	7.6
5.0	150	1100	>1420	103.7 (±19.1)	6.4
10.0	120	700	>1420	99.6 (±14.8)	9.4
10.0	120	1100	>1420	95.3 (±17.3)	8.5
10.0	150	700	>1420	98.4 (±14.1)	9.1
10.0	150	1100	>1420	101.6 (±27.3)	7.6
20.0	120	700	>1420	89.5 (±15.4)	10.0
20.0	120	1100	>1420	90.5 (±18.8)	9.5
20.0	150	700	>1420	87.3 (±13.6)	8.8
20.0	150	1100	>1420	90.2 (±19.3)	7.9

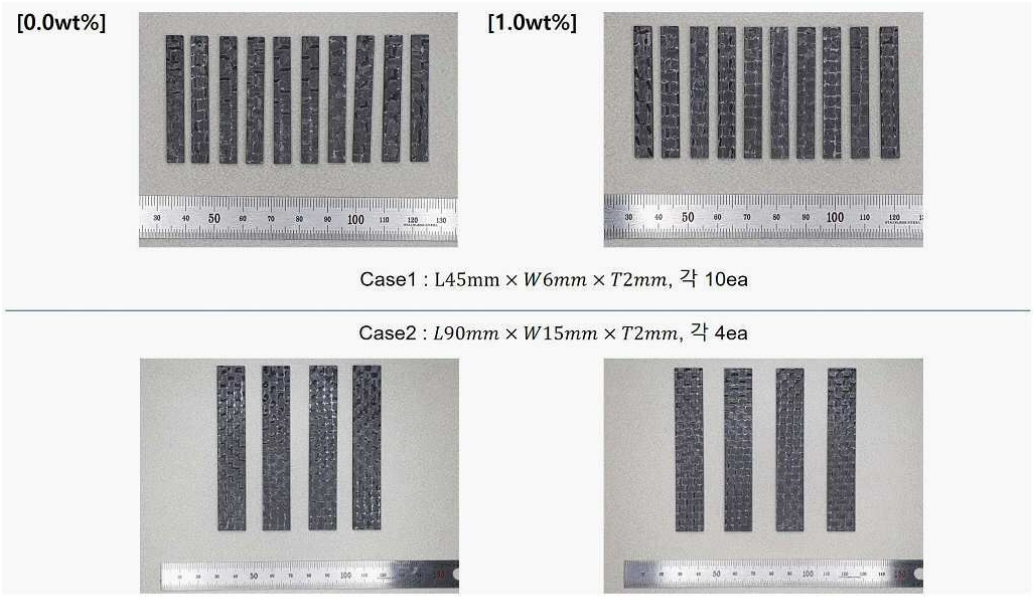
[0118] 이상에서 대표적인 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명하였으나, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상술한 실시예에 대하여 본 발명의 범주에서 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 변형이 가능함을 이해할 것이다. 그러므로 본 발명의 권리 범위는 설명한 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 특허청구범위와 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태에 의하여 정해져야 한다.

도면

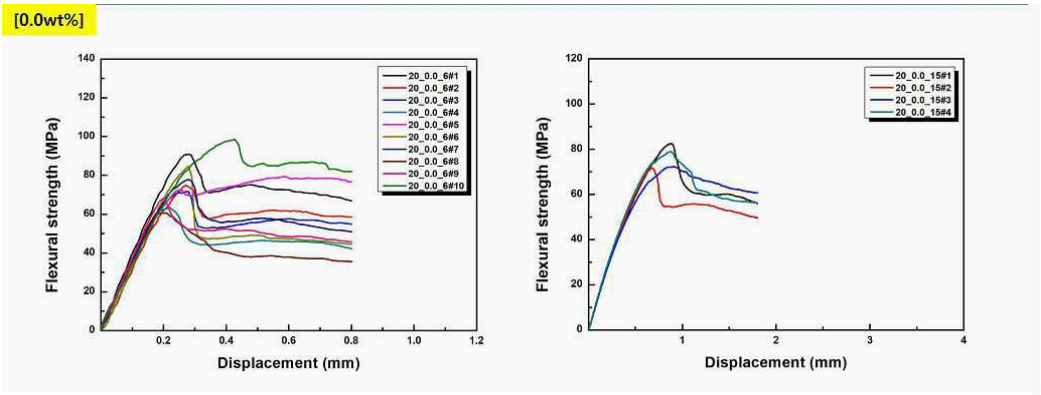
도면1


Porosity
Porosity [%]
30
25
20
15
10
5
0
0
1
wt%NC
성형
탈지
탄화
Apparent density
Apparent density [g/cc]
1.8
1.75
1.7
1.65
1.6
1.55
1.5
1.45
0
1
wt%NC
성형
탈지
탄화

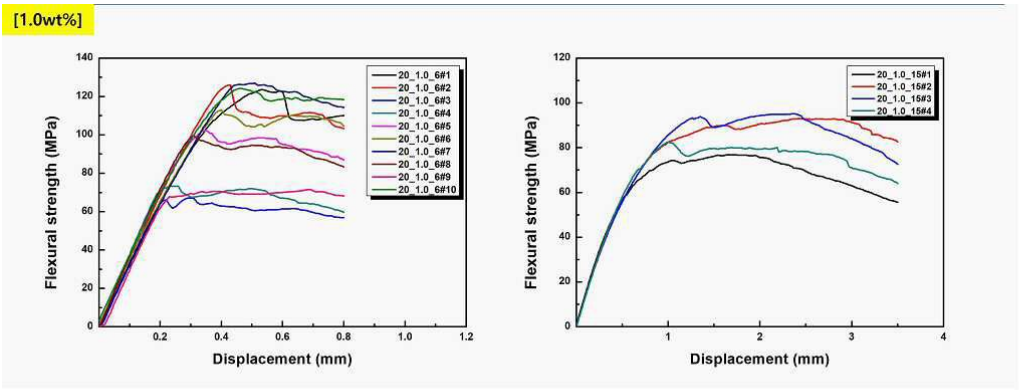
도면2


[0.0wt%]
[1.0wt%]
Case1 : L45mm × W6mm × T2mm, 각 10ea
Case2 : L90mm × W15mm × T2mm, 각 4ea

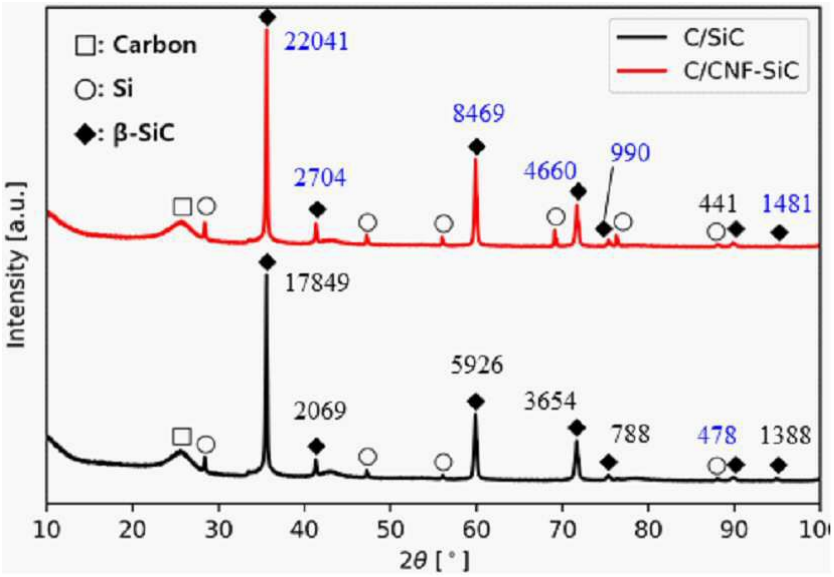
도면3


[0.0wt%]
Flexural strength (MPa)
Displacement (mm)
20_0.0_6#1
20_0.0_6#2
20_0.0_6#3
20_0.0_6#4
20_0.0_6#5
20_0.0_6#6
20_0.0_6#7
20_0.0_6#8
20_0.0_6#9
20_0.0_6#10
20_0.0_15#1
20_0.0_15#2
20_0.0_15#3
20_0.0_15#4

도면4


[1.0wt%]
Flexural strength (MPa)
Displacement (mm)
20_1.0_6#1
20_1.0_6#2
20_1.0_6#3
20_1.0_6#4
20_1.0_6#5
20_1.0_6#6
20_1.0_6#7
20_1.0_6#8
20_1.0_6#9
20_1.0_6#10
20_1.0_15#1
20_1.0_15#2
20_1.0_15#3
20_1.0_15#4

도면5


□: Carbon
○: Si
◆: β-SiC
C/SiC
C/CNF-SiC
22041
8469
2704
4660
990
441
1481
17849
5926
2069
3654
788
478
1388
Intensity [a.u.]
2θ [°]