



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0115216
(43) 공개일자 2014년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

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

C08K 9/02 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0030025

(22) 출원일자 2013년03월20일

심사청구일자 2013년03월20일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

박수진

경기 용인시 수지구 고기로 3, 102동 702호 (동천동, 대우아파트)

최정란

전북 전주시 덕진구 팔복2길 11-19, (팔복동2가)

(74) 대리인

이은철

전체 청구항 수 : 총 8 항

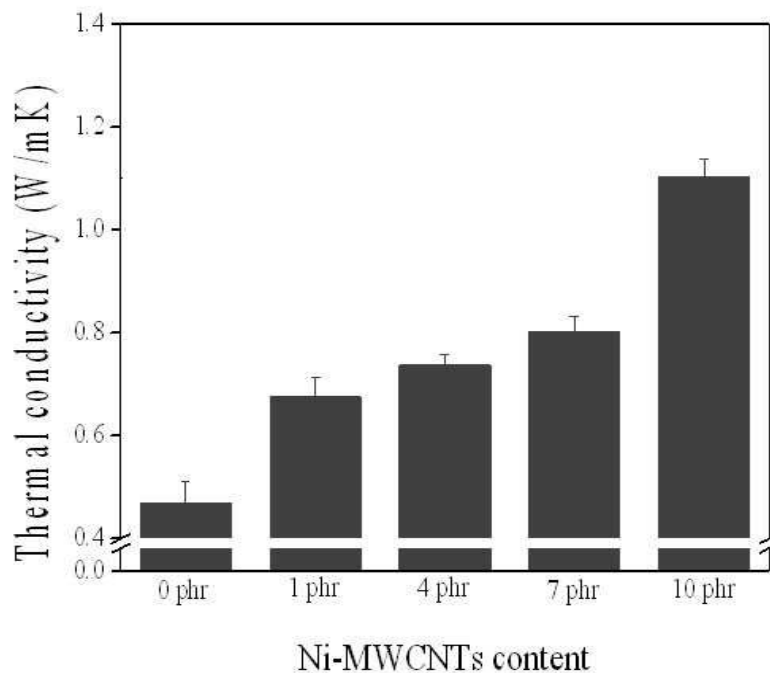
(54) 발명의 명칭 **에폭시 복합재 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 에폭시 복합재 및 이의 제조방법에 관한 것에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(multi walled carbon nanotubes, MWCNTs)와 알루미늄을 충전재로 사용함으로써 열전도도 및 파괴인성이 향상된 에폭시 복합재 및 이의 제조방법을 제공함으로써, 기계적인 혼합법에 의해 경제적이고 간단한 방법으로 열전도도 및 파괴인성이 향상된 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(multi walled carbon nanotubes, MWCNTs)와 알루미늄을 포함하는 강화된 에폭시 복합재를 제공할 수 있을 뿐만 아니라, 열전도성 및 파괴인성의 향상으로 방열 패드(pad), 방열기관, heat pipe, 팬(fan) 등의 방열소재에 유용하게 사용할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

에폭시 수지, 경화제 및 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)와 알루미늄을 포함하는 에폭시 복합재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 에폭시 수지와 경화제는 당량비 1:1 비율로 포함되는 것을 특징으로 하는 에폭시 복합재.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)의 평균직경은 2 내지 100nm이고, 길이는 100 내지 200 μ m인 것을 특징으로 하는 에폭시 복합재.

청구항 4

- (1) 에폭시 수지, 경화제, 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)와 알루미늄을 혼합하는 단계;
- (2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 혼합물을 선 열처리하는 단계; 및
- (3) 상기 (2)단계에 의해 열처리된 혼합물을 열경화시키는 단계;를 포함하는 에폭시 복합재 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 (1)단계에서 에폭시 수지와 경화제는 1:1의 당량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 에폭시 복합재 제조 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 (1)단계에서 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)의 평균직경은 2 내지 100nm이고, 길이는 100 내지 200 μ m인 것을 특징으로 하는 에폭시 복합재 제조방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 (2)단계에서 40 내지 100℃의 온도범위에서 1 내지 60분 동안 선 열처리하는 것을 특징으로 하는 에폭시 복합재 제조방법.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

상기 (3)단계에서 10 내지 20MPa의 압력으로 130 내지 170℃ 온도범위에서 10 내지 60분 동안 열경화시키는 것을 특징으로 하는 에폭시 복합재 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 에폭시 복합재 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(multi walled carbon nanotubes, MWCNTs)와 알루미늄을 충전제로 사용하여 열전도도 및 파괴인성이 향상된 에폭시 복합재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 반도체 소자는 소형, 경량화 및 다기능성의 요구에 따라 고집적화가 요구된다. 시스템의 성능이 높아진 것은 사실이지만, 아직 반도체 칩의 발열량이 상당한 수준이기 때문에, 방열대책을 마련하지 않으면 반도체 칩의 온도가 너무 높아져 칩 자체 또는 패키징 수지에 열화가 발생할 수 있다. 따라서 열의 발산에 대응하는 것이 최우선 과제 중의 하나이다. 효율적인 방열을 위하여 재료의 열전도도를 높이는 경우, 재료에 축적되는 열을 효과적으로 제거할 수 있고, 갑작스러운 열 충격으로부터 재료가 파괴되는 것을 방지할 수 있다.

[0003] 재료의 열전도도를 높이기 위하여 기지재료(matrix)내에 충전제(filler)를 첨가하여 열전도도를 향상시키는 연구가 계속 되어왔다. 고분자와 같은 비금속재료에서의 열전도는 포논의 진동에 의해 이루어지고, 결정 속의 어떤 격자점을 중심으로 하여 발생하는 원자의 진동은 원자 간의 상호작용에 의하여 서로 힘을 미쳐 진동하는 것이므로 한 원자에 머무르지 않고 파로서 재료 내부를 이동하는 것으로 알려져 있다. 이때 재료내부에서 열 전달을 방해하는 주요한 인자로는 포논-포논 산란, 경계면 산란, 고분자와 필러 사이의 계면결합에 의한 산란 등이 주요한 저해요인으로 알려져 있다. 이러한 포논의 산란은 열전도도를 저하시키므로 높은 열전도도 특성의 고분자 복합재료를 만들기 위해서는 포논 산란을 최소화해야 한다. 고분자 내부에서 포논이 쉽게 이동되기 위해서는 열전달 경로가 중요한데 강화재의 부피비, 종횡비, 정렬형태, 입자크기 뿐 아니라 고분자 기지재료 내의 분산력 등이 중요한 인자로 알려져 있다.

[0004] 알루미늄은 상온에서 이론강도와 탄성률이 크고 화학적으로 안정하며, 고온에서도 이러한 성질들이 대부분 유지되는 등 물성적으로 많은 유용한 특성을 가지고 있어 여러 산업분야에 널리 이용되고 있다. 또한 알루미늄 나노섬유는 우수한 기계적 성질과 제조의 용이성 및 가공의 저렴함 등으로 인해 공업용 재료로서 사용이 증가되고 있다. 그러나 알루미늄의 낮은 특이적 열전도도 때문에 다량의 알루미늄이 사용되어야 한다. 그럼에도 불구하고, 알루미늄의 비용 및 저장 안정성의 이점은 열전도성 충전제로서의 관심을 갖게 한다.

[0005] 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)는 1991년 Iijima에 의해 발견되어 다양한 분야에서 연구되어 왔고, 특히 고분자 나노복합재료의 필러로서 사용되어 왔다. CNTs는 전기전도도가 구리와 비슷하며 열전도율의 경우 다이아몬드와 같다. 강도는 철강보다 100배 가량 뛰어나다. 또한 우수한 유연성, 낮은 벌크도, 큰 종횡비(300~1000) 등의 특성으로 높은 전기전도도와 열전도도를 가지고 있어 고분자 방열 복합재료의 충전재로도 각광을 받고 있다. 이같은 CNTs의 우수한 특성을 활용하면 반도체, 평판디스플레이, 배터리, 초강력섬유, 생체 센서 등과 같은 다양한 장치에 접목할 수 있다. 그러나 CNTs의 배열조작 및 유기/무기물 기재에서 분자간력(van der Waals force)으로 인한 군집현상(agglomeration)이 발생하면, 분산이 어렵기 때문에 CNTs의 상용화를 위해서는 더 세밀한 연구가 요망된다.

[0006] 이에 따라 본 발명자들은 다중벽 탄소나노튜브(multi walled carbon nanotubes, MWCNTs)/알루미늄으로 강화된 에폭시 복합재를 제조하고 본 발명을 완성하였다

[0007] 한편, 관련 종래기술로는 한국공개특허 제10-2011-0010517호(기계적강도와 광 투과성이 향상된 탄소나노튜브 에폭시 복합재 제조방법) 등이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(multi walled carbon nanotubes, MWCNTs)와 알루미늄을 충전제로 사용함으로써 열전도도 및 파괴인성이 향상된 에폭시 복합재를 제공하는데 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 목적은 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(multi walled carbon nanotubes, MWCNTs)와 알루미늄을 충전제로 사용하여 에폭시 복합재를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 에폭시 수지, 경화제 및 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)와 알루미늄을 포함하는 에폭시 복합재를 제공한다.

[0011] 상기 에폭시 수지와 경화제는 당량비 1:1 비율로 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)의 평균직경은 2 내지 100nm이고, 길이는 100 내지 200 μ m인 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명은 (1) 에폭시 수지, 경화제, 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)와 알루미늄을 혼합하는 단계;와 (2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 혼합물을 선 열처리하는 단계; 및 (3) 상기 (2)단계에 의해 열처리된 혼합물을 열경화시키는 단계;를 포함하는 에폭시 복합재 제조방법을 제공한다.

[0014] 상기 (1)단계에서 에폭시 수지와 경화제는 1:1의 당량비로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 (1)단계에서 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)의 평균직경은 2 내지 100nm이고, 길이는 100 내지 200 μ m인 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 (2)단계에서 40 내지 100℃의 온도범위에서 1 내지 60분 동안 선 열처리하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 (3)단계에서 10 내지 20MPa의 압력으로 130 내지 170℃ 온도범위에서 10 내지 60분 동안 열경화시키는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0018] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(multi walled carbon nanotubes, MWCNTs)와 알루미늄을 충전제로 사용함으로써 열전도도 및 파괴인성이 향상된 에폭시 복합재 및 이의 제조방법을 제공함으로써, 기계적인 혼합법에 의해 경제적이고 간단한 방법으로 열전도도 및 파괴인성이 향상된 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(multi walled carbon nanotubes, MWCNTs)와 알루미늄을 포함하는 강화된 에폭시 복합재를 제공할 수 있을 뿐만 아니라, 열전도성 및 파괴인성의 향상으로 방열 패드(pad), 방열기관, heat pipe, 팬(fan) 등의 방열소재에 유용하게 사용할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1 은 니켈도금된 MWCNTs/알루미늄으로 강화된 에폭시 복합재의 열전도도를 나타낸 그래프이다.

도 2 는 니켈도금된 MWCNTs/알루미늄으로 강화된 에폭시 복합재의 파괴인성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0021] 본 발명은 에폭시 수지의 열전도도 및 파괴인성의 향상을 위해 충전제로 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(multi walled carbon nanotubes, MWCNTs)와 알루미늄을 사용하여 기계적 혼합법에 의해 간단하게 제조할 수 있는 에폭시 수지, 경화제 및 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)와 알루미늄을 포함하는 에폭시 복합재를 제공한다.

[0022] 상기 경화제는 에폭시 수지와 당량비 1:1 비율로 넣을 수 있고, 상기 알루미늄 입자는 평균직경의 크기가 10 내지 200 μ m인 것을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)의 평균직경은 2 내지 100nm이고, 길이는 100 내지 200 μ m인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0023] 또한, 본 발명은 (1) 에폭시 수지, 경화제, 니켈도금된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)와 알루미늄을 혼합하는

단계;와 (2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 혼합물을 선 열처리하는 단계; 및 (3) 상기 (2)단계에 의해 열처리된 혼합물을 열경화시키는 단계;를 포함하는 에폭시 복합재 제조방법을 제공한다.

[0024] 상기 (1)단계에서 알루미나 입자는 평균 직경의 크기가 10 내지 200 μm 인 것을 사용하는 것이 바람직하고, MWCNTs는 평균 직경의 크기가 2 내지 100 nm이고, 길이가 100 내지 200 μm 인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 에폭시는 상기 충전재들이 효과적으로 패킹될 수 있을 정도의 점도를 갖는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 에폭시 수지 100 phr, 경화제는 에폭시와 당량비 1:1 비율로 넣고, 알루미나 입자는 100 phr, 알루미나 나노섬유는 0내지 100 phr로 하며, 3롤밀을 이용하여 1시간 이상 밀링하여 혼합할 수 있다.

[0025] 상기 (2)단계에서 혼합물은 40 내지 100℃의 온도범위로 1 내지 60분 동안 오븐에서 선 열처리 한다. 다만, 50 내지 90℃의 온도범위에서 10 내지 30분 동안 선 열처리 하는 것이 바람직하다.

[0026] 상기 (3)단계에서 열처리된 혼합물을 성형몰드에 주입하여 열압착기를 이용하여 압착한 후 이렇게 혼합한 시료를 몰드에 주입하여 10 내지 20 MPa의 압력으로 130 내지 170℃에서 10 내지 60분 동안 경화시켜 MWCNTs와 알루미나로 강화된 에폭시 복합재를 제조할 수 있다. 한편, 성형시 발생하는 기포는 열전도도 및 파괴인성을 저하시키기 때문에 진공 백 몰딩(vacuum bag molding)을 만들어 공기흡입장치를 이용해 제거할 수 있다.

[0027] 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 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0028] 실시예 1.

[0029] 용기에 에폭시 수지(국도화학) 100 phr, 경화제는 에폭시와 당량비 1:1 비율로 넣고, 알루미나 100 phr, 니켈도금된 MWCNTs 1 phr을 첨가한 후 충분히 섞일 수 있도록 3롤밀을 이용하여 1시간 이상 밀링하여 혼합하였다.

[0030] 이 혼합물은 50 내지 90℃의 온도범위로 10 내지 30분 동안 오븐에서 선 열처리 한 후 상기 열처리된 혼합물을 성형몰드에 주입하여 열압착기를 이용하여 압착한 다음 성형용 몰드에 주입하여 10 내지 20 MPa의 압력으로 130 내지 170℃에서 10 내지 60분 동안 경화시켜 MWCNTs와 알루미나로 강화된 에폭시 복합재를 제조하였다.

[0031] 실시예 2.

[0032] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되 니켈도금된 MWCNTs 4 phr 첨가하여 복합재를 제조하였다.

[0033] 실시예 3.

[0034] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되 니켈도금된 MWCNTs 7 phr 첨가하여 복합재를 제조하였다.

[0035] 실시예 4.

[0036] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되 니켈도금된 MWCNTs 10 phr 첨가하여 복합재를 제조하였다.

[0037] 비교예 1.

[0038] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되, 니켈도금된 MWCNTs를 첨가하지 않은 알루미나로 강화된 복합재를 제조하였다.

[0039] 실험예 1.

[0040] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예에서 제조한 복합재료의 열전도도를 관찰하기 위하여, 열전도도 분석을 실시하였으며, 비교적 열전달 특성이 낮은 고분자 샘플의 열 방사도를 향상시키기 위해 샘플 양면에 graphite 코팅을 한 후 열전도도를 측정하고, 그 결과는 도 1.에 나타내었다.

[0041] 실험예 2.

[0042] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예에서 제조한 복합재료의 파괴인성을 관찰하기 위하여, ASTM D 5045에 준하여 만능시험기 (Universal Test Machine, LR5K Plus, Lloyd, UK)를 이용한 single edge notch (SEN)-three point bending 법으로 중간 파괴인성 (critical stress intensity factor, K_{IC}) 값을 통하여 알아보았다. 이때, 시편

의 노치 깊이는 두께의 1/2로 고정하고 지지대간 거리와 시편 두께와의 비 (spin-to-depth ratio)는 4:1로 cross-head speed는 0.85 mm/min으로 조절하여 측정하였고, 그 결과는 도 2.에 나타내었다.

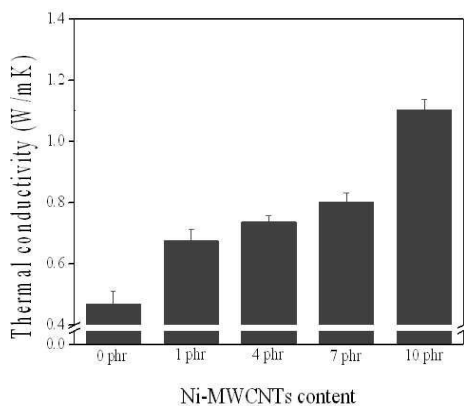
[0043] 상기 실험에 1. 및 실험에 2.의 결과를 나타낸 도 1. 및 도 2.에서 알 수 있듯이, 복합재의 열전도도는 0.2 내지 5.0 W/mK이며, 파괴인성은 1 내지 20 MPa·m^{1/2}을 나타내었다. 니켈도금된 MWCNTs와 알루미늄으로 강화된 복합재의 열전도도는 니켈도금된 MWCNTs의 함량이 증가함에 따라 증가하는 것을 나타내었으며, 파괴인성 또한 니켈도금된 MWCNTs의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으나 7 phr 이후에서는 소량의 증가만을 나타내었다.

[0044] 따라서, 본 발명에 따른 MWCNTs와 알루미늄으로 강화된 복합재는 제조 공정도 비교적 간단하고, 알루미늄 입자로 강화된 복합재에 비하여 열전도도 및 파괴인성이 향상되어 MWCNTs와 알루미늄으로 강화된 복합재를 이용한 방열 소재 분야에 매우 효율적으로 사용될 수 있을 것으로 판단하였다.

[0045] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 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

