

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0102435

(43) 공개일자 2022년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 9/04 (2006.01) B29C 35/02 (2018.01)

C08G 59/50 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08K 9/04 (2013.01)

B29C 35/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0004792

(22) 출원일자 2021년01월13일

심사청구일자 2021년01월13일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

박수진

서울특별시 강남구 역삼로 315-1 개나리SK뷰, 501동 2101호

김성황

서울특별시 은평구 증산서길 106-14, 현대빌라 502호

(74) 대리인

이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 11 항

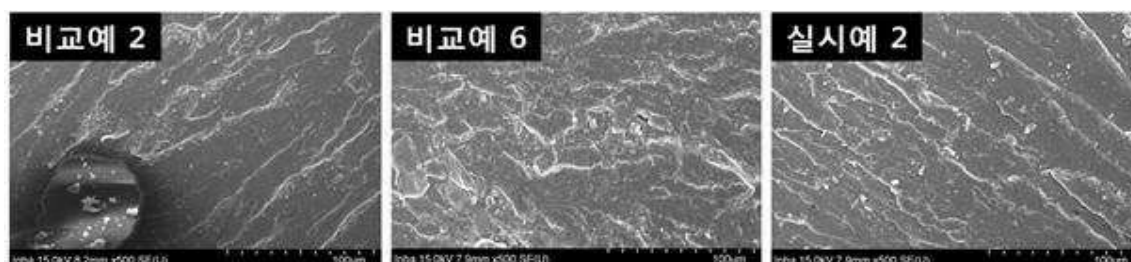
(54) 발명의 명칭 아미노-관능성 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 아미노-관능성 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재에 있어서, (1) 오존발생기를 사용하여 나노다이아몬드에 산소함유관능기를 부착하는 단계; (2) 오존처리된 나노다이아몬드를 SOCl₂(Thionyl chloride)용액을 사용하여 SN₂ 치환 반응을 통한 표면개질 단계; (3) 상기 (2) 단계에서 표면개질된 나노다이아몬드의 가수분

(뒷면에 계속)

대표도 - 도4



해 방지를 위해 THF(Tetrahydrofuran)으로 세척하는 단계; (4) 상기 (3) 단계에서 제조된 나노다이아몬드를 TEPA(Tetraethylenepentamine)을 이용한 아미노 관능화 단계; (5) 상기 (4) 단계에서 제조된 아미노-관능화 나노다이아몬드 이외 잔류하는 TEPA용액을 제거하고 에탄올과 증류수로 세척하고 건조하는 단계; (6) 상기 (5) 단계에서 제조된 아미노-관능화 나노다이아몬드를 유기용매로 아세톤(C_3H_6O)을 이용하여 에폭시 수지와 혼합하는 단계; (7) 상기 (6) 단계에서 제조된 아미노-관능화 나노다이아몬드 및 에폭시수지 혼합물을 안정화 하는 단계; (8) 상기 (7) 단계에서 제조된 혼합물에 경화제로서 4,4'-diaminodiphenylmethane를 첨가하는 단계; (9) 상기 (8) 단계에서 제조된 혼합물을 진공오븐에서 안정화 하는 단계; 및 (10) 상기 (9) 단계에서 제조된 아미노-관능화 나노다이아몬드, 에폭시수지 및 경화제를 포함한 혼합물을 핫프레스를 통해 경화하는 단계;를 포함한다.

본 발명에 따르면, 기존의 에폭시 복합소재에 비해 높은 열전도도, 계면 및 기계적 특성이 향상되는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

C08G 59/5033 (2013.01)

C08J 3/24 (2021.05)

C08K 3/04 (2013.01)

C08L 63/00 (2013.01)

C08J 2363/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

아미노-관능성 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재에 있어서,

- (1) 오존발생기를 사용하여 나노다이아몬드에 산소함유관능기를 부착하는 단계;
- (2) 오존처리된 나노다이아몬드를 SOCl_2 (Thionyl chloride) 용액을 사용하여 $\text{S}_\text{N}2$ 치환 반응을 통한 표면개질 단계;
- (3) 상기 (2) 단계에서 표면개질된 나노다이아몬드의 가수분해 방지를 위해 THF (Tetrahydrofuran)으로 세척하는 단계;
- (4) 상기 (3) 단계에서 제조된 나노다이아몬드를 TEPA (Tetraethylenepentamine)을 이용한 아미노 관능화 단계;
- (5) 상기 (4) 단계에서 제조된 아미노-관능화 나노다이아몬드 이외 잔류하는 TEPA 용액을 제거하고 에탄올과 증류수로 세척하고 건조하는 단계;
- (6) 상기 (5) 단계에서 제조된 아미노-관능화 나노다이아몬드를 유기용매로 아세톤($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)을 이용하여 에폭시 수지와 혼합하는 단계;
- (7) 상기 (6) 단계에서 제조된 아미노-관능화 나노다이아몬드 및 에폭시수지 혼합물을 안정화 하는 단계;
- (8) 상기 (7) 단계에서 제조된 혼합물에 경화제로서 4,4'-diaminodiphenylmethane를 첨가하는 단계;
- (9) 상기 (8) 단계에서 제조된 혼합물을 진공오븐에서 안정화 하는 단계; 및
- (10) 상기 (9) 단계에서 제조된 아미노-관능화 나노다이아몬드, 에폭시수지 및 경화제를 포함한 혼합물을 핫프레스를 통해 경화하는 단계;를 포함하는 아미노-관능성 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (1) 단계는, 상기 오존발생기를 사용하여 오존가스 유량을 0.1 l/min 내지 0.8 l/min, 압력을 0.01 MPa 내지 0.08 MPa의 조건으로 1시간 내지 10시간 동안 상기 나노다이아몬드를 오존처리 하는 것을 특징으로 하는 아미노-관능성 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (2) 단계는, 상기 오존처리된 나노다이아몬드에 200mL의 상기 SOCl_2 를 첨가하여 10℃ 내지 50℃의 온도범위에서 1시간 내지 4시간 동안 가열하여 $\text{S}_\text{N}2$ 치환반응을 유도하는 것을 특징으로 하는 아미노-관능성 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (3) 단계는, 300mL의 상기 THF로 세척하고 10℃ 내지 60℃의 온도범위에서 1시간 내지 12시간 동안 진공오븐에서 건조시키는 것을 특징으로 하는 아미노-관능성 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (4) 단계는, 상기 나노다이아몬드 50mL의 상기 TEPA를 첨가하여 10℃ 내지 70℃의 온도범위에서 1시간 내지 4시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 아미노-관능성 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 (5) 단계는, 상기 에탄올 200mL와 상기 증류수 200mL를 사용하여 1시간 내지 4시간 동안 세척하고 10℃ 내지 60℃의 진공오븐에서 1시간 내지 12시간 동안 건조하는 것을 특징으로 하는 아미노-관능성 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 (6) 단계는, 상기 아세톤 150 mL에 아미노-관능화 나노다이아몬드 1g 내지 5g을 넣은 뒤, 10℃ 내지 40℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간 동안 초음파 처리를 진행한 이후, 에폭시 수지 20g 내지 30g을 넣은 뒤 30℃ 내지 65℃의 온도범위에서 1시간 내지 4시간 동안 교반하는 것을 특징으로 하는 아미노-관능성 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 (7) 단계는, 상기 (6) 단계에서 첨가한 아세톤을 100℃ 내지 150℃의 온도범위에서 4시간에서 10시간 동안 가열하여 제거하는 것을 특징으로 하는 아미노-관능성 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 (8) 단계는, 상기 경화제로서 4,4'-diaminodiphenylmethane를 5g 내지 10g을 첨가하여 20℃ 내지 70℃ 온도범위에서 1시간 내지 5시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 아미노-관능성 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 (9) 단계는, 상기 진공오븐을 10℃ 내지 60℃ 온도범위에서 1시간 내지 3시간 동안 작동시켜 기포를 제거하는 것을 특징으로 하는 아미노-관능성 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 (10) 단계는, 상기 핫프레스에서 60℃ 내지 90℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간 반응시키는 1단계; 90℃ 내지 125℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간 반응시키는 2단계; 및 140℃ 내지 170℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간 동안 반응시키는 3단계;를 통해 3시간 내지 6시간 동안 경화시키는 것을 특징으로 하는 아미노-관능성 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 아미노-관능성 나노다이아몬드(amino-functional nanodiamond, ANDs) 에폭시 복합재료 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 에폭시 복합소재의 열전도도, 계면 및 기계적 특성이 향상된 ANDs로 강화된 에폭시 복합재료 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

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. 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 취약하며, 또한, 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 확인되고 있다.
- [0004] 다양한 필러소재들 중 탄소소재는 에폭시 기지에 복합되어 기계적 특성 및 열전도도를 월등히 향상시킬 수 있다. 다양한 탄소소재 중 나노다이아몬드 (Nanodiamond)는 독특한 표면 특성 및 우수한 열전도도 및 안정성, 뛰어난 기계적, 전기적 특성 그리고 마찰 특성 등을 갖는다. 그러나 나노다이아몬드는 van der Waals 상호 작용으로 응집되는 현상으로 인해 표면개질이 요구된다.
- [0005] 최근 이러한 나노다이아몬드 표면을 개질하여 다양한 고분자 기지에 도입하여 기존 고분자의 기계적 특성 및 열전도도를 매우 향상시킨 연구 사례가 등장하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 등록특허 제10-2008760호(2019년 08월 08일 공고)
(특허문헌 0002) 등록특허 제10-1899088호(2018년 09월 17일 공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은, 기계적 강도 및 열전도도가 강화된 에폭시 소재를 제공하는데 있어서 아미노-관능성 나노다이아몬드가 도입된 에폭시 복합재료 및 그 제조 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 기계적 강도 및 열전도도가 향상된 아미노-관능성 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재 및 그 제조방법을 제공한다.
- [0009] 아미노-관능성 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재에 있어서, (1) 오존발생기(Ozonizer, Ozone Tech Co. Lab II, Korea)를 사용하여 나노다이아몬드에 산소함유관능기를 부착하는 단계; (2) 오존처리된 나노다이아몬드를 SOCl_2 (Thionyl chloride)용액을 사용하여 $\text{S}_\text{N}2$ 치환 반응을 통한 표면개질 단계; (3) 상기 (2) 단계에서 표면개질된 나노다이아몬드의 가수분해 방지를 위해 THF (Tetrahydrofuran)으로 세척하는 단계; (4) 상기 (3) 단계에서 제조된 나노다이아몬드를 TEPA (Tetraethylenepentamine)을 이용한 아미노-관능화 단계; (5) 상기 (4) 단계에서 제조된 아미노-관능화 나노다이아몬드 이외 잔류하는 TEPA용액을 제거하고 에탄올과 증류수로 세척하고 건조하는 단계; (6) 상기 (5) 단계에서 제조된 아미노-관능화 나노다이아몬드를 유기용매인 아세톤($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)을 이용하여 에폭시 수지와 혼합하는 단계; (7) 상기 (6) 단계에서 제조된 아미노-관능화 나노다이아몬드 및 에폭시수지 혼합물을 안정화 하는 단계; (8) 상기 (7) 단계에서 제조된 혼합물에 경화제로서 4,4'-diaminodiphenylmethane를 첨가하는 단계; (9) 상기 (8) 단계에서 제조된 혼합물을 진공오븐에서 안정화 하는 단계; 및 (10) 상기 (9) 단계에서 제조된 아미노-관능화 나노다이아몬드, 에폭시수지 및 경화제를 포함한 혼합물을 핫프레스를 통해 경화하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0010] 바람직하게, 상기 (1) 단계는, 상기 오존발생기를 사용하여 오존가스 유량을 0.1 l/min 내지 0.8 l/min, 압력을 0.01 MPa 내지 0.08 MPa의 조건으로 1시간 내지 10시간 동안 상기 나노다이아몬드를 오존처리 하는 것을 특징으로 한다.

- [0011] 바람직하게, 상기 (2) 단계는, 상기 오존처리된 나노다이아몬드 200mL의 상기 SOCl_2 를 첨가하여 10℃ 내지 50℃의 온도범위에서 1시간 내지 4시간 동안 가열하여 $\text{S}_\text{N}2$ 치환반응을 유도하는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 바람직하게, 상기 (3) 단계는, 300mL의 상기 THF로 세척하고 10℃ 내지 60℃의 온도범위에서 1시간 내지 12시간 동안 진공오븐에서 건조시키는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 바람직하게, 상기 (4) 단계는, 상기 나노다이아몬드에 50mL의 상기 TEPA를 첨가하여 10℃ 내지 70℃의 온도범위에서 1시간 내지 4시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 바람직하게, 상기 (5) 단계는, 상기 에탄올 200mL와 상기 증류수 200mL를 사용하여 1시간 내지 4시간 동안 세척하고 10℃ 내지 60℃의 진공오븐에서 1시간 내지 12시간 동안 건조하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 바람직하게, 상기 (6) 단계는, 아세톤 150 mL에 아미노-관능화 나노다이아몬드 1g 내지 5g을 넣고, 10℃ 내지 40℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간 동안 초음파 처리를 진행한 이후, 에폭시 수지 20g을 넣은 뒤 30℃ 내지 65℃의 온도범위에서 1시간 내지 4시간 동안 교반하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 바람직하게, 상기 (7) 단계는, 상기 (6) 단계에서 첨가한 아세톤을 100℃ 내지 150℃의 온도범위에서 4시간에서 10시간 동안 가열하여 제거하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 바람직하게, 상기 (8) 단계는, 에폭시수지 20g 내지 30g에 상기 경화제로서 4,4'-diaminodiphenylmethane를 5g 내지 10g을 첨가하여 20℃ 내지 70℃ 온도범위에서 1시간 내지 5시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 바람직하게, 상기 (9) 단계는, 상기 진공오븐을 10℃ 내지 60℃ 온도범위에서 1시간 내지 3시간 동안 작동시켜 기포를 제거하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 바람직하게, 상기 (10) 단계는, 상기 핫프레스에서 60℃ 내지 90℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간 반응시키는 1단계; 90℃ 내지 125℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간 반응시키는 2단계; 및 140℃ 내지 170℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간 동안 반응시키는 3단계;를 통해 3시간 내지 6시간 동안 경화시키는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0020] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 아미노-관능화 나노다이아몬드를 충전재로 사용하여 에폭시 수지에 첨가함으로써, 아미노-관능화 나노다이아몬드의 많은 아미노 그룹이 열경화성 수지로 가공이 용이한 에폭시 수지와 강한 계면 결합력을 이끌어내어, 계면특성, 열전도도 및 기계적 특성이 향상된 에폭시 복합소재가 제조되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 다른 실시예에 따른 ANDs으로 강화된 에폭시 복합소재와 비교예의 열전도도 및 향상정도의 비교 그래프이다.
- 도 2은 본 발명의 다른 실시예에 따른 ANDs으로 강화된 에폭시 복합소재와 비교예의 표면 에너지 및 향상정도의 비교 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 ANDs으로 강화된 에폭시 복합소재와 비교예의 파괴인성 및 향상정도의 비교 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에서 제조한 ANDs으로 강화된 에폭시 복합소재의 실시예3의 파괴인성 측정 후 파단면의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0023] 아미노-관능성 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하는 방법은, (1) 오존발생기를 사용하여 나노다이아몬드에 산소함유관능기를 부착하는 단계; (2) 오존처리된 나노다이아몬드를 SOCl_2 (Thionyl chloride)용액을 사용하여 $\text{S}_\text{N}2$ 치환 반응을 통한 표면개질 단계; (3) 상기 (2) 단계에서 표면개질된 나노다이아몬드의 가수분해 방지를 위해 THF (Tetrahydrofuran)으로 세척하는 단계; (4) 상기 (3) 단계에서 제조된 나노다이아몬드를 TEPA (Tetraethylenepentamine)을 이용한 아미노 관능화 단계; (5) 상기 (4) 단계에서 제조된 아미노-관능화

나노다이하이드록시 이의 잔류하는 TEPA용액을 제거하고 에탄올과 증류수로 세척하고 건조하는 단계; (6) 상기 (5) 단계에서 제조된 아미노-관능화 나노다이하이드록시를 유기용매로 아세톤(C_3H_6O)을 이용하여 에폭시 수지와 혼합하는 단계; (7) 상기 (6) 단계에서 제조된 아미노-관능화 나노다이하이드록시 및 에폭시수지 혼합물을 안정화 하는 단계; (8) 상기 (7) 단계에서 제조된 혼합물에 경화제로서 4,4'-diaminodiphenylmethane를 첨가하는 단계; (9) 상기 (8) 단계에서 제조된 혼합물을 진공오븐에서 안정화 하는 단계; 및 (10) 상기 (9) 단계에서 제조된 아미노-관능화 나노다이하이드록시, 에폭시수지 및 경화제를 포함한 혼합물을 핫프레스를 통해 경화하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0024] 에폭시수지의 종류로는 1관능성부터 8관능성 에폭시수지가 있으며, 본 발명에서는 2관능성 에폭시수지인 Diglycidylether of bisphenol-A (DGEBA)를 사용하였다. DGEBA는 에폭시기가 두 개인 고분자수지로, 접착성과 반응성이 우수하여 접착제, 코팅 컴파운드 및 탄소섬유강화 복합재료 등 다양한 분야에 사용이 가능하다. 에폭시 수지는 경화반응에서 경화제와 정확한 당량비로 배합이 요구된다. 이와 관련하여, 에폭시 수지와 경화제의 배합은 화학적으로 “에폭시수지 1당량”과 “경화제 1당량”으로 반응이 진행되며, 수식으로 표현하면 다음과 같다.

[0025] 에폭시 당량(EEW) = 에폭시 평균 분자량 / 분자당 에폭시기의 수 (n 관능성)

[0026] 에폭시수지 경화 메커니즘으로는 가교 결합(cross-linking)으로 설명할 수 있으며, 일반적으로 4단계로 진행된다.

[0027] 1단계는 친핵성 다이아민(diamine) 비공유전자쌍이 에폭시 그룹의 친전자성 탄소를 공격하는 S_N2 치환반응이 일어나고, 음전하의 산소 및 양전하의 질소원자가 형성된다.

[0028] 2단계는 산소원자의 비공유전자쌍이 전자를 제공하여 질소원자와 결합된 수소원자를 떼어내고, 에폭시 그룹과 반응이 가능한 친핵성 다이아민을 재형성한다.

[0029] 3단계는 S_N2 치환반응이 가능한 수소원자 자리가 4개 이므로, 에폭시 그룹과 4개의 결합이 일어난다.

[0030] 4단계는 연속적인 가교 결합이 일어나 3차원 가교된 네트워크(crosslinked network)가 형성된다.

[0031] 본 발명의 일 측면에 따른 아미노-관능성 나노다이하이드록시로 강화된 에폭시 복합소재는 에폭시 매트릭스에 아미노-관능성 나노다이하이드록시가 첨가되어 얻어진다.

[0032] 본 발명의 제조과정을 상세히 살펴보면, (1) 오존발생기를 오존가스 유량 0.1 내지 0.8 l/min 속도, 압력 0.01 내지 0.08 MPa 조건에서 1 내지 10시간 동안 나노다이하이드록시를 오존처리 하였다.

[0033] (2) 상기 (1) 단계에서 오존처리 이후, 표면개질로 사용되는 200mL의 $SOCl_2$ (Thionyl chloride)용액을 사용하여 10℃ 내지 50℃의 온도범위에서 1시간 내지 4시간 동안 반응시켜 S_N2 치환반응을 진행하는 것이 바람직하다.

(3) 상기 (2) 단계에서 치환반응 이후, 가수분해 방지를 위해 300mL의 THF로 세척하고 60℃의 진공오븐에서 1시간 내지 12시간 동안 건조하였다. 가수분해반응이 진행될 경우, 나노다이하이드록시 표면에 산소함유 관능기 유지가 어려워 아미노 관능화 반응을 진행할 수 없다. (4) 상기 (3) 단계에서 THF로 세척 및 건조 이후, 10℃ 내지 70℃의 온도범위에서 1시간 내지 4시간 동안 50mL의 TEPA와 반응시켜 나노다이하이드록시 표면에 아미노 관능기를 형성하였다. (5) 상기 (4) 단계에서 아미노 관능기가 형성된 나노다이하이드록시를 에탄올 200mL와 증류수 200mL를 사용하여 세척하고 60℃의 진공오븐에서 1시간 내지 12시간 동안 건조하여 아미노-관능화 나노다이하이드록시를 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, 열전도도, 기계적 특성을 저하시킨다.

[0034] (6) 상기 (5) 단계에서 아미노 관능화된 나노다이하이드록시를 유기용매로 아세톤을 이용하여 에폭시수지와 혼합하였다. 이 과정을 살펴보면, 아세톤 150mL에 에폭시수지 20g 중량대비 1g 내지 5g의 아미노-관능성 나노다이하이드록시를 첨가한 뒤, 10℃ 내지 40℃의 온도범위에서 1시간 내지 2시간 동안 초음파 처리를 진행한다. 상기 반응이 끝난 아미노-관능성 나노다이하이드록시 혼합물에 에폭시수지 20g을 넣은 뒤 30℃ 내지 65℃의 온도범위에서 1시간 내지 4시간 동안 교반한다.

[0035] 상기 (6) 단계에서 제조된 에폭시 혼합물을 사용하여 (7) 단계의 안정화 하는 단계를 진행하였다. 제조된 에폭시 혼합물을 100℃ 내지 150℃의 온도범위에서 4시간 내지 10시간 동안 가열하여 아세톤을 제거하는 것이 바람

직하다. 유기용매인 아세톤이 잔류할 경우, 경화반응에서 기포가 형성되기 때문에 필수적으로 제거해야한다.

[0036] 상기 (7) 단계에서 아세톤이 제거된 에폭시 혼합물에 경화제를 첨가하여 혼합하는 단계를 진행하였다. 이 과정에서 경화제로서 4,4'-diaminodiphenylmethane를 에폭시수지 당량비에 맞게 첨가하여 20℃ 내지 70℃ 온도범위에서 1시간 내지 5시간 동안 반응시킨다. 에폭시수지의 경화반응에서 경화제를 2관능성 에폭시수지 당량비에 맞게 첨가해야한다.

[0037] 본 발명에서는 4관능성 경화제를 사용하였다.

[0038] (9) 상기 (8) 단계에서 경화반응중인 에폭시 혼합물을 진공 오븐에서 안정화하는 단계는 에폭시수지에 경화제가 첨가 되어 화학적 반응으로 인해 기포가 생기는 문제로 진공 오븐에서 감압 하에 10℃ 내지 60℃ 온도범위에서 1시간 내지 3시간 동안 기포를 제거하는 것이 바람직하다. 앞서 설명한 바와 같이 경화과정에서 발생한 기포는 최종적으로 제조된 에폭시 복합재료 내에 기공 (Void)을 형성하여 계면, 열전도도 및 기계적 강도를 저하시킬 수 있다.

[0039] (10) 상기 (9) 단계에서 안정화가 끝난 에폭시 혼합물을 핫 프레스를 사용하여 1단계는 60℃에서 90℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간 동안 안정화하는 단계, 2단계는 90℃ 내지 125℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간 동안 가경화하는 단계, 3단계는 140℃ 내지 170℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간 동안 경화하는 단계로, 총 3단계로 3시간에서 6시간 경화시켜 아미노-관능성 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다. (10) 단계에서 3단계의 과정으로 진행하지 않을 경우, 기공을 형성하여 계면, 열전도도 및 기계적 강도를 저하가 일어날 수 있고, 또한, 경화온도가 110℃ 미만일 경우에는 완전히 경화되지 않으며, 170℃ 이상일 경우에는 에폭시 수지가 일부 분해되어 물성저하를 초래한다.

[0041] 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.

[0043] 실시예 1.

[0044] 오존발생기(Ozonizer, Ozone Tech Co. Lab II, Korea)를 오존가스 유량 0.1 내지 0.8 l/min 속도, 압력 0.01 내지 0.08 MPa 조건에서 1시간 내지 10시간 동안 나노다이아몬드를 오존처리하여 개질하였다. 오존처리 이후, 표면개질로 사용되는 200mL의 SOCl₂(Thionyl chloride)용액을 사용하여 10℃ 내지 50℃의 온도범위에서 1시간 내지 4시간 동안 반응시켜 S_N2 치환반응을 진행하였다. 치환반응 이후, 가수분해 방지를 위해 300mL의 THF로 세척하고 60℃의 진공오븐에서 1시간 내지 12시간 동안 건조하였다. 그 다음 10℃ 내지 70℃의 온도범위에서 1시간 내지 4시간 동안 50mL의 TEPA와 반응시켜 나노다이아몬드 표면에 아미노 관능기를 형성시켰다. 이후 에탄올 200mL와 증류수 200mL를 사용하여 세척하고 60℃의 진공오븐에서 1시간 내지 12시간 동안 건조하여 아미노-관능화 나노다이아몬드를 제조하였다. 그 다음 아세톤(C₃H₆O) 200mL에 1g의 아미노-관능화 나노다이아몬드를 첨가한 뒤, 10℃ 내지 50℃의 온도범위에서 1시간 내지 2시간 동안 초음파 처리를 진행하였다. 상기 반응이 끝난 아미노-관능화 나노다이아몬드 혼합물에 에폭시수지 20g을 넣은 뒤 30℃ 내지 65℃의 범위에서 1시간 내지 4시간 동안 교반하였다. 이후 100℃ 내지 150℃의 온도범위에서 4시간 내지 10시간 동안 반응시켜 유기용매인 아세톤을 제거하였다. 잔류하는 아미노-관능화 나노다이아몬드와 에폭시수지 혼합물에 경화제 5g 내지 10g을 첨가하여 20℃ 내지 70℃ 온도범위에서 1시간 내지 5시간 동안 반응시켰다. 이후, 진공 오븐에서 감압 하에 10℃ 내지 60℃ 온도범위에서 1시간 내지 3시간 동안 기포를 제거하였다. 그 다음, 핫 프레스에서 경화과정 단계로, 1단계는 60℃ 내지 90℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간, 2단계는 90℃ 내지 125℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간, 3단계는 140℃ 내지 170℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간으로, 총 3단계로 3시간에서 6시간 경화시켜 아미노-관능화 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0046] 실시예 2.

[0047] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 아미노-관능화 나노다이아몬드의 함량을 2g로 하여 아미노-관능화 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

- [0049] **실시예 3.**
- [0050] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 아미노-관능화 나노다이아몬드의 함량을 3g로 하여 아미노-관능화 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.
- [0052] **실시예 4.**
- [0053] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 아미노-관능화 나노다이아몬드의 함량을 4g로 하여 아미노-관능화 나노다이아몬드로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.
- [0055] **비교예 1.**
- [0056] 아세톤(C_3H_6O) 200mL에 에폭시수지 20g에 나노다이아몬드 1g을 첨가한 뒤, 10℃ 내지 50℃의 온도범위에서 1시간 내지 2시간 동안 초음파 처리를 진행한다. 상기 반응이 끝난 나노다이아몬드 혼합물에 에폭시수지를 넣은 뒤 30℃ 내지 65℃의 범위에서 1시간 내지 4시간 동안 교반한다. 그 다음 유기용매인 아세톤을 제거하기 위해 100℃ 내지 150℃의 온도범위에서 4시간 내지 10시간 동안 제거하였다. 그 다음, 잔류하는 나노다이아몬드와 에폭시수지 혼합물에 경화제를 2관능성 에폭시 당량비 대비 첨가하여 20℃ 내지 70℃ 온도범위에서 1시간 내지 5시간 동안 반응시켰다. 이후, 진공 오븐에서 감압 하에 10℃ 내지 60℃ 온도범위에서 1시간 내지 3시간 동안 기포를 제거하였다. 그 다음, 핫 프레스에서 경화과정을 진행하는데 1단계는 60℃ 내지 90℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간, 2단계는 90℃ 내지 125℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간, 3단계는 140℃ 내지 170℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간으로, 총 3단계로 3시간에서 6시간 경화시켜 나노다이아몬드(NDs)로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.
- [0058] **비교예 2.**
- [0059] 상기 비교예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 나노다이아몬드의 함량을 2g로 하여 NDs로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.
- [0061] **비교예 3.**
- [0062] 상기 비교예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 나노다이아몬드의 함량을 3g로 하여 NDs로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.
- [0064] **비교예 4.**
- [0065] 상기 비교예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 나노다이아몬드의 함량을 4g로 하여 NDs로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.
- [0067] **비교예 5.**
- [0068] 오존발생기(Ozonizer, Ozone Tech Co. Lab II, Korea)를 오존가스 유량 0.1 내지 0.8 l/min 속도, 압력 0.01 내지 0.08 MPa 조건에서 1시간 내지 10시간 동안 나노다이아몬드를 오존처리하여 개질하였다. 그 다음 아세톤(C_3H_6O) 200mL에 1g의 오존처리된 나노다이아몬드를 첨가한 뒤, 10℃ 내지 50℃의 온도범위에서 1시간 내지 2시간 동안 초음파 처리를 진행하였다. 상기 반응이 끝난 오존처리된 나노다이아몬드 혼합물에 에폭시수지 20g을 넣은 뒤 30℃ 내지 65℃의 온도범위에서 1시간 내지 4시간 동안 교반하였다. 그 다음 유기용매인 아세톤을 제거하기 위해 100℃ 내지 150℃의 온도범위에서 4시간 내지 10시간 동안 반응시켰다. 그 다음, 잔류하는 오존처리된 나노다이아몬드와 에폭시수지 혼합물에 경화제 5g을 첨가하여 20℃ 내지 70℃ 온도범위에서 1시간 내지 5시간 동안 반응시켰다. 이후, 진공 오븐에서 감압 하에 10℃ 내지 60℃ 온도범위에서 1시간 내지 3시간 동안 기포

를 제거하였다. 그 다음, 핫프레스에서 경화과정을 진행하는데 1단계는 60℃ 내지 90℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간, 2단계는 90℃ 내지 125℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간, 3단계는 140℃ 내지 170℃ 온도범위에서 1시간 내지 2시간으로, 총 3단계로 3시간 내지 6시간 동안 경화시켜 오존처리된 나노다이아몬드(ONDs)로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

비교예 6.

상기 비교예 5과 동일하게 과정을 실시하되, 오존처리된 나노다이아몬드의 함량을 2g로 하여 ONDs로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

비교예 7.

상기 비교예 5과 동일하게 과정을 실시하되, 오존처리된 나노다이아몬드의 함량을 3g로 하여 ONDs로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

비교예 8.

상기 비교예 5과 동일하게 과정을 실시하되, 오존처리된 나노다이아몬드의 함량을 4g로 하여 ONDs로 강화된 에폭시 복합소재를 제조하였다.

측정예 1. 본 발명에서 제조한 NDs, ONDs 및 ANDs로 강화된 에폭시 복합소재 열전도도 시험

열전도도는 열전도도 분석기 (LFA 447 NanoFlash® Nederland, Germany)를 사용하여 그라파이트 스프레이 코팅 후 세 번 이상 측정하였다. 또한 제조된 NDs, ONDs 및 ANDs로 강화된 에폭시 복합소재의 열 흡수 능력을 보기 위해 적외선 열화상 카메라를 사용했다.

측정예 2. 본 발명에서 제조한 NDs, ONDs 및 ANDs로 강화된 에폭시 복합소재 표면 에너지 시험

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 NDs, ONDs 및 ANDs로 강화된 에폭시 복합소재의 접촉각을 측정하였다.

측정예 3. 본 발명에서 제조한 NDs, ONDs 및 ANDs로 강화된 에폭시 복합소재 파괴인성 시험

파괴인성 시험은 만능재료시험기(Lloyd LR5k)를 사용하여 NDs, ONDs 및 ANDs로 강화된 에폭시 복합소재를 ASTM E399에 따라 시편을 제조한 후 3포인트 굽힘 시험 방법 측정하였다.

측정예 4. 본 발명에서 제조한 NDs, ONDs 및 ANDs로 강화된 에폭시 복합소재 파괴인성 시험 후 파단면 관찰

본 발명에서 scanning electron microscopy (SEM, SU 8010, Hitachi, Ltd., Japan)을 사용하여 제조된 NDs, ONDs 및 ANDs로 강화된 에폭시 복합소재의 구조를 변화시켰는지 관찰하였다.

다음은 본 발명에 따른 NDs, ONDs 및 ANDs로 강화된 에폭시 복합소재의 제조조건을 [표 1]에 표시하였고, 본 발명에 따른 NDs, ONDs 및 ANDs로 강화된 에폭시 복합소재로 제조된 복합재료의 열전도도, 표면에너지, 파괴인성 및 향상정도, 수치값을 [표 2]에 표시하였다.

표 1

샘플명	필러 종류	함량 (중량%)	초음파 처리시간 (분산시간) (min)	교반시간 (min)	기포제거 시간 (min)	경화온도 (°C)
실시예 1	ANDs	1	60	120	60	170
실시예 2	ANDs	2	60	120	60	170
실시예 3	ANDs	3	60	120	60	170
실시예 4	ANDs	4	60	120	60	170
비교예 1	NDs	1	60	120	60	170
비교예 2	NDs	2	60	120	60	170
비교예 3	NDs	3	60	120	60	170
비교예 4	NDs	4	60	120	60	170
비교예 5	ONDs	1	60	120	60	170
비교예 6	ONDs	2	60	120	60	170
비교예 7	ONDs	3	60	120	60	170
비교예 8	ONDs	4	60	120	60	170

[0092]

표 2

	열전도도 (W.mK ⁻¹)	표면에너지 (mJ.m ⁻²)	파괴인성 (MPa.m ^{1/2})
실시예 1	0.342 ± 0.001	45.4	11.53 ± 1.22
실시예 2	0.416 ± 0.001	49.1	16.03 ± 1.50
실시예 3	0.434 ± 0.001	47.9	14.74 ± 0.22
실시예 4	0.458 ± 0.001	46.2	11.94 ± 1.29
비교예 1	0.263 ± 0.002	41.6	4.11 ± 1.29
비교예 2	0.297 ± 0.002	43.6	7.43 ± 1.31
비교예 3	0.316 ± 0.001	42.4	6.44 ± 0.28
비교예 4	0.324 ± 0.001	41.9	4.63 ± 0.38
비교예 5	0.286 ± 0.001	42.8	6.39 ± 1.45
비교예 6	0.318 ± 0.001	44.6	10.85 ± 1.10
비교예 7	0.324 ± 0.001	43.6	7.66 ± 0.60
비교예 8	0.338 ± 0.001	42.1	5.41 ± 1.43

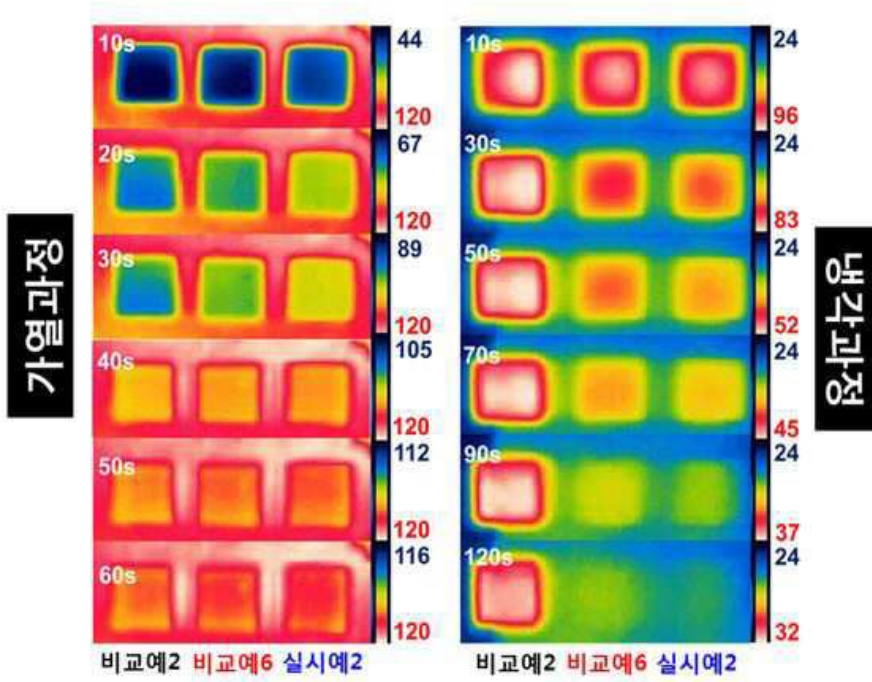
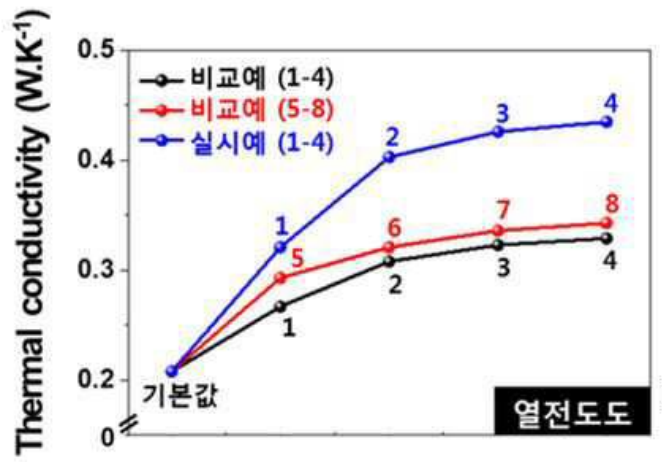
[0093]

[0095]

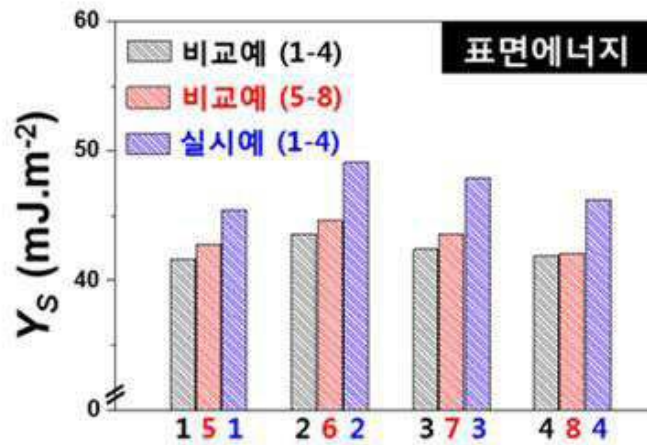
이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

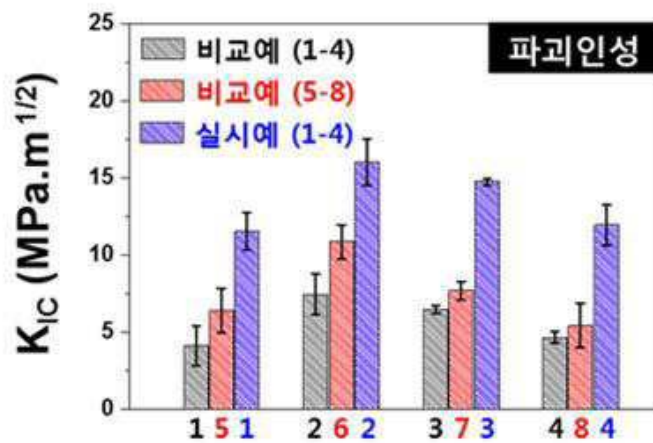
도면1



도면2



도면3



도면4

