(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0058560
(43) 공개일자 2018년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 71/12 (2006.01) *B32B 27/12* (2006.01)
C08G 65/48 (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)
C08J 5/06 (2006.01) *C08L 77/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 71/126 (2013.01)
B32B 27/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0157698
(22) 출원일자 2016년11월24일
심사청구일자 2017년09월26일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
이진우
경남 창원시 성산구 토월로27번길 18, 103동 404호 (상남동, 상남꿈에그린)
엄문광
경상남도 창원시 성산구 동산로 115, 118동 1305호 (상남동, 대동아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

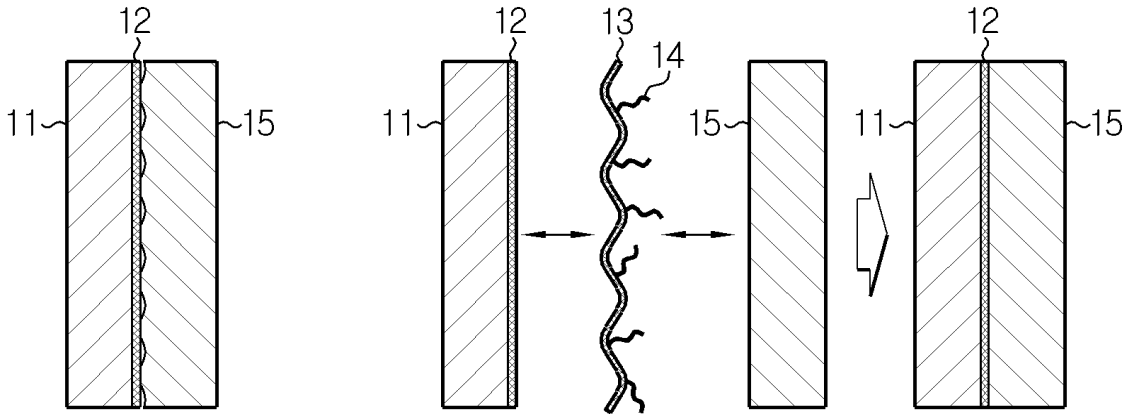
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **탄소섬유 강화 고분자 복합재료용 계면 접착력 강화 조성물, 이를 적용한 복합재료 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본원 발명은 탄소섬유 및 고분자 기재 간 계면 접착력 강화용 조성물, 이를 적용한 복합재료 및 그 제조방법에 관한 것으로 보다 구체적으로는 페녹시(phenoxy)계 수지에 ε-카프로락탐(caprolactam) 또는 ε-카프로락톤(caprolactone)을 중합시켜 형성되는 것을 탄소섬유 및 고분자 기재 간 계면 접착력 강화용 조성물 및 이의 제조방법과 상기 조성물이 탄소섬유 중량 대비 0.1 내지 10 중량% 코팅된 탄소섬유; 및 상기 탄소섬유가 강화재(reinforcement)로써 포함된 고분자 기재(matrix)를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료 및 이의 제조방법에 대한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08G 65/485 (2013.01)
C08J 5/042 (2013.01)
C08J 5/06 (2013.01)
C08L 77/02 (2013.01)
(72) 발명자
성동기
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 216동 304호 (반림동, 트리비앙아파트)
이강은
경상남도 창원시 성산구 중앙대로 75, 1832호 (중앙동)
오영석
경상남도 김해시 율하2로 125, 1003동 1401호 (율하동, 율현마을 동원로얄듀크아파트1차)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 R0000688
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술진흥원
연구사업명 지역산업기술개발사업
연구과제명 석유잔사물을 활용한 탄소섬유 및 자동차부품 응용기술개발(4/5)
기 여 율 1/1
주관기관 지에스칼텍스(주)
연구기간 2014.09.01 ~ 2015.08.31

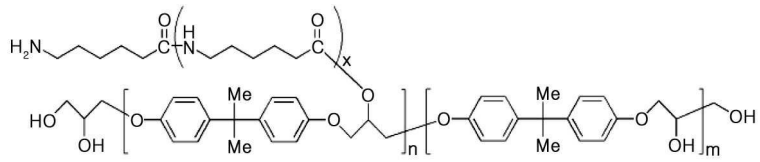
명 세 서

청구범위

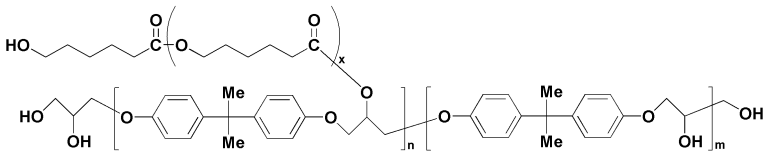
청구항 1

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는, 탄소섬유 강화 고분자 복합재료용 계면 접착력 강화 조성물:

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 화학식 1에서, n은 1 내지 100의 정수이고, m은 1 내지 100의 정수이며, x는 1 내지 10의 정수이고,

상기 화학식 2에서, n은 1 내지 100이고, m은 1 내지 100이며, x는 1 내지 10의 정수이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 페녹시(phenoxy)계 수지에 ε-카프로락탐(caprolactam)을 그래프트 중합시켜 형성되는 것이고, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 페녹시(phenoxy)계 수지에 ε-카프로락톤(caprolactone)을 그래프트 중합시켜 형성되는 것을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료용 계면 접착력 강화 조성물.

청구항 3

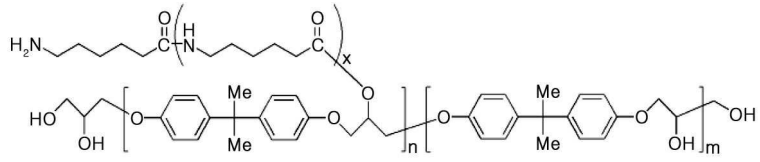
디이소시아네이트의 두개의 이소시아네이트기 중 하나의 이소시아네이트기와 ε-카프로락탐(caprolactam)을 반응시키는 블록 이소시아네이트 제조단계;

상기 블록 이소시아네이트의 남아있는 다른 하나의 이소시아네이트기와 페녹시(phenoxy)계 수지의 하이드록시기를 반응시키는 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시계 수지 제조단계; 및

상기 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시계 수지와 ε-카프로락탐(caprolactam)을 혼합하여 카프로락탐의 개환중합을 수행하는 단계를 통하여,

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 탄소섬유 강화 고분자 복합재료용 계면 접착력 강화 조성물의 제조방법:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, n은 1 내지 100의 정수이고, m은 1 내지 100의 정수이며, x는 1 내지 10의 정수이다.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2의 조성물이 탄소섬유 중량 대비 0.1 내지 10 중량% 코팅된 탄소섬유; 및

상기 탄소섬유가 강화재(reinforcement)로써 포함된 고분자 기재(matrix)를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 탄소섬유는 에폭시계 수지, 페녹시계 수지, 폴리우레탄, 폴리에테르이미드, 폴리아미드, 폴리프로필렌, 질산, 말레무수산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 표면 처리된 탄소섬유인 것을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 탄소섬유는 다수의 단일 섬유 분산물 형태이거나 평직(plain-woven), 편성(knit), 브레이드(braid), 부직(non-woven), 수자직(satin), 주자직(warp sating) 및 능직(twill)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 섬유 집합체 형태인 것을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 탄소섬유는 평직물(plain-woven fabric) 시트(sheet) 형태이고,

상기 고분자는 시트 형태이며,

상기 고분자 복합재료는 상기 탄소섬유 평직물 일면 및 타면에 적어도 2 개 이상의 고분자 시트로 적층된 적층체가 적어도 1 개 이상이 적층된 것을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료.

청구항 8

청구항 4에 있어서,

상기 고분자는 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리프로필렌, 폴리술폰, 폴리에테르키톤, 폴리카보네이트, 폴리아릴에테르키톤, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 중합체(ABS;Acrylonitrile Butadiene Styrene) 및 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 중합체(ASA;Acrylonitrile Styrene Acrylate)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 열가소성 고분자인 것을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료.

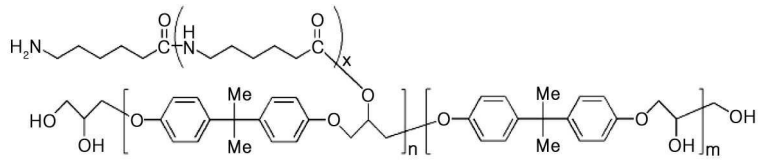
청구항 9

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 고분자가 포함된 용액을 탄소섬유 시트 표면상에 도포하는 단계 1;

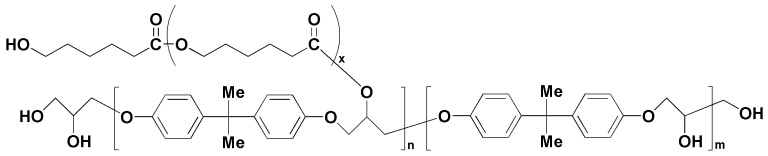
상기 단계 1이 수행된 탄소섬유 시트의 일면 및 타면을 적어도 2 개 이상의 고분자 시트로 적층하여 적층체를 제조하는 단계 2; 및

상기 단계 2에서 제조된 적층체를 적어도 2 개 이상 적층하는 단계3을 포함하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 제조방법:

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 화학식 1에서, n은 1 내지 100의 정수이고, m은 1 내지 100의 정수이며, x는 1 내지 10의 정수이고,

상기 화학식 2에서, n은 1 내지 100이고, m은 1 내지 100이며, x는 1 내지 10의 정수이다.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 단계 1의 도포는 딥(dip) 코팅, 스핀(spin) 코팅, 롤(roll) 코팅, 스프레이 코팅, 플로(flow) 코팅, 콤마(comma) 코팅, 닥터 블레이드(doctor blade), 디스펜싱(dispensing), 잉크젯(ink-jet), 오프셋(offset) 코팅, 그라비아(gravour)코팅, 플렉소(flexography) 및 임프린팅(imprinting)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 제조방법.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

상기 단계 1의 용액은 사이클로헥산(cyclohexanone), 사이클로펜탄(cyclopentane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 톨루엔(toluene), 에틸벤젠(ethylbenzene), 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone), 아세톤(acetone), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate), 글리콜 에테르(glycol ether) 및 N-메틸 피롤리돈(N-methyl pyrrolidone)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 제조방법.

청구항 12

청구항 9에 있어서,

상기 복합재료 제조방법은 상기 단계 1이 수행된 탄소섬유 시트를 80 ℃ 내지 150 ℃의 온도에서 1 시간 내지 3 시간 동안 건조하는 단계 1a를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 제조방법.

청구항 13

청구항 9에 있어서,

상기 단계 2의 적층은 필름 인퓨전(film infusion), 핫 프레스(hot press) 및 용매 함침으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 제조방법.

청구항 14

청구항 9에 있어서,

상기 단계 2의 적층은 핫 프레스(hot press)를 통해 적층되고, 200 ℃ 내지 400 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 제조방법.

청구항 15

청구항 9에 있어서,

상기 단계 3의 적층은 핫 프레스(hot press)를 통해 200 ℃ 내지 400 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 제조방법.

청구항 16

청구항 14 또는 청구항 15에 있어서,

상기 핫 프레스를 통한 적층은 1 분 내지 5 분 동안 에이징(aging) 수행 후, 1 분 내지 5 분 동안 1 MPa 내지 3 MPa의 압력으로 프레싱(pressing)을 수행하는 것을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원 발명은 탄소섬유 강화 고분자 복합재료용 계면 접착력 강화 조성물, 이를 적용한 복합재료 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0002] 보다 구체적으로는 페녹시(phenoxy)계 수지에 ε-카프로락탐(caprolactam) 또는 ε-카프로락톤(caprolactone)을 중합시켜 형성되는 것을 탄소섬유 강화 고분자 복합재료용 계면 접착력 강화 조성물 및 이의 제조방법과 상기 조성물이 탄소섬유 중량 대비 0.1 내지 10 중량% 코팅된 탄소섬유; 및 상기 탄소섬유가 강화재(reinforcement)로써 포함된 고분자 기재(matrix)를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료 및 이의 제조방법에 대한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 복합재료란 이질, 이형의 재료를 조합시켜 소재 단일체로서는 발휘할 수 없는 특성을 가지며, 필요한 요구에 적합한 우수한 성질을 갖는 재료를 총칭하고 있다. 이와 같은 복합재료 중에는 비강도(인장강도/밀도), 비강성(탄성률/밀도)이 높은 고분자 재료를 기재(matrix)로 한 고분자 복합재료가 있다.

[0005] 섬유강화 고분자 복합재료는 중합체 수지와 같은 매트릭스 물질과 함께 결합된 섬유층을 포함한다. 이 섬유는 매트릭스를 보강하여 복합재가 지탱하는 하중의 대부분을 견디지만, 매트릭스는 복합재가 지탱하는 하중의 소수 부분을 견디고 파괴된 섬유로부터 무손상 섬유로 하중을 전달한다. 이러한 방식으로, 복합재료는 매트릭스 또는 섬유가 단독으로 지탱할 수 있는 것보다 더 큰 하중을 지탱할 수 있다.

[0007] 복합재료의 한 종류인 탄소섬유 강화 플라스틱(carbon-fiber reinforced plastic)은 양호한 기계적 특성, 내화학성 및 경량으로 인해 다양한 용도로 오랜 시간동안 사용되어 왔다. 최근 들어, 탄소섬유 강화 플라스틱은 전기자동차 관련 상위 업체가, 대부분이 탄소섬유 강화 플라스틱으로 이루어진 전기자동차를 대량 생산함으로 인해 다시 자동차 산업계에서 급격하게 주목을 받고 있다. 그로 인해 구조 복합재료에 대해 수많은 연구 및 발전이 전 세계적으로 진행되어왔다.

[0009] 이러한 탄소섬유 강화 복합재료에 있어서, 복합재료의 강도에 가장 중요하게 영향을 미치는 요인으로는 탄소섬유와 기재인 수지 매트릭스(matrix)의 계면결합력과 공극률과 관련된 탄소섬유의 기재에의 함침도(impregnation)이다. 또한, 통상의 탄소섬유 복합재는 사용되는 수지 매트릭스로 불포화 폴리에스터 또는 에폭시(epoxy)를 사용하는 열경화성 복합재와 폴리올레핀 또는 폴리아미드(polyamide, Nylon6) 등의 열가소성 고분자 수지를 사용하는 열가소성 복합재료 구분할 수 있다.

[0011] 한편, 불포화 폴리에스터 또는 에폭시 수지를 매트릭스로 사용하는 열경화성 복합재료는 최종 제조되는 복합재료의 강도 등에 있어서는 매우 유리하지만 소재의 취급이 다소 용이하지 않고, 상대적으로 많은 시간이 소요되는 경화과정이 필수적인 단점이 있어 이러한 단점을 극복하기 위하여 일반적으로 프리프레그 등을 활용하는 기

술을 사용하고 있고, 또한 재활용이 다소 곤란한 단점이 존재한다.

[0013] 반면에, 열가소성 수지 복합재의 경우에는 열경화성 수지와 달리 경화과정이 필요 없어 빠르게 복합재료를 성형할 수 있고, 용접(welding) 또는 재활용(recycle)이 가능한 장점이 있으며, 특히 열가소성 수지 중 폴리아미드-6, 즉 Nylon-6는 우수한 기계적 물성, 다른 열가소성 수지에 비하여 비교적 높은 열 안정성 및 축합 반응이 아닌 단량체의 개환중합에 의하여 합성이 가능한 점에 있어서 많은 장점이 있다.

[0015] 다만, 상대적으로 열가소성 수지 기반 탄소섬유 복합재료는 구조 재료로써 열경화성 수지 기반 복합재료보다 양호한 가공성, 재활용 가능성 및 저렴한 비용에도 불구하고 고려되지 않았다. 그 이유 중 하나는 열가소성 수지 기반 복합재료는 자동차의 구조재료로써 충분한 기계적 성질을 갖추기 못하였고, 이는 탄소섬유 강화재 및 열가소성 수지 사이의 좋지 못한 계면 접착력 때문이다. 좋지 않은 계면 접합은 계면 강도의 악화로 인한 구조 재료의 물성 감소, 예를 들어 인장강도, 압축강도 및 층간 전단강도(interlaminar shear stress)의 감소를 초래한다. 그러므로, 탄소섬유 강화재 및 열가소성 수지 간의 계면 접착력은 매우 중요한 사항이고, 많은 연구자들은 탄소섬유와 열가소성 수지 기재의 관계에 대해 연구해왔다.

[0017] 열가소성 고분자 수지와 탄소섬유의 계면 접착력을 향상시키기 위한 종래 기술로 대한민국 등록특허공보 제10-1498559호에서는 고분자기재; 및 상기 고분자 기재 내로 구비되는 복수의 탄소섬유를 포함하고, 상기 탄소섬유들은 그 표면에 폴리도파민이 코팅된 것을 사용하는 방법을 사용하고 있으나, 이 역시 앞서 설명한 바와 같이 고분자 수지를 가열하여 녹인 후 이를 탄소섬유 함침하는 정도에 불과한 것으로 실질적인 계면 접착력 향상을 통한 물성의 향상을 제시하고 있지는 못하고 있다.

[0019] 이에, 본원 발명자들은 계면 접합력이 향상된 열가소성 수지 기반 탄소섬유 복합재료에 대해 연구하던 중, 탄소섬유 및 열가소성 고분자 기재 간 계면접착력 강화용 아민기가 포함된 페녹시계 수지를 포함하는 조성물, 이를 적용한 복합재료 및 그 제조방법을 개발하고, 본원 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0020] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1482452호.

발명의 내용

해결하려는 과제

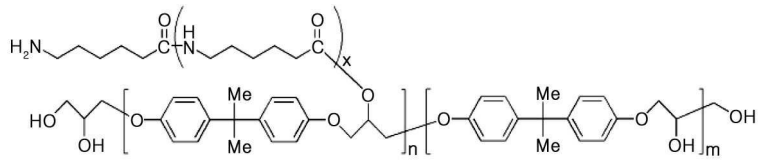
[0021] 본원 발명의 목적은 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 탄소섬유 및 열가소성 고분자 기재 간 계면 접착력 강화용 조성물을 제공하는 데 있다.

[0022] 또한, 본원 발명은 탄소섬유 강화 고분자 복합재료용 계면 접착력 강화 조성물을 적용한 복합재료 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

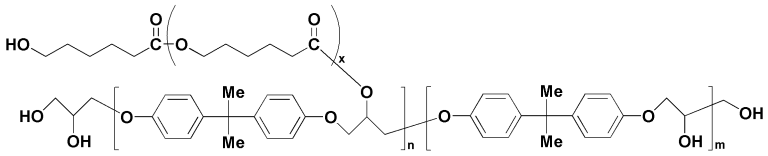
[0023] 본원 발명에서는 상기 과제를 해결하기 위하여 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는, 탄소섬유 강화 고분자 복합재료용 계면 접착력 강화 조성물을 제공한다.

[0024] <화학식 1>



[0025]

[0026] <화학식 2>



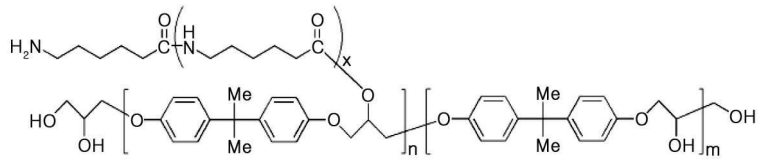
[0027]

[0028] 상기 화학식 1에서, n은 1 내지 100의 정수이고, m은 1 내지 100의 정수이며, x는 1 내지 10의 정수이고,

[0029] 상기 화학식 2에서, n은 1 내지 100이고, m은 1 내지 100이며, x는 1 내지 10의 정수이다.

[0031] 또한, 본원 발명에서는 디이소시아네이트의 두개의 이소시아네이트기 중 하나의 이소시아네이트기와 ε-카프로락탐(caprolactam)을 반응시키는 블록 이소시아네이트 제조단계; 상기 블록 이소시아네이트의 남아있는 다른 하나의 이소시아네이트기와 페녹시(phenoxy)계 수지의 하이드록시기를 반응시키는 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시계 수지 제조단계; 및 상기 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시계 수지와 ε-카프로락탐(caprolactam)을 혼합하여 카프로락탐의 개환중합을 수행하는 단계를 통하여, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 탄소섬유 강화 고분자 복합재료용 계면 접착력 강화 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0032] <화학식 1>



[0033]

[0034] 상기 화학식 1에서, n은 1 내지 100의 정수이고, m은 1 내지 100의 정수이며, x는 1 내지 10의 정수이다.

[0036] 또한, 본원 발명에서는 상기 화학식 1 또는 화학식 2를 포함하는 조성물이 탄소섬유 중량 대비 0.1 내지 10 중량% 코팅된 탄소섬유; 및 상기 탄소섬유가 강화재(reinforcement)로써 포함된 고분자 기재(matrix)를 포함하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료를 제공한다.

[0038] 또한, 본원 발명에서는 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 조성물이 포함된 용액을 탄소섬유 시트 표면상에 도포하는 단계 1; 상기 단계 1이 수행된 탄소섬유 시트의 일면 및 타면을 적어도 2 개 이상의고분자 시트로 적층하여 적층체를 제조하는 단계 2; 및 상기 단계 2에서 제조된 적층체를 적어도 2 개 이상 적층하는 단계 3을 포함하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0039] 본원 발명에 따른 탄소섬유 강화 고분자 복합재료용 계면 접착력 강화 조성물은 상기 조성물이 코팅된 탄소섬유가 강화재(reinforcement)로써 사용된 고분자 기재 복합재료의 층간 전단강도(interlaminar shear stress)를 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본원 발명의 일 구현예에 따른 계면 접착력 강화 조성물에 의한 계면의 변화를 개념적으로 나타낸 것이

다.

도 2는 본원 발명의 일 구현예에 따른 복합재료 제조공정을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 3은 본원 발명의 일 구현예에 따른 계면 접착력 강화 조성물의 도포 방법을 나타낸 것이다.

도 4는 본원 발명의 일 구현예에 따른 계면 접착력 강화 조성물의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

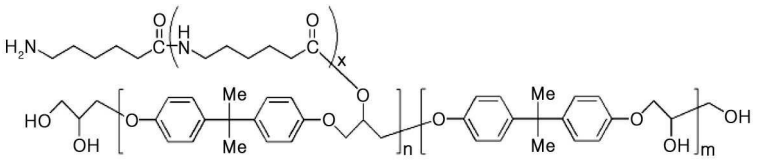
도 5는 본원 발명의 일 구현예에 따른 복합재료의 전단시험결과를 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

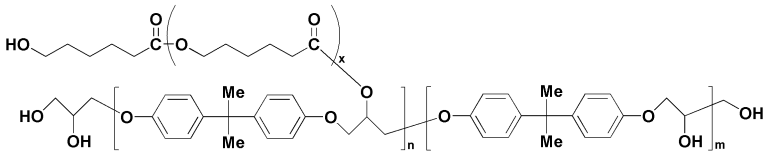
[0041] 이하, 본원 발명에 대해 상세하게 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본원 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0043] 본원 발명에서는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는, 탄소섬유 강화 고분자 복합재료용 계면 접착력 강화 조성물을 제공한다.

[0044] <화학식 1>

[0045] 

[0046] <화학식 2>

[0047] 

[0048] 상기 화학식 1에서, n은 1 내지 100의 정수이고, m은 1 내지 100의 정수이며, x는 1 내지 10의 정수이고,

[0049] 상기 화학식 2에서, n은 1 내지 100이고, m은 1 내지 100이며, x는 1 내지 10의 정수이다.

[0051] 먼저, 본원 발명에 따른 탄소섬유 강화 고분자 복합재료용 계면 접착력 강화 조성물에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 페녹시(phenoxy)계 수지에 ε-카프로락탐(caprolactam)을 그래프트 중합시켜 형성할 수 있고, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 페녹시(phenoxy)계 수지에 ε-카프로락톤(caprolactone)을 그래프트 중합시켜 형성될 수 있다. 페녹시계 수지는 접착력이 우수하여, 탄소섬유 및 고분자 수지와의 계면결합력이 우수하므로 이를 활용하여 탄소섬유 사이징제를 만들게 되면, 탄소섬유와 고분자 수지 사이의 계면결합력을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0052] 보다 구체적으로는 디이소시아네이트의 두개의 이소시아네이트기 중 하나의 이소시아네이트기와 ε-카프로락탐(caprolactam)을 반응시키는 블록 이소시아네이트 제조단계; 상기 블록 이소시아네이트의 남아있는 다른 하나의 이소시아네이트기와 페녹시(phenoxy)계 수지의 하이드록시기를 반응시키는 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시계 수지 제조단계; 및 상기 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시계 수지와 ε-카프로락탐(ε-caprolactam)을 혼합하여 카프로락탐의 개환중합을 수행하는 단계를 통하여 제조될 수 있다.

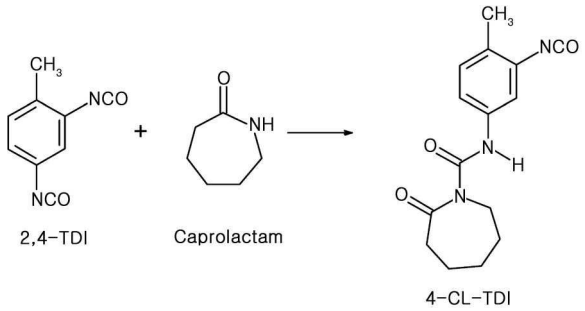
[0053] 본원 발명에 있어서, 상기 디이소시아네이트는 2개의 이소시아네이트기의 반응성이 서로 다른 것이 바람직하고, 상기 디이소시아네이트는 2,4-톨루엔디이소시아네이트(2,4-toluene diisocyanate: 2,4-TDI)가 더욱 바람직하다.

그 구체적인 이유는 디이소시아네이트의 2개의 이소시아네이트기 각각을 페녹시계 수지와 ε-카프로락탐(caprolactam)과의 효과적인 반응을 위해서이다.

[0055] 보다 상세하게 본원 발명에 따른 디이소시아네이트의 두개의 이소시아네이트기 중 하나의 이소시아네이트기와 ε-카프로락탐(caprolactam)을 반응시키는 블록 이소시아네이트 제조단계는 다음과 같다.

[0056] 먼저, 2,4-톨루엔디이소시아네이트(2,4-toluene diisocyanate: 2,4-TDI)의 4번 위치의 이소시아네이트기를 ε-카프로락탐(caprolactam)과 반응을 통하여 블록 이소시아네이트(4-CL-TDI)를 제조한다. 이러한 반응의 반응식은 하기의 반응식 1에 나타낸 바와 같다.

[0057] <반응식 1>



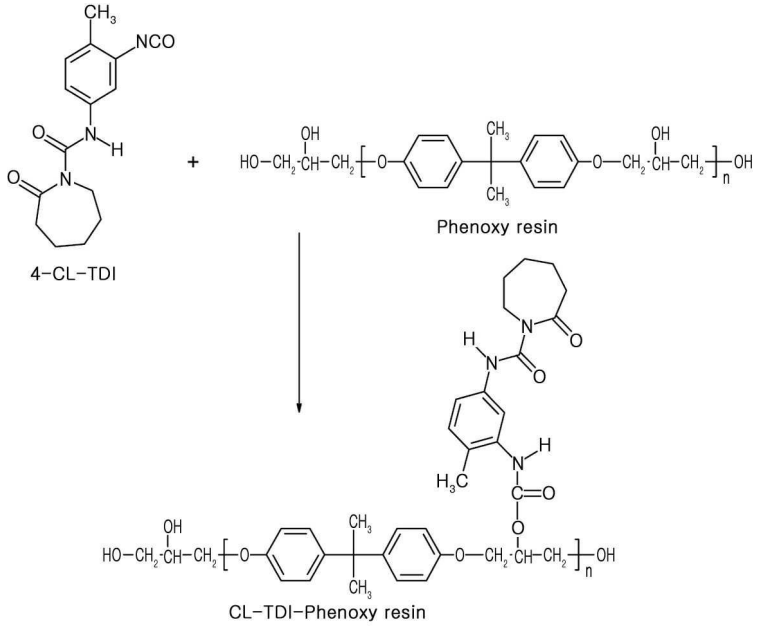
[0058]

[0059] 이때 반응의 용매로는 시클로헥사논이 바람직하다. 반응의 순서는 2,4-톨루엔디이소시아네이트(2,4-toluene diisocyanate: 2,4-TDI)이 용해된 시클로헥사논에 ε-카프로락탐(ε-caprolactam)을 방울방울(drop-wise) 첨가하는 것이 바람직하고, 반응온도는 80 ℃ 내외의 온도가 바람직하며 반응온도가 높을 때에는 2,4-톨루엔디이소시아네이트의 2개의 이소시아네이트기가 모두 ε-카프로락탐과 반응하게 되고, 반응 온도가 너무 낮을 때에는 효과적인 반응이 일어나기 어렵게 된다. 이러한 반응을 통하여 블록 이소시아네이트(4-CL-TDI)를 제조할 수 있다.

[0061] 다음으로, 상기 블록 이소시아네이트의 남아있는 다른 하나의 이소시아네이트기와 페녹시(phenoxy)계 수지의 하이드록시기를 반응시키는 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시계 수지 제조단계를 설명한다.

[0062] 상기 반응식 1에 의하여 제조된 블록 이소시아네이트(4-CL-TDI)에 남은 이소시아네이트기와 페녹시 수지의 -OH기와 반응을 통하여 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시계 수지(CL-TDI Phenoxy resin)를 제조한다. 이러한 반응의 반응식은 하기의 반응식 2에 나타낸 바와 같다.

[0063] <반응식 2>

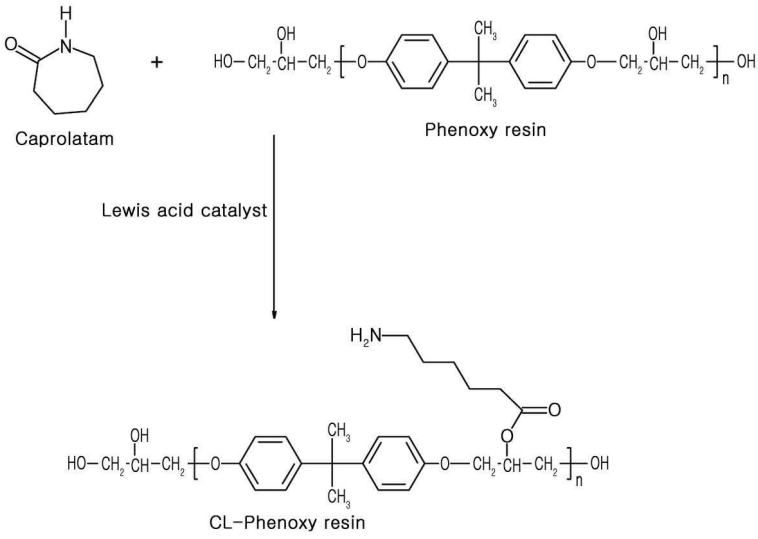


[0064]

[0066] 상기 반응식 2에서는 본원 발명에 따른 블록 이소시아네이트(4-CL-TDI)의 남아있는 다른 하나의 이소시아네이트기와 페녹시(phenoxy)계 수지의 분자 사슬의 중간에 위치한 3차 하이드록시기(tertiary hydroxy group)과의 반응을 예시로 하였으나, 블록 이소시아네이트와 페녹시 수지간의 반응시 반응물의 혼합비에 따라 페녹시(phenoxy)계 수지의 다른 1차, 2차 하이드록시와의 추가적인 반응 및 도입되는 양의 조절이 가능하며, 블록이소시아네이트기가 페녹시 수지에 많은 양이 도입될수록 이후 사이징제의 효과에 있어서 보다 효율적일 수 있다. 보다 바람직하게는 블록 이소시아네이트(4-CL-TDI)와 페녹시 수지의 반응시 사용 비율은 당량으로 블록 이소시아네이트(4-CL-TDI):페녹시 수지 = 2:1 이다.

[0068] 또한, 상기 반응식 2에 기재된 방법과 별도로 루이스 산 촉매(Lewis acid catalyst) ($Sn(Oct)_2$ $Zn(acac)_2$ $AlCl_3$ $SnCl_2$ $ZnCl_2$ 등)를 활용하여 하기의 반응식 3을 통하여 페녹시 수지의 OH기와 카프로락탐을 직접 반응시키는 것도 가능하다.

[0069] <반응식 3>



[0070]

[0072] 마지막 단계로 상기 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시계 수지와 ε-카프로락탐(ε-caprolactam)을 혼합하여 카프로락탐의 개환중합을 수행하는 단계를 통하여 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시계 수지(CL-TDI Phenoxy resin)의 카프로락탐의 개환이 일어나고 이 부분에서 추가적인 카프로락탐의 개환중합이 일어나서 최종적으로 그래프트 중합체 형태인 상기 화학식 1로 표시되는 카프로락탐(caprolactam)의 중합체로 개질된 페녹시(phenoxy)계 수지를 제조할 수 있다. 이때 추가적인 카프로락탐 단량체 이외에 음이온을 가지는 촉매가 사용될 수 있다. 이때, 카프로락탐의 음이온 개환중합(anionic ring-opening polymerization)은 촉매 및 개시제(반응식 1의 결과물이 이미 개시제로 작용할 수 있음) 조건하에서 130~170°C에서 반응하며 높은 중합도(~99%)와 빠른 속도(3~60분 이내 반응 완료)로 반응이 진행된 진행된다.

[0074] 본원 발명에 따른, 상기 화학식 1로 표시되는 카프로락탐(caprolactam)의 중합체로 개질된 페녹시(phenoxy)계 수지 또는 화학식 2로 표시되는 카프로락톤(caprolactone)의 중합체로 개질된 페녹시(phenoxy)계 수지는, 도 1에 나타낸 바와 같이 페녹시 주쇄(backbone)는 에폭시계 수지로 사이징 처리된 탄소섬유 표면과 높은 상용성(compatibility)을 나타낼 수 있고, 아민기를 포함하는 열가소성 수지와 비슷한 물질인 카프로락탐이 그라프트 중합되어 있기 때문에 상기 페녹시계 수지가 코팅된 탄소섬유와 아민기를 포함하는 열가소성 수지는 높은 계면 접착을 나타낼 수 있다.

[0076] 나아가, 본원 발명은 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 조성물이 탄소섬유 중량 대비 0.1 내지 10 중량% 코팅된 탄소섬유; 및 상기 탄소섬유가 강화재(reinforcement)로써 포함된 고분자 기재(matrix)를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료를 제공한다.

[0078] 이때, 본원 발명에 따른 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 제조공정의 일례를 도 2에 개략적으로 나타내었으며, 이하 본원 발명에 따른 탄소섬유 강화 고분자 복합재료에 대하여 상세히 설명한다.

[0080] 먼저, 본원 발명에 따른 탄소섬유 강화 고분자 복합재료에 있어서, 상기 탄소섬유는 에폭시계 수지, 페녹시계 수지, 폴리우레탄, 폴리에테르이미드, 폴리아미드, 폴리프로필렌, 질산, 말레무수산 등으로 표면처리된 탄소섬유일 수 있고, 구체적으로 실록산기를 포함하는 에폭시계 수지로 표면 사이징(sizing) 처리된 탄소섬유일 수 있다. 상기 표면 사이징 처리는 탄소섬유를 사이징제(sizing agent)로 코팅 처리하여 탄소섬유 표면과 수지를 화학적으로 결합시켜보다 안정한 물리적 계면을 만드는 것으로 알려져 있다.

[0081] 상기 탄소섬유는 다수의 단일 섬유 분산물 형태이거나 평직(plain-woven), 편성(knit), 브레이드(braid), 부직(non-woven), 수자직(satin), 주자직(warp sating) 및 능직(twill)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 섬유 집합체 형태일 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0083] 다음으로, 본원 발명에 따른 탄소섬유 강화 고분자 복합재료에 있어서, 상기 고분자 기재로 사용될 수 있는 고분자는 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리프로필렌, 폴리술폰, 폴리에테르에테르키톤, 폴리카보네이트, 폴리아릴에테르키톤, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 중합체(ABS;Acrylonitrile Butadiene Styrene) 및 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 중합체(ASA;Acrylonitrile Styrene Acrylate) 등의 열가소성 수지를 사용할 수 있고, 바람직하게는 아민(amine)기를 포함하는 열가소성 수지인 폴리아미드를 사용할 수 있다.

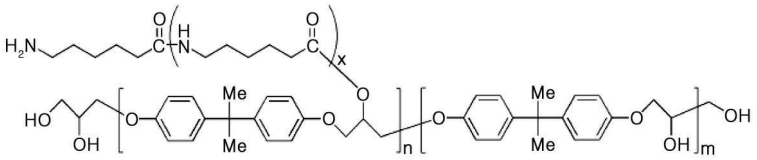
[0085] 상기 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 구체적인 일례로, 상기 탄소섬유는 평직물(plain-woven fabric) 시트(sheet) 형태이고, 상기 고분자는 시트 형태이며, 상기 고분자 복합재료는 상기 탄소섬유 평직물 일면 및 타면에 적어도 2 개 이상의 고분자 시트로 적층된 적층체;가 적어도 1 개 이상이 적층된 형태일 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0087] 더불어, 상기 적층체가 적층된 고분자 복합재료 내 탄소섬유의 체적분율은 전체 복합재료 대비 15 % 내지 70 % 일 수 있다.

[0089] 상기 고분자 복합재료는 종래 사이징 처리된 탄소섬유를 강화재로 사용하는 열가소성 고분자 기재 복합재료에 비해, 층간 전단강도(interlaminar shear stress)가 향상될 수 있다. 이는 상기 고분자 복합재료의 탄소섬유에 코팅된 페녹시계 수지가 탄소섬유 표면 사이징제 및 열가소성 수지 간 계면 접착력을 향상시키기 때문이다.

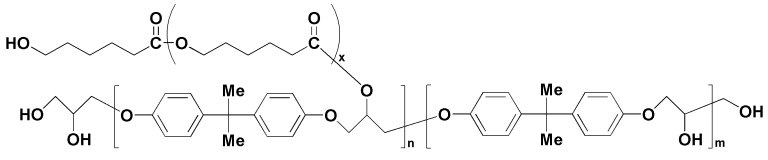
[0091] 또한, 본원 발명은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 고분자를 포함하는 용액을 탄소섬유 시트 표면상에 도포하는 단계 1; 상기 단계 1이 수행된 탄소섬유 시트의 일면 및 타면을 적어도 2 개 이상의고분자 시트로 적층하여 적층체를 제조하는 단계 2; 및 상기 단계 2에서 제조된 적층체를 적어도 2 개 이상 적층하는 단계 3을 포함하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 제조방법을 제공한다.

[0092] <화학식 1>



[0093]

[0094] <화학식 2>



[0095]

[0096] 상기 화학식 1에서, n은 1 내지 100의 정수이고, m은 1 내지 100의 정수이며, x는 1 내지 10의 정수이고,

[0097] 상기 화학식 2에서, n은 1 내지 100이고, m은 1 내지 100이며, x는 1 내지 10의 정수이다.

[0099] 이하, 본원 발명에 따른 복합재료의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다. 먼저, 본원 발명에 따른 복합재료 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 고분자를 포함하는 용액을 탄소섬유 시트 표면 상에 도포하는 단계이다.

[0101] 상기 단계 1의 도포는 딥(dip) 코팅, 스핀(spin) 코팅, 롤(roll) 코팅, 스프레이 코팅, 플로(flow) 코팅, 콤마(comma) 코팅, 닥터 블레이드(doctorblade), 디스펜싱(dispensing), 잉크젯(ink-jet), 오프셋(offset) 코팅, 그라비아(gravour) 코팅, 플렉소(flexography) 및 임프린팅(imprinting)등의 방법으로 수행될 수 있고, 바람직하게는 도 3에 도시한 바와 같이, 딥 코팅으로 수행될 수 있다.

[0102] 상기 단계 1의 용액은 사이클로헥산(cyclohexanone), 사이클로펜탄(cyclopentane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 톨루엔(toluene), 에틸벤젠(ethylbenzene), 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone), 아세톤(acetone), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate), 글리콜 에테르(glycol ether) 및 N-메틸 피롤리돈(N-methyl pyrrolidone)등의 용매를 포함할 수 있고, 사이클로헥산 및 테트라하이드로퓨란이 1 : 0.8 내지 1.2의 중량비로 혼합된 용매를 사용할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다. 이때, 상기 용매는 전체 혼합용액 대비 2 중량% 내지 10 중량%의 상기 화학식 1로 표시되는 고분자와 혼합될 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0104] 또한, 상기 복합재료의 제조방법은 상기 단계 1이 수행된 탄소섬유 시트를 80 ℃ 내지 150 ℃의 온도에서 1 시간 내지 3 시간 동안 건조하는 단계 1a를 더 포함할 수 있다.

[0106] 다음으로, 본원 발명에 따른 복합재료의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1이 수행된 탄소섬유 시트의 일면 및 타면을 적어도 2 개 이상의 고분자 시트로 적층하여 적층체를 제조하는 단계이다.

[0107] 상기 단계 2의 적층은 필름 인퓨전(film infusion), 핫 프레스(hotpress), 용매 함침 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0108] 또한, 상기 단계 2의 적층은 200 ℃ 내지 400 ℃의 온도에서 1 분 내지 5 분 동안 에이징 수행 후, 1 분 내지 5 분간 1 MPa 내지 5MPa의 압력으로 상면 및 하면을 가압하여 적층할 수 있으며 이후 상온으로 냉각시킬 수 있다.

[0110] 다음으로, 본원 발명에 따른 복합재료의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 적층체를 적어도 2 개 이상 적층하는 단계이다. 상기 단계 3의 적층은 핫 프레스(hot press) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0111] 구체적인 일례로, 상기 단계 3의 적층은 핫 프레스(hot press)를 사용하여 적층될 수 있고, 200 ℃ 내지 400 ℃의 온도에서 수행될 수 있다. 이때, 상기 적층은 1 분 내지 5 분 동안 에이징(aging) 수행 후, 1 분 내지 5 분 동안 1 MPa 내지 3 MPa의 압력으로 프레싱(pressing)을 수행하여 적층할 수 있다.

[0113] 상기 방법으로 제조된 복합재료는 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시(phenoxy)계 수지 또는 카프로락톤(caprolactone)으로 개질된 페녹시(phenoxy)계 수지가 코팅된 탄소섬유를 포함할 수 있다.

[0114] 이는 도 1에 도시한 바와 같이 페녹시 주쇄(backbone)는 에폭시계 수지로 사이징 처리된 탄소섬유 표면과 높은 상용성(compatibility)을 나타낼 수 있고, 나아가, 아민기를 포함하는 페녹시계 수지로 코팅된 탄소섬유 기반 복합재료는 아민기를 포함하는 열가소성 기재와 우수한 계면 접착력을 나타낼 수 있다. 상기 복합재료는 종래 에폭시 사이징 처리된 탄소섬유 기반 열가소성 고분자 기재 복합재료보다 층간 전단강도를 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0116] 이때, 본원 발명에 따른 고분자 복합재료의 구체적인 일례로, 상기 고분자 복합재료는 상기 적층체가 9 개 적층된 복합재료일 수 있고, 이때 상기 복합재료의 층간 전단강도는 40 MPa 내지 50 MPa 일 수 있다.

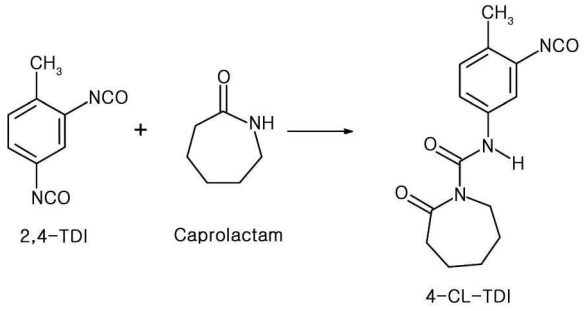
[0118] 더불어, 본원 발명에 따른 탄소섬유 강화 고분자 복합재료를 제조하는 방법의 다른 일례로, 상기 단계 1이 수행된 탄소섬유 시트를 적어도 1 개 이상 적층한 적층체를 제조하는 단계(단계 2a); 및 상기 단계 2a에서 제조된 적층체 내부 및 외부에 ε-카프로락탐, 개시제 및 촉매를 주입하여 충진시키고, ε-카프로락탐을 중합시켜 폴리아미드 기재를 형성하는 단계(단계 3a)를 포함하는 복합재료 제조방법을 제공한다. 상기 제조방법을 통해 상기 화학식 1의 조성물이 코팅된 탄소섬유; 및 상기탄소섬유가 강화재로써 포함된 폴리아미드 기재를 포함하는 복합재료를 제조할 수있다.

[0120] 이하, 본원 발명의 바람직한 구현 예를 첨부한 도면과 같이 본원이 속하는 기술 분야에서 일반적인 지식을 가진 자가 쉽게 실시할 수 있도록 본원의 구현 예 및 실시 예를 상세히 설명한다. 특히 이것에 의해 본원 발명의 기술적 사상과 그 핵심 구성 및 작용이 제한을 받지 않는다. 또한, 본원 발명의 내용은 여러 가지 다른 형태의 장비로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 제조 예 및 실시 예에 한정되지 않는다.

[0122] <제조예 1> 블록 이소시아네이트(4-CL-TDI)의 제조

[0123] 먼저, 본원 발명의 일 구현예에 따른 블록 이소시아네이트의 제조 반응의 반응식은 하기의 반응식 1에 나타낸 바와 같다.

[0124] <반응식 1>



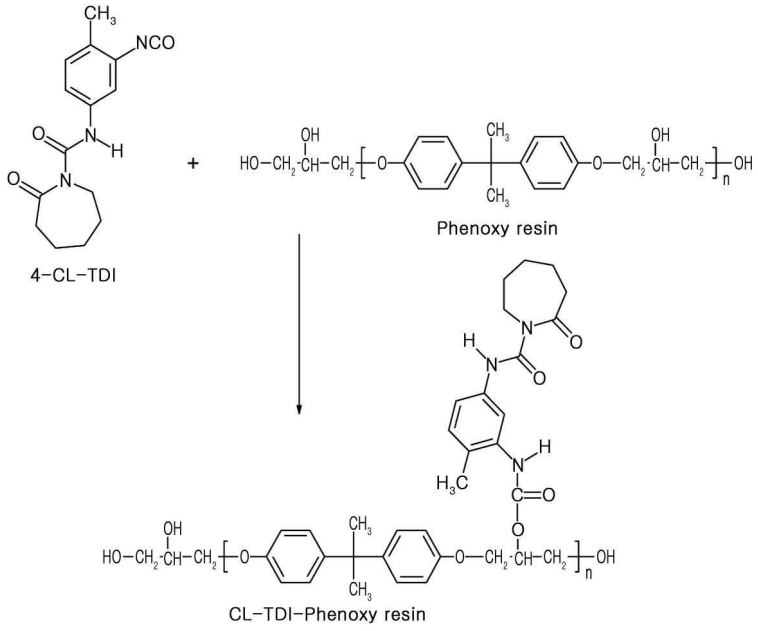
[0125]

[0126] 질소와 아르곤 분위기의 3구 플라스크에 5.13 g의 2,4-톨루엔 디이소시아네이트(2,4-TDI, Sigmaaldrich Inc.)를 투입하여 80 ℃로 가열한다. 시클로헥사논 10 g에 녹인 3.33 g의 카프로락탐 용액을 준비해서 방울방울 플라스크에 투입한다. 카프로락탐의 투입을 종료한 후 12시간 이상 반응을 진행하여 블록 이소시아네이트(4-CL-TDI) 용액을 제조하였다.

[0128] <제조예 2> 카프로락탐으로 개질된 페녹시계 수지(CL-TDI Phenoxy resin)의 제조

[0129] 다음으로, 상기 블록 이소시아네이트의 남아있는 다른 하나의 이소시아네이트기와 페녹시(phenoxy)계 수지의 하이드록시기를 반응시키는 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시계 수지 제조단계의 반응식은 하기의 반응식 2에 나타낸 바와 같다.

[0130] <반응식 2>



[0131]

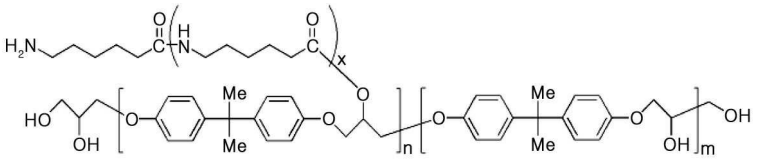
[0133] 먼저, 페녹시 수지(PKHA, InChem Corp., -OH 당량 284 mg KOH/g on solid, 5.062×10^{-3} mol/g) 2.5 g을 사이클로헥사논(cyclohexanone, SAMCHUN chemical / Shinyo Pure Chemical Co., Ltd.) 50g에 녹인 5중량%의 용액을 80 ℃로 가열한다. 여기에 2배 당량의 상기 제조예 1에서 제조된 블록 이소시아네이트(4-CL-TDI) 용액 7.27 g을 방울방울 투입한다. 1시간 후 모든 반응물을 취하여 과량의 톨루엔에 석출시키고 필터링을 통하여 수득된 화합물을 상온에서 진공 건조하여 카프로락탐으로 개질된 페녹시계 수지(CL-TDI Phenoxy resin)를 제조하였다. 제조된 카프로락탐으로 개질된 페녹시계 수지의 화학구조는 FTIR 분석을 통하여 그 구조를 확인($2930cm^{-1}$: $-CH_2$, $-CH_3$, bonded OH in carboxylic acid, $2270cm^{-1}$: -CN, -NCO, $1700cm^{-1}$: ester(-COO-), ketone(-CO-), -CHO,

-COOH, 1592cm^{-1}: -COO-, benzene ring, 1507cm^{-1}: benzene ring, 1397cm^{-1}: -COO-, -CH=CH$_2$, 1361cm^{-1}: -C-CH3,CO=, 1180cm^{-1}: ester(-COO-), phenol)하였고, 그 결과인 FTIR 흡수 스펙트럼을 도 4에 나타내었다. 생성물에서 반응물인 카프로락탐, 페녹시 수지 및 2,4-톨루엔 디이소시아네이트의 특성 피크와 추가적인 화학결합인 우레탄 결합을 확인함으로써 카프로락탐으로 개질된 페녹시계 수지(CL-TDI Phenoxy resin)가 제조되었음을 확인하였다.

[0135] <제조예 3> 계면 접착력 강화 조성물의 제조

[0136] 마지막 단계로 상기 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시계 수지와 ε-카프로락탐(ε-caprolactam)을 혼합하여 카프로락탐의 개환중합을 수행하는 단계를 통하여 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시계 수지(CL-TDI Phenoxy resin)의 카프로락탐의 개환이 일어나고 이 부분에서 추가적인 카프로락탐의 개환중합이 일어나서 최종적으로 그래프트 중합체 형태인 하기 화학식 1로 표시되는 카프로락탐(caprolactam)의 중합체로 개질된 페녹시(phenoxy)계 수지를 제조하였다.

[0137] <화학식 1>

[0138] 

[0140] 이때, 카프로락탐의 음이온 개환중합(anionic ring-opening polymerization)은 촉매 및 개시제(반응식 1의 결과물이 이미 개시제로 작용함) 조건 하에서 130~170°C에서 반응하며 높은 중합도(~99%)와 빠른 속도(3~60분이내 반응 완료)로 반응이 진행되었다. 상기 화학식 1에 나온 바와 같이 n은 1 내지 100의 정수이고, m은 1 내지 100의 정수이며, x는 1 내지 10의 정수이다. 그리고 단량체 사용량은 Phenoxy resin 대비 질량으로 4.8~47.7배 정도 사용하였다.

[0142] <실시예 1> 탄소섬유 강화 고분자 복합재료 제조

[0143] 단계 1 : 상기 제조예 3에 따라 제조되어 화학식 1로 표시되는 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 계면 접착력 강화 조성물이 전체 용액 대비 5 중량%, 사이클로헥산 및 테트라하이드로퓨란이 1 : 1의 중량비로 혼합된 용매가 전체 용액 대비 95 중량%인 용액 내로, 평직물(plain-woven fabric) 형태로 제조된 피치계 탄소섬유(섬유 다발의 수는 1000, 면적당 중량은 140 g/m^2, PF-YSH50A-140, Nippon Graphite Fiber Co.) 시트를 침지(dipping)시켜 도포하였다.

[0145] 단계 2 : 상기 단계 1이 수행된 탄소섬유 시트의 일면을 2 개의 폴리아미드 시트(LANXESS, PA6), 상기 탄소섬유 시트의 타면을 2 개의 폴리아미드 시트로 필름 인퓨전 공정을 수행하여 적층하고, 320 ℃의 온도에서 1 분간 에이징 한 후, 2 분 동안 1 MPa의 압력으로 가압하여 적층체를 제조하였다.

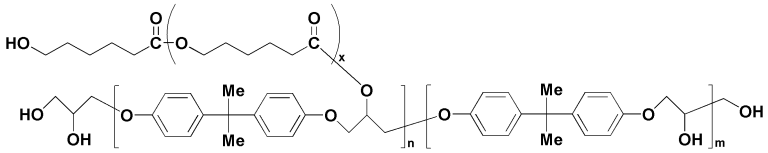
[0147] 단계 3 : 상기 단계 2에서 제조된 적층체를 9 개 적층하고, 320 ℃의 온도에서 2 분간 에이징 한 뒤, 2 분동안 1 MPa의 압력으로 가압하여 2.9 ㎜ 두께의 복합재료를 제조하였다.

[0149] 도 2에는 상기 제조공정을 도식적으로 나타내었다.

[0151] <실시예 2> 탄소섬유 강화 고분자 복합재료 제조

[0152] 단계 1 : 하기 화학식 2로 표시되는 화합물(caprolactone-modified phenoxy resin, PKCP-80, InChem CO.)이 전체 용액 대비 5 중량%, 사이클로헥산 및 테트라하이드로퓨란이 1 : 1의 중량비로 혼합된 용매가 전체 용액 대비 95 중량% 포함된 용액 내로, 평직물(plain-woven fabric) 형태로 제조된 피치계 탄소섬유(섬유 다발의 수는 1000, 면적당 중량은 140 g/m^2, PF-YSH50A-140, Nippon Graphite Fiber Co.) 시트를 침지(dipping)시켜 도포하였다.

[0153] <화학식 2>

[0154] 

[0155] 상기 화학식 2에서, n은 1 내지 100이고, m은 1 내지 100이며, x는 1 내지 10의 정수이다.

[0157] 단계 2 : 상기 단계 1이 수행된 탄소섬유 시트의 일면을 2 개의 폴리아미드 시트(LANXESS, PA6), 상기 탄소섬유 시트의 타면을 2 개의 폴리아미드 시트로 필름 인퓨전 공정을 수행하여 적층하고, 320 ℃의 온도에서 1 분간 에이징 한 뒤, 2 분동안 2 kgf의 압력으로 가압하여 적층체를 제조하였다.

[0159] 단계 3 : 상기 단계 2에서 제조된 적층체를 9 개 적층하고, 320 ℃의 온도에서 2 분간 에이징 한 뒤, 2 분동안 2 kgf의 압력으로 가압하여 2.9 mm 두께의 복합재료를 제조하였다.

[0161] <분석예 1> 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 전단시험

[0162] 본원 발명의 상기 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 계면접착력을 확인하기 위하여 전단시험(ILSS, ASTM-D2344)을 실시하였다. 시편의 규격은 시편길이는 두께의 6배(specimen length = thickness×6), 시편의 폭은 두께의 2배(specimen width=thickness×2)로 하고, 총 두께는 3.2mm로 시편을 제조하여 크로스 헤드 속도 1.0mm/min의 속도로 시험 속도를 설정하였다.

[0164] 실시예 1, 실시예 2와 비교예 1의 층간전단강도 결과를 도 5에 비교하여 나타내었다. 본원 발명의 제조예 3의 계면 접착력 강화 조성물로 표면 처리한 탄소섬유를 이용한 복합재료인 실시예 1의 ILSS 전단강도는 51.0 MPa이고, 실시예 2의 ILSS 전단강도는 46.7 MPa인 반면에 비교예 1인 표면 처리를 하지 않은 탄소섬유를 이용한 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 ILSS 전단강도는 37.3 MPa 이었다.

[0166] 이상의 결과로부터 본원 발명에 따른 계면 접착력 강화 조성물로 표면 처리한 탄소섬유는 종래의 탄소섬유를 이용한 복합재료에 비하여 ILSS 전단강도가 각각36%와 25% 이상 크게 향상됨을 알 수 있었다. 이때, ILSS(Inter-laminar shear strength) 전단강도는 섬유와 수지 사이의 계면결합력에 크게 영향을 받는 기계적 강도로 ILSS값 향상을 통해서 도 1의 개념과 같이 계면 접착력 강화 조성물이 계면결합력을 향상시켰다고 할 수 있다.

부호의 설명

[0167] 11: pristine 탄소섬유, 12: 에폭시 사이징, 13: 상용성 주쇄,

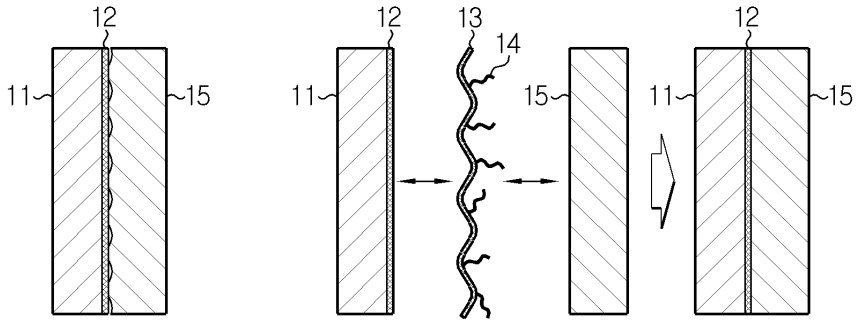
14: 상용성 곁가지, 15: PA-6, 21: 핫 프레스용 필름, 22: 폴리아미드 시트,

23: 탄소섬유 평직물 시트, 24: 몰드, 25: 적층체, 26: 복합재료,

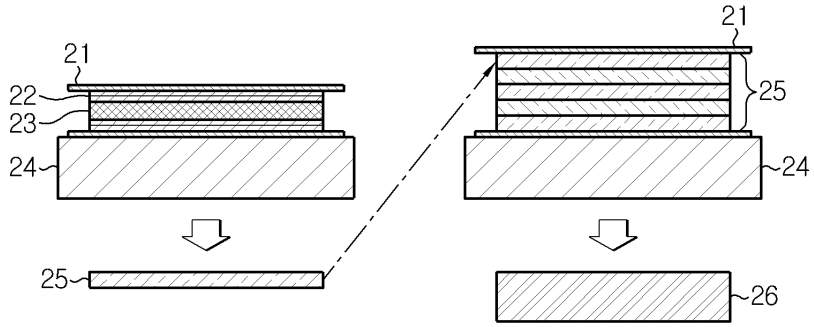
31: 탄소섬유직물, 32: 롤러, 33: 코팅용액

도면

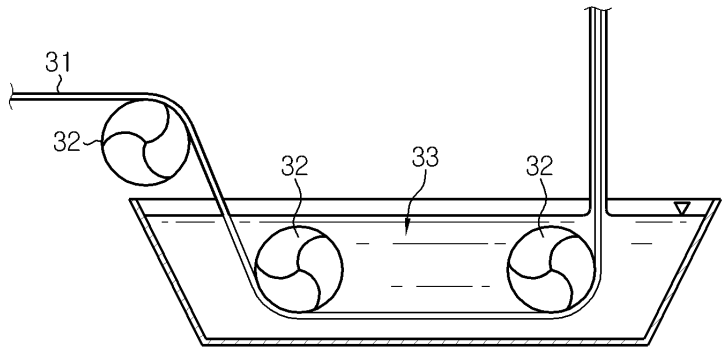
도면1



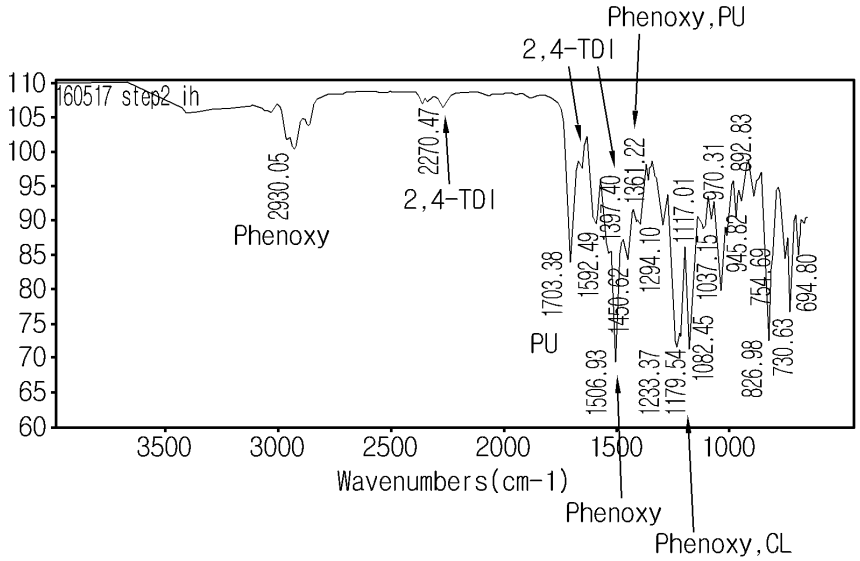
도면2



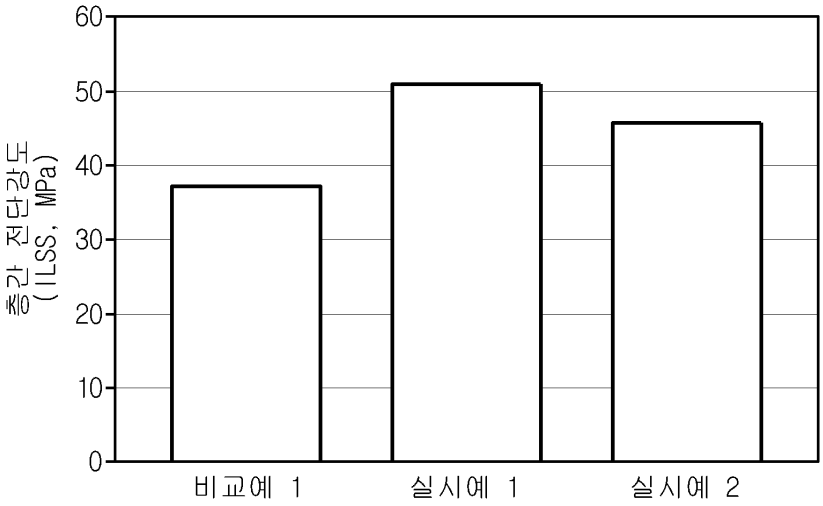
도면3



도면4


Phenoxy,PU
2,4-TDI
160517 step2 ih
2930.05
Phenoxy
2270.47
2,4-TDI
1703.38
PU
1592.49
1506.93
1450.62
1397.40
1361.22
1294.10
1233.37
1179.54
1117.01
1082.45
1037.15
970.31
945.82
892.83
826.98
754.69
730.63
694.80
Wavenumbers(cm-1)
Phenoxy
Phenoxy,CL

도면5


층간 전단강도 (ILSS, MPa)
비교예 1
실시예 1
실시예 2