

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0032536

(43) 공개일자 2020년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/04 (2006.01) B29C 35/02 (2018.01)

C08J 3/20 (2006.01) C08J 3/28 (2006.01)

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

(52) CPC특허분류

C08J 5/044 (2013.01)

B29C 35/0227 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0111685

(22) 출원일자 2018년09월18일

심사청구일자 2018년09월18일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인화로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

박수진

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

김성황

서울특별시 은평구 증산서길 106-14, 502호(증산동, 현대빌라)

허영정

충청북도 단양군 단양읍 상진18길 5, 가동 202호(서주단양빌라)

(74) 대리인

이은철, 이수찬

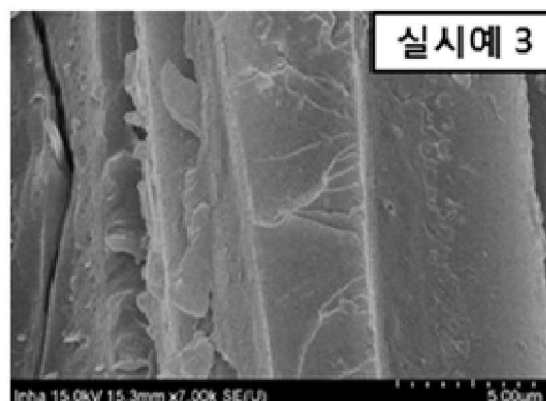
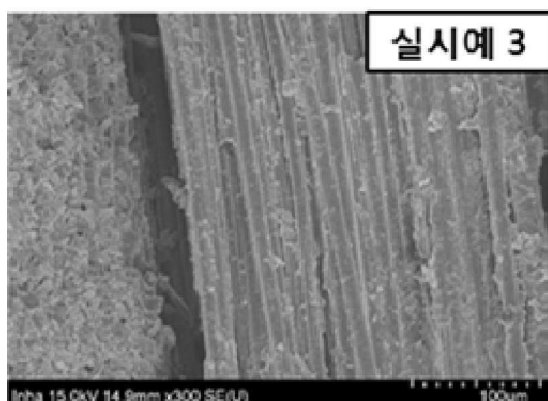
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 천연 흑연 박편이 도입된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재의 제조방법.

(57) 요약

본 발명은 본 발명은 천연 흑연 박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재의 제조에 관한 것으로서, (1) 천연흑연 박편을 유기용매를 이용하여 에폭시 수지와 혼합하는 단계; (2) 상기 (1) 단계에서 제조된 혼합물을 안정화 하는 단계 ; (3) 상기 (2) 단계에서 제조된 혼합물에 경화제를 첨가하는 단계; (4) 상기 (3) 단계에서 제조된 혼합물을 진공오븐에서 안정화 하는 단계; (5) 상기 (4) 단계에서 제조된 혼합물을 현무암 섬유에 함침하여 경화하는 단계;를 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 천연흑연 박편을 도입하여 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재를 제조함으로써, 기존의 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재 보다 향상된 기계적 강도 및 열적 특성을 가지는 복합소재를 제조할 수 있다.

대표도 - 도4

(52) CPC특허분류

C08J 3/20 (2013.01)
C08J 3/28 (2013.01)
C08K 3/04 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10083586
부처명	산업자원통상부
연구관리전문기관	탄소융합소재연구센터
연구사업명	탄소산업기반조성사업
연구과제명	석유계 원료기반 초전도성 흑연섬유 제조 기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국과학기술연구원
연구기간	2017.10.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 천연흑연 박편을 유기용매를 이용하여 에폭시 수지와 혼합하는 단계;
- (2) 상기 (1) 단계에서 제조된 혼합물을 안정화 하는 단계 ;
- (3) 상기 (2) 단계에서 제조된 혼합물에 경화제를 첨가하는 단계;
- (4) 상기 (3) 단계에서 제조된 혼합물을 진공오븐에서 안정화 하는 단계;
- (5) 상기 (4) 단계에서 제조된 혼합물을 현무암 섬유에 함침하여 경화하는 단계;를 포함하는 천연흑연 박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (1) 단계는 유기용매에 천연 흑연 박편 10 내지 40g 을 첨가한 후 초음파 처리를 한 혼합물에 에폭시 수지를 넣어 교반하는 것을 특징으로 하는 천연흑연 박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (2) 단계는 상기 (1)단계에서 제조된 혼합물을 가열하여 천연 흑연박편과 에폭시 수지에 있는 유기용매를 제거하는 것을 특징으로 하는 천연흑연 박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (3) 단계는 상기 (2)단계에서 유기용매가 제거된 혼합물에 경화제를 첨가하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 천연흑연 박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (4) 단계는 상기 (3)단계에서 제조된 혼합물을 진공 오븐에서 감압하여 기포를 제거하는 것을 특징으로 하는 천연흑연 박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 (5) 단계는 상기 (4)단계에서 기포가 제거된 혼합물을 현무암 섬유와 금형에 함침시킨 후 핫 프레스에서 경화시키는 것을 특징으로 하는 천연 흑연 박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 천연흑연 박편(Natural Graphite Flake, NGF)이 도입된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재의 제조에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 천연 흑연 박편을 도입하여 에폭시 수지와와의 계면결합력을 향상시켜, 기존의 현무암섬유 강화 에폭시 복합소재보다 강한 기계적 강도 및 향상된 열적특성을 가지는 현무암섬유 강화 에폭시 복합소재의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 분자 내에 epoxy group(C-O-C)을 두 개 이상 가지고 있는 에폭시는 현무암 섬유와 경화시키는 경우 단단하며 용해되지 않는 FRP(fiber-reinforced polymer composites) 소재로 제조할 수 있다. 에폭시의 높은 인장탄성률, 접착 특성, 내화학성, 구조적 안정성 등의 특성과 현무암 섬유의 고강도, 저 비중 및 부식에 대한 강한 내 화학성 때문에 E-유리 섬유로 강화된 고분자 복합체의 좋은 대안으로 대두되고 있으며, 우주항공, 선박, 자동차, 코팅재, 전기전자 산업 등에 적용되고 있다. 그러나 현무암 섬유는 화학적으로 불활성인 표면 때문에 에폭시 매트릭스 내부에서 낮은 계면 접착력을 나타내는데 이 문제는 기계적 강도 및 열적 특성을 저하시키고 다양한 산업 분야에서 제한이 될 수 있다.
- [0003] 한편, 최근 이러한 기계적 강도를 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 강도 및 열적 특성을 월등히 향상시킬 수 있다. 다양한 탄소소재 중 천연 흑연 박편(natural graphite flake)은 본질적으로 풍부하며 고강도, 고온에서의 낮은 변형성, 낮은 열팽창 계수, 저렴한 비용으로 가공하기 쉬운 재료이다. 따라서 천연 흑연 박편을 현무암 섬유 강화 에폭시 기지에 도입하여 기계적 강도 및 열적 특성을 향상시키는 필러로써 매우 활발히 연구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1538032호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은, 천연흑연 박편이 도입된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재를 제조함으로써, 기계적 강도 및 열적 특성이 향상된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 천연흑연 박편을 유기용매를 이용하여 에폭시 수지와 혼합하는 단계; (2) 상기 (1) 단계에서 제조된 혼합물 안정화 하는 단계; (3) 상기 (2) 단계에서 제조된 혼합물에 경화제를 첨가하는 단계; (4) 상기 (3) 단계에서 제조된 혼합물을 진공오븐에서 안정화 하는 단계; (5) 상기 (4) 단계에서 제조된 혼합물을 현무암 섬유에 함침하여 경화하는 단계;를 포함하는 천연 흑연박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재의 제조방법을 제공한다.
- [0008] 상기 (1) 단계는 유기용매에 천연 흑연박편 10 내지 40g 을 첨가한 후 초음파 처리를 한 혼합물에 에폭시 수지를 넣어 교반하는 것일 수 있다.
- [0009] 상기 (2) 단계는 상기 (1)단계에서 제조된 혼합물을 가열하여 천연 흑연박편과 에폭시 수지에 있는 유기용매를 제거하는 것일 수 있다.

- [0010] 상기 (3) 단계는 상기 (2)단계에서 유기용매가 제거된 혼합물에 경화제를 첨가하여 반응시키는 것일 수 있다.
- [0011] 상기 (4) 단계는 상기 (3)단계에서 제조된 혼합물을 진공 오븐에서 감압하여 기포를 제거하는 것일 수 있다.
- [0012] 상기 (5) 단계는 상기 (4)단계에서 기포가 제거된 혼합물을 현무암 섬유와 금형에 함침시킨 후 핫 프레스에서 경화시키는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0013] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 천연 흑연박편을 충전제로 사용하여 에폭시 수지에 첨가함으로써, 천연 흑연박편의 많은 산소관능기가 에폭시 수지와 강한 계면 결합력을 이끌어내어 기계적 강도 및 열적 특성이 향상된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재를 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1 은 천연 흑연박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재와 비교예의 열전도도의 비교 그래프이다
- 도 2 는 천연 흑연박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재와 비교예의 표면 에너지의 비교 그래프이다.
- 도 3 은 천연 흑연박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재와 비교예의 파괴인성의 비교 그래프이다.
- 도 4 는 천연 흑연박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재의 실시예3의 파괴인성 측정 후 파단면의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0016] 본 발명의 일 형태에 따른 천연흑연 박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재의 제조방법은 (1) 천연 흑연 박편을 유기용매를 이용하여 에폭시 수지와 혼합하는 단계; (2) 상기 (1) 단계에서 제조된 혼합물을 안정화 하는 단계 ; (3) 상기 (2) 단계에서 제조된 혼합물에 경화제를 첨가하는 단계; (4) 상기 (3) 단계에서 제조된 혼합물을 진공오븐에서 안정화 하는 단계; (5) 상기 (4) 단계에서 제조된 혼합물을 현무암 섬유에 함침하여 경화하는 단계;를 포함한다.
- [0017] 상기 (1) 단계는 유기용매에 천연 흑연 박편 10 내지 40g 을 첨가한 후 초음파 처리를 한 혼합물에 에폭시 수지를 넣어 교반하는 것일 수 있다. 더욱 상세하게는 아세톤(C_3H_6O) 150 mL에 천연 흑연 박편 10 내지 40g 을 넣고, 10에서 40° 의 온도범위에서 1 내지 2시간 동안 초음파 처리를 진행한다. 상기 반응이 끝난 혼합물에 에폭시 수지 100g를 넣고 30 내지 60℃ 온도범위에서 가열하여 유지시키면서 1에서 4시간 동안 교반한다. 40℃를 초과하면서 2시간을 초과하는 장시간 동안 초음파 처리를 할 경우 천연 흑연박편 고유의 성질이 손상될 수 있기 때문에 40° 의 온도범위에서 1 내지 2시간 동안 초음파 처리를 진행해야한다.
- [0018] 상기 (2) 단계는 상기 (1)단계에서 제조된 혼합물을 가열하여 천연 흑연박편과 에폭시 수지에 있는 유기용매를 제거하는 것일 수 있다. 상기 (1) 단계에서 제조된 혼합물은 유기용매를 증발시키기 위해 100° 내지 140° 의 온도범위에서 5에서 10시간 동안 제거하는 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 (3) 단계는 상기 (2)단계에서 유기용매가 제거된 혼합물에 경화제를 첨가하여 반응시키는 것일 수 있다. 더욱 상세하게는 상기 (2) 단계에서 유기용매가 제거된 혼합물에 경화제를 34 내지 36g을 첨가하여 경화제를 녹이기 위해 40 내지 65° 온도 범위에서 1에서 3시간 동안 반응시킨다.
- [0020] 상기 (4) 단계는 상기 (3)단계에서 제조된 혼합물을 진공 오븐에서 감압하여 기포를 제거하는 것일 수 있다. 상기 (3) 단계에서 제조된 혼합물은 에폭시 수지에 경화제가 첨가되면 화학적 반응으로 인해 기포가 생기므로 진공 오븐에서 감압 하에 40 내지 60° 온도 범위에서 1에서 2시간 동안 기포를 제거하는 것이 바람직하다. 상기 와 같이 기포가 제거되면 경화반응이 진행 될 수 있다. 이는 혼합과정에서 발생한 기포는 최종적으로 제조된 에폭시 복합소재 내에 기공을 형성하여 복합소재의 강도를 저하시킬 수 있기 때문이다.
- [0021] 상기 (5) 단계는 상기 (4)단계에서 기포가 제거된 혼합물을 현무암 섬유와 금형에 함침시킨 후 핫 프레스에서 경화시키는 것일 수 있다. 금형에 상기 (4) 단계에서 제조된 혼합물과 현무암 섬유 50g 을 수작업으로 함침시킨

다. 그 다음, 핫 프레스에서 1단계는 70 내지 90° 온도 범위에서 1 내지 2시간, 2단계는 90 내지 120° 온도 범위에서 1 내지 2시간, 3단계는 150 내지 170° 온도 범위에서 1 내지 2시간으로 총 3단계로 3 내지 6시간동안 경화시켜 천연 흑연 박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재를 제조할 수 있다. 상기와 같이 단계적으로 경화과정을 거치는 이유는 본 발명 복합체의 충분한 경화를 위해서는 1단계는 안정화 단계, 2단계는 경화 단계, 3단계는 최종 경화 단계를 거치는 총 3단계의 안정된 경화 과정이 필요하기 때문이다. 170° 초과일 경우에는 물성저하를 초래하며, 110° 미만일 경우 경화가 제대로 일어나지 않으며 이 역시 물성 저하를 초래한다.

[0023] 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.

[0025] **실시예 1.**

[0026] 천연흑연 박편을 유기용매를 이용하여 에폭시 수지와 혼합하였다. 아세톤(C_3H_6O) 150 mL에 10g의 천연 흑연 박편을 넣은 뒤, 10 내지 40° 온도범위에서 1에서 2시간 동안 초음파 처리를 하였다. 반응이 끝난 천연 흑연 박편 혼합물에 에폭시 수지를 넣은 뒤 30 내지 60° 의 온도범위에서 가열하여 유지시키고 1에서 4시간 동안 교반한다. 그 다음, 유기 용매를 100 내지 140° 의 온도범위에서 5에서 10시간 동안 제거하였다. 그 다음, 잔류하는 천연 흑연 박편과 에폭시 수지에 경화제를 34 내지 36g 을 첨가하여 40 내지 65° 온도 범위에서 1에서 3시간 동안 반응시켰다. 이 후, 진공 오븐에서 감압 하에 40 내지 60° 온도 범위에서 1에서 2시간 동안 기포를 제거하였다. 그 다음 금형에 기포를 제거한 상기 혼합물과 현무암 섬유 50g을 수작업으로 함침 후, 핫 프레스에서 1단계는 70 내지 90° 온도 범위에서 1에서 2시간, 2단계는 90 내지 120° 온도 범위에서 1에서 2시간, 3단계는 150 내지 170° 온도 범위에서 1에서 2시간으로 총 3단계로 3에서 6시간 경화시켜 천연흑연 박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0028] **실시예 2.**

[0029] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 천연흑연 박편의 함량을 20g으로 하여 천연흑연 박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0031] **실시예 3.**

[0032] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 천연흑연 박편의 함량을 30g으로 하여 천연흑연 박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0034] **실시예 4.**

[0035] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 천연흑연박편의 함량을 40g으로 하여 천연 흑연박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재를 제조하였다.

[0037] **비교예 1.**

[0038] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 천연흑연박편을 아세톤 150mL에 첨가 후 초음파 처리하는 과정은 생략하였다.

[0040] **측정예 1. 본 발명에서 제조한 천연흑연박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재 열전도도 시험**

[0041] 열전도도는 열전도도 분석기 (LFA 447 NanoFlash®Neder land, Germany)를 사용하여 그래파이트 스프레이 코팅 후 세 번 이상 측정하였다. 또한 제조 된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재의 열 흡수 능력을 보기위해 적외선

열화상 카메라를 사용하였으며 이의 결과를 도 1에 나타내었다.

측정예 2. 본 발명에서 제조한 천연흑연박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 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 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재의 접촉각을 측정하여 표면 에너지를 측정하였고 이의 결과를 도 2에 나타내었다.

측정예 3. 본 발명에서 제조한 천연흑연박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재 파괴인성 시험

파괴인성 시험은 만능재료시험기(Lloyd LR5k)를 사용하여 천연흑연박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재를 ASTM E399에 따라 시편을 제조한 후 3포인트 굽힘 시험 방법을 통해 측정하였고, 이의 결과를 도 3에 나타내었다.

측정예 4. 본 발명에서 제조한 천연흑연박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재 파괴인성 시험 후 파단면 관찰

본 발명에서 scanning electron microscopy (SEM, SU 8010, Hitachi, Ltd., Japan)을 사용하여 파괴인성 시험 후 천연흑연박편으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재의 구조가 변화되었는지 관찰하였고 이의 결과를 도 4에 나타내었다.

다음은 본 발명에 따른 천연흑연으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재의 제조조건을 표1에 표시하였고 본 발명에 따른 천연흑연으로 강화된 현무암 섬유 강화 에폭시 복합소재의 열전도도, 표면에너지, 파괴인성, 및 향상정도, 수치 값을 표2에 표시하였다.

표 1

샘플명	필러 종류	함량 (g)	분산시간 (min)	교반시간 (min)	기포제거시간 (min)	경화온도 (°C)
실시예 1	NGF	10	60	90	60	170
실시예 2	NGF	15	60	90	60	170
실시예 3	NGF	20	60	90	60	170
실시예 4	NGF	25	60	90	60	170
실시예 5	NGF	30	60	90	60	170
실시예 6	NGF	35	60	90	60	170
실시예 7	NGF	40	60	90	60	170
비교예 1	-	-	-	90	60	170

표 2

	열전도도 (W.mK ⁻¹)	표면에너지 (mJ.m ⁻²)	파괴인성 (MPa.m ^{1/2})	열안정성 (kJ.mol ⁻¹)
실시예 1	0.39 ±0.01	40.10	87.40 ±4.01	147.03
실시예 2	0.48 ±0.03	40.87	88.49 ±7.12	147.82
실시예 3	0.63 ±0.01	41.76	91.56 ±6.58	148.96
실시예 4	0.67 ±0.01	41.16	84.92 ±4.72	144.37
실시예 5	0.75 ±0.01	40.01	81.82 ±2.07	142.69
실시예 6	0.84 ±0.02	39.98	79.33 ±3.42	141.88
실시예 7	0.95 ±0.02	39.94	77.30 ±3.30	141.23

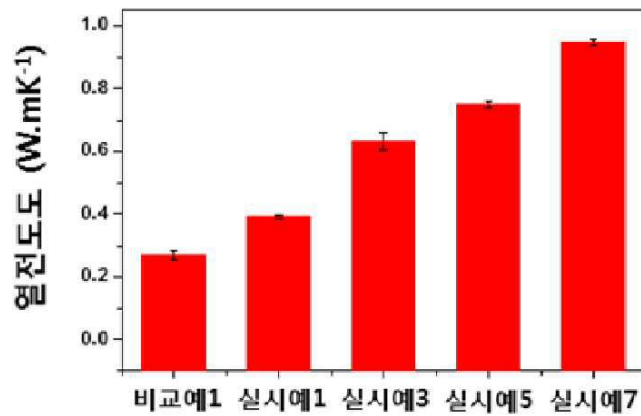
비교예 1	0.27 ± 0.01	38.42	49.44 ± 1.65	140.65
-------	-----------------	-------	------------------	--------

[0058] 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.

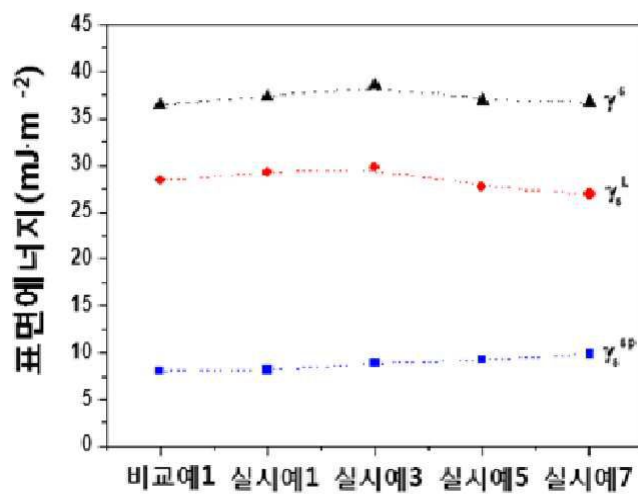
부호의 설명

도면

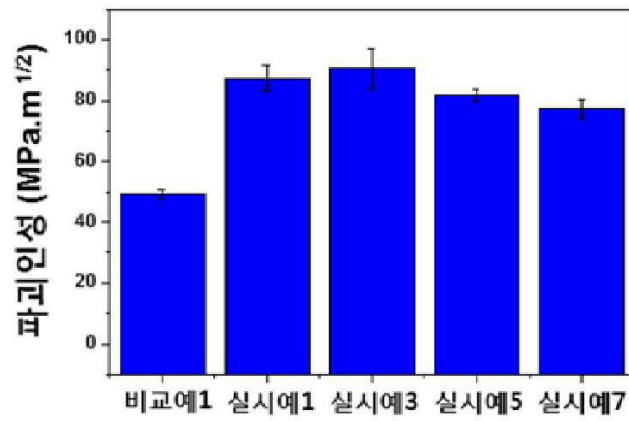
도면1



도면2



도면3



도면4

