(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0123372
(43) 공개일자 2017년11월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 71/12 (2006.01) *B32B 27/12* (2006.01)
B32B 37/10 (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 71/12 (2013.01)
B32B 27/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0052075
(22) 출원일자 2016년04월28일
심사청구일자 2016년04월28일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
이진우
경상남도 창원시 성산구 토월로 27번길 18, 103동 404호 (상남동, 상남꿈에그린아파트)
엄문광
경상남도 창원시 성산구 동산로 115 118동 1305호 (상남동,대동아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

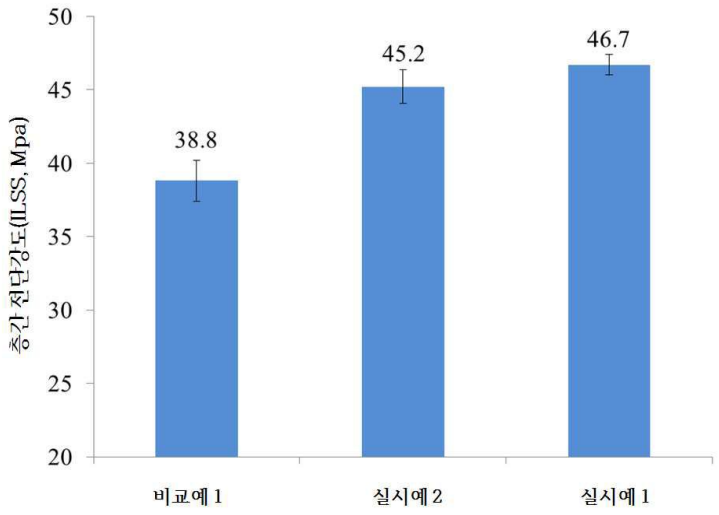
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물, 이를 적용한 복합재료 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 에스테르기를 포함하는 페녹시계 수지를 포함하는, 탄소섬유 강화 고분자 복합재료(CFRP)의 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물, 이를 적용한 복합재료 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물은 상기 조성물이 코팅된 탄소섬유가 강화재(reinforcement)로써 사용된 고분자 기지 복합재료의 층간 전단강도(interlaminar shear stress)를 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도7



(52) CPC특허분류
B32B 37/10 (2013.01)
C08J 5/042 (2013.01)
C08J 5/06 (2013.01)
C08K 5/053 (2013.01)
C08K 9/04 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)
D06M 13/148 (2013.01)

(72) 발명자
성동기
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495 212동 803호 (반림동,트리비앙아파트)
오영석
경상남도 김해시 율하2로 125 1003동 1401호 (율하동,율현마을동원로얄듀크아파트1차)
이강은
경기도 성남시 분당구 정자동 느티로51번길 8-14

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PGM7700
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술진흥원
연구사업명 지역산업 기술개발사업
연구과제명 석유잔사물을 활용한 탄소섬유 및 자동차부품 응용기술개발
기 여 율 1/1
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2011.09.01 ~ 2016.08.31

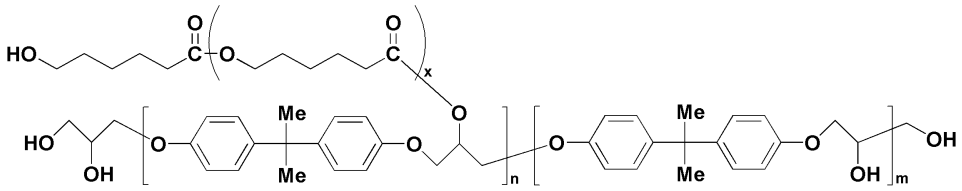
명 세 서

청구범위

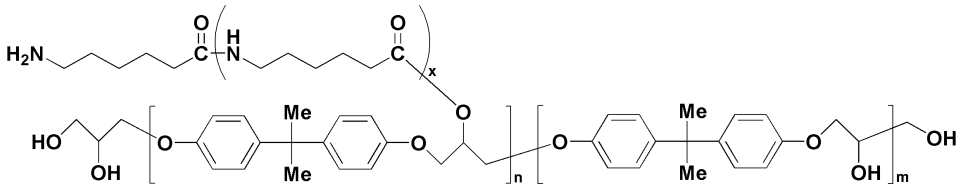
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는, 탄소섬유 강화 고분자 복합재료(CFRP)의 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물:

<화학식 1>



<화학식 4>



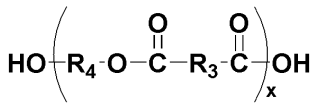
(상기 화학식 1에서, n은 1 내지 100이고, m은 1 내지 100이며, x는 1 내지 10이고,

상기 화학식 4에서, n은 1 내지 100이고, m은 1 내지 100이며, x는 1 내지 10이다).

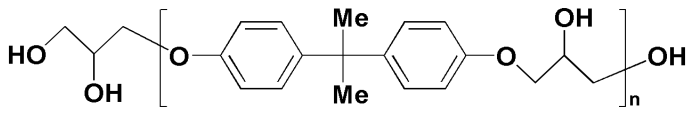
청구항 2

하기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 화학식 3으로 표시되는 화합물이 혼합된 혼합물을 포함하는, 탄소섬유 강화 고분자 복합재료(CFRP)의 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물:

<화학식 2>



<화학식 3>



(상기 화학식 2에서, R_3은 C_1 내지 C_4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, R_4는 C_1 내지 C_4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, x는 1 내지 100이고,

상기 화학식 3에서, n은 1 내지 100이다).

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 페녹시(phenoxy)계 수지에 ε-카프로락톤(caprolactone)을 중합시켜 형성되고, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 페녹시(phenoxy)계 수지에 ε-카프로락탐(caprolactam)을 중합시켜 형성되는 것을 특징으로 하는 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 조성물은 페녹시(phenoxy)계 수지 및 폴리에스테르 폴리올(polyester polyol)이 물리적으로 블렌드(blend)된 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물.

청구항 5

제1항의 조성물 또는 제2항의 조성물이 탄소섬유 대비 0.1 중량% 내지 10 중량% 코팅된 탄소섬유; 및

상기 탄소섬유가 강화재(reinforcement)로써 포함된 고분자 기지(matrix);를 포함하는 고분자 복합재료.

청구항 6

제5항에 있어서,

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

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 탄소섬유는 평직(plain-woven), 편성(knit), 브레이드(braid), 부직(non-woven), 수자직(satin), 주자직(warp sating) 및 능직 (twill)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 직물(fabric) 형태인 것을 특징으로 하는 고분자 복합재료.

청구항 8

제7항에 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 적층체;가 적어도 1 개 이상이 적층된 것을 특징으로 하는 고분자 복합재료.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 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)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 열가소성 고분자인 것을

특징으로 하는 고분자 복합재료.

청구항 10

제1항의 조성물 또는 제2항의 조성물이 포함된 용액을 탄소섬유 시트 표면 상에 도포하는 단계(단계 1);

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

상기 단계 2에서 제조된 적층체를 적어도 2 개 이상 적층하는 단계(단계 3);를 포함하는 복합재료 제조방법.

청구항 11

제10항에 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 복합재료 제조방법.

청구항 12

제10항에 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 복합재료 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 복합재료 제조방법은 상기 단계 1이 수행된 탄소섬유 시트를 80 ℃ 내지 150 ℃의 온도에서 1 시간 내지 3 시간 동안 건조하는 단계(단계 1a);를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합재료 제조방법.

청구항 14

제10항에 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 복합재료 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

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

청구항 16

제10항에 있어서,

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

청구항 17

제15항 또는 16항에 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 복합재료 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물, 이를 적용한 복합재료 및 그 제조방법에 관한 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 모재로한 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 진행되어 왔다.

[0009] 대한민국 등록특허공보 제10-1498559호에서는 폴리도파민을 이용한 탄소섬유 강화 플라스틱 복합재 및 이의 제조방법을 제공하고 있다. 상기 선행문헌은 고분자기지; 및 상기 고분자 기지 내로 구비되는 복수의 탄소섬유를 포함하고, 상기 탄소

[0010] 섬유들은 그 표면에 폴리도파민이 코팅된 것을 특징으로 한다.

[0012] 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 재료

의 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 기지의 관계에 대해 연구해왔다.

[0014] 이에, 본 발명자들은 계면 접합력이 향상된 열가소성 수지 기반 탄소섬유 복합재료에 대해 연구하던 중, 탄소섬유 및 열가소성 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 에스테르기가 포함된 페녹시계 수지 또는 아민기가 포함된 페녹시계 수지를 포함하는 조성물, 이를 적용한 복합재료 및 그 제조방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1482452호

발명의 내용

해결하려는 과제

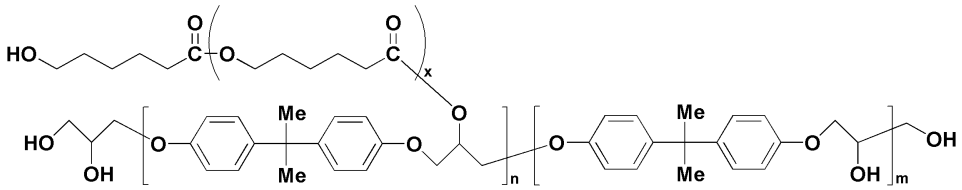
[0017] 본 발명의 목적은 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 탄소섬유 및 열가소성 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

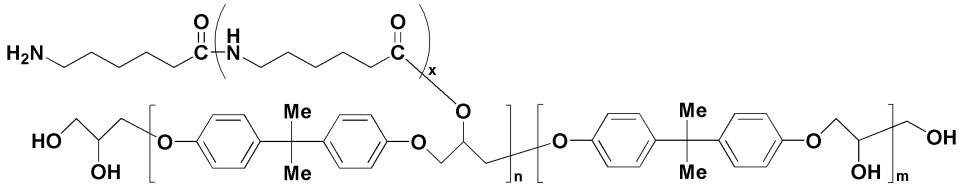
[0019] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0020] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는, 탄소섬유 강화 고분자 복합재료(CFRP)의 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물을 제공한다.

[0021] <화학식 1>

[0022] 

[0023] <화학식 4>

[0024] 

[0025] (상기 화학식 1에서, n은 1 내지 100이고, m은 1 내지 100이며, x는 1 내지 10이고,

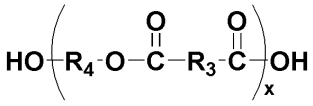
[0026] 상기 화학식 4에서, n은 1 내지 100이고, m은 1 내지 100이며, x는 1 내지 10이다.)

[0028] 또한, 본 발명은

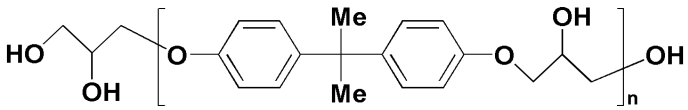
[0029] 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 화학식 3으로 표시되는 화합물이 혼합된 혼합물을 포함하는, 탄소섬유 강

화 고분자 복합재료(CFRP)의 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물을 제공한다.

[0030] <화학식 2>

[0031] 

[0032] <화학식 3>

[0033] 

[0034] (상기 화학식 2에서, R_3은 C_1 내지 C_4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, R_4는 C_1 내지 C_4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, x는 1 내지 100이고,

[0035] 상기 화학식 3에서, n은 1 내지 100이다.)

[0037] 나아가, 본 발명은

[0038] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 2와 화학식 3이 블렌드(blend)된 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 조성물이 탄소섬유 대비 0.1 중량% 내지 10 중량% 코팅된 탄소섬유;

[0039] 상기 탄소섬유가 강화재(reinforcement)로써 포함된 고분자 기지(matrix);를 포함하는 고분자 복합재료를 제공한다.

[0041] 더욱 나아가, 본 발명은

[0042] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 2와 화학식 3이 블렌드(blend)된 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 조성물이 포함된 용액을 탄소섬유 시트 표면 상에 도포하는 단계(단계 1);

[0043] 상기 단계 1이 수행된 탄소섬유 시트의 일면 및 타면을 적어도 2 개 이상의 고분자 시트로 적층하여 적층체를 제조하는 단계(단계 2);

[0044] 상기 단계 2에서 제조된 적층체를 적어도 2 개 이상 적층하는 단계(단계 3);를 포함하는 복합재료 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0046] 본 발명에 따른 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물은 상기 조성물이 코팅된 탄소섬유가 강화재(reinforcement)로써 사용된 고분자 기지 복합재료의 층간 전단강도(interlaminar shear stress)를 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은 본 발명에 따른 복합재료 제조방법의 일례를 개략적으로 나타낸 모식도이고,

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1, 실시예 2 의 단계 1에서 구비된 탄소섬유 및 비교예 2에서 구비된 탄소섬유의 온도 대비 중량 감소율을 TGA를 통해 나타낸 그래프이고,

도 3은 피치계 탄소섬유의 표면 XPS 분석 결과를 나타낸 그래프이고,

도 4는 본 발명에 따른 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물이 적용되는 일례를 나타내는 모식도이고,

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 2의 단계 1에서 제조된 탄소섬유 및 비교예 2의 탄소섬유를 주사전자현미경(SEM)을 통해 측정한 사진이고,

도 6은 본 발명에 따른 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 복합재료의 단면을 광학현미경(OM)을 통해 측정한 사진이고,

도 7은 본 발명에 따른 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 복합재료의 층간 전단강도(ILSS)를 나타낸 그래프이고,

도 8은 폴리아미드, 카프로락톤 개질된 페녹시계 수지 및 폴리아미드와 카프로락톤 개질된 페녹시계 수지가 블렌드된 수지의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 그래프이고,

도 9는 본 발명에 따른 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물이 폴리아미드와 화학 반응하는 과정의 일례를 나타낸 모식도이고,

도 10은 본 발명에 따른 복합재료 제조방법의 단계 1의 일례를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

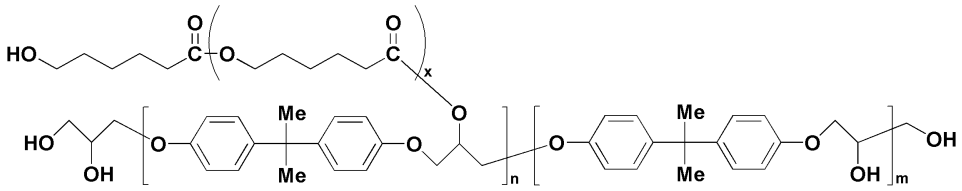
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 다음과 같이 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 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.

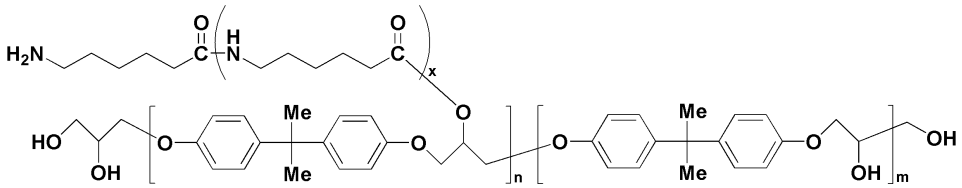
[0051] 본 발명은

[0052] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는, 탄소섬유 강화 고분자 복합재료(CFRP)의 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물을 제공한다.

[0053] <화학식 1>

[0054] 

[0055] <화학식 4>

[0056] 

[0057] (상기 화학식 1에서, n은 1 내지 100이고, m은 1 내지 100이며, x는 1 내지 10이고,

[0058] 상기 화학식 4에서, n은 1 내지 100이고, m은 1 내지 100이며, x는 1 내지 10이다.)

[0060] 이때, 도 1에 본 발명에 따른 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물의 적용 일례를 개략적으로 나타내었으며,

[0061] 이하, 본 발명에 따른 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물에 대하여 상세히 설명한다.

[0063] 먼저, 본 발명에 따른 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 페녹시(phenoxy)계 수지에 ε-카프로락톤(caprolactone)을 중합시켜 형성할 수 있고, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 페녹시(phenoxy)계 수지에 ε-카프로락탐(caprolactone)을 중합시켜 형성할 수 있다.

[0065] 또한, 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.

[0066] 상기 표면 사이징 처리는 탄소섬유를 사이징제(sizing agent)로 코팅 처리하여 탄소섬유 표면과 수지를 화학적으로 결합시켜보다 안정한 물리적 계면을 만드는 것으로 알려져 있다.

[0068] 나아가, 상기 고분자 기지로 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.

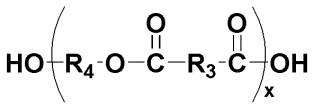
[0070] 더욱이, 상기 화학식 1로 표시되는 카프로락톤(caprolactone)으로 개질된 페녹시(phenoxy)계 수지는, 도 4에 도시한 바와 같이 페녹시 주쇄(backbone)는 에폭시계 수지로 사이징 처리된 탄소섬유 표면과 높은 상용성(compatibility)을 나타낼 수 있고, 상기 카프로락톤 내에 포함된 에스테르기가 아민기를 포함하는 열가소성 수지와 화학 반응하여 카르복시기로 개질되어, 최종적으로 탄소섬유 및 열가소성 수지 간 높은 계면 접착을 나타낼 수 있다.

[0071] 더불어, 상기 화학식 4로 표시되는 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시(phenoxy)계 수지는, 아민기를 포함하는 열가소성 수지와 비슷한 물질로 그라프트 중합되어 있기 때문에 상기 페녹시계 수지가 코팅된 탄소섬유와 아민기를 포함하는 열가소성 수지는 높은 계면 접착을 나타낼 수 있다.

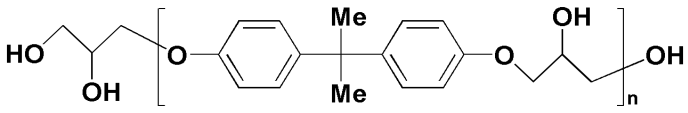
[0073] 또한, 본 발명은

[0074] 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함하는, 탄소섬유 강화 고분자 복합재료(CFRP)의 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물을 제공한다.

[0075] <화학식 2>

[0076] 

[0077] <화학식 3>

[0078] 

[0079] (상기 화학식 2에서, R_3은 C_1 내지 C_4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, R_4는 C_1 내지 C_4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, x는 1 내지 100이고,

[0080] 상기 화학식 3에서, n은 1 내지 100이다).

[0082] 이하, 본 발명에 따른 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물에 대해 상세히 설명한다.

[0084] 먼저, 본 발명에 따른 탄소섬유 및 고분자 기지 간 계면 접착력 강화용 조성물에 있이서, 상기 조성물은 페녹시(phenoxy)계 수지 및 폴리에스테르 폴리올(polyester polyol)이 물리적으로 블렌드(blend)된 고분자를 포함할 수 있다.

[0086] 또한, 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.

[0088] 나아가, 상기 고분자 기지로 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.

[0090] 더불어, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함하는 조성물은 페녹시 주쇄(backbone)와 에폭시계 수지로 사이징 처리된 탄소섬유 표면과 높은 상용성(compatibility)을 나타낼 수 있고, 상기 폴리에스테르 폴리올 내에 포함된 에스테르기가 아민기를 포함하는 열가소성 수지와 화학 반응하여 카르복시기로 개질되어, 최종적으로 탄소섬유 및 열가소성 수지 간 높은 계면 접착을 나타낼 수 있다.

[0092] 나아가, 본 발명은

[0093] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 상기 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 화합물이 블렌드(blend)된 고분자가 탄소섬유 대비 0.1 중량% 내지 10 중량% 코팅된 탄소섬유;

[0094] 상기 탄소섬유가 강화재(reinforcement)로써 포함된 고분자 기지(matrix);를 포함하는 고분자 복합재료를 제공한다.

[0096] 이때, 본 발명에 따른 고분자 복합재료의 일례를 도 1에 개략적으로 나타내었으며,

[0097] 이하, 본 발명에 따른 고분자 복합재료에 대하여 상세히 설명한다.

[0099] 먼저, 본 발명에 따른 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.

[0100] 상기 탄소섬유는 평직(plain-woven), 편성(knit), 브레이드(braid), 부직(non-woven), 수자직(satin), 주자직(warp sating) 및 능직 (twill) 등의 직물(fabric) 형태일 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0102] 다음으로, 본 발명에 따른 고분자 복합재료에 있어서, 상기 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.

[0104] 상기 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.

[0105] 더불어, 상기 적층체가 적층된 고분자 복합재료 내 탄소섬유의 체적분율은 전체 복합재료 대비 15 % 내지 70 % 일 수 있다.

[0107] 상기 고분자 복합재료는 종래 사이징 처리된 탄소섬유를 강화재로 사용하는 열가소성 고분자 기지 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.

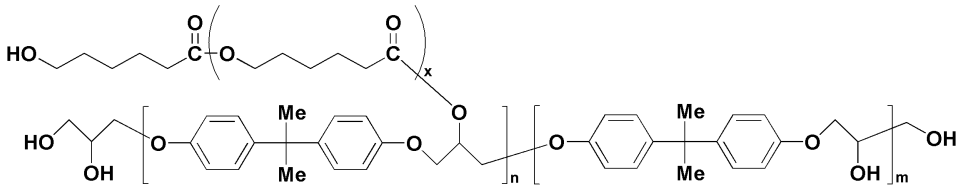
[0109] 나아가, 본 발명은

[0110] 하기 화학식 1로 표시되는 고분자 또는 하기 화학식 4로 표시되는 고분자 또는 하기 화학식 2 및 화학식 3이 블렌드(blend)된 고분자를 포함하는 용액을 탄소섬유 시트 표면 상에 도포하는 단계(단계 1);

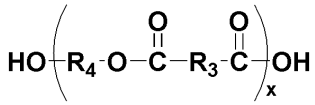
[0111] 상기 단계 1이 수행된 탄소섬유 시트의 일면 및 타면을 적어도 1 개 이상의 고분자 시트로 적층하여 적층체를 제조하는 단계(단계 2);

[0112] 상기 단계 2에서 제조된 적층체를 적어도 2 개 이상 적층하는 단계(단계 3);를 포함하는 복합재료 제조방법을 제공한다.

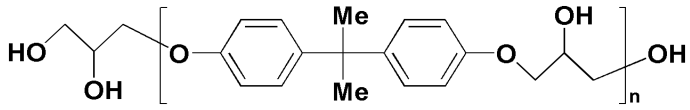
[0113] <화학식 1>

[0114] 

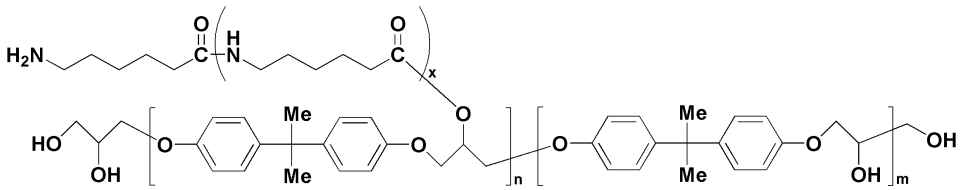
[0115] <화학식 2>

[0116] 

[0117] <화학식 3>

[0118] 

[0119] <화학식 4>

[0120] 

[0121] (상기 화학식 1에서, n은 1 내지 100의 이고, m은 1 내지 100의 이고, x는 1 내지 10이고,

[0122] 상기 화학식 2에서, R_3은 C_1 내지 C_4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, R_4는 C_1 내지 C_4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, x는 1 내지 100이고,

[0123] 상기 화학식 3에서, n은 1 내지 100이고,

[0124] 상기 화학식 4에서, n은 1 내지 100이고, m은 1 내지 100이며, x는 1 내지 10이다.)

[0126] 이때, 본 발명에 따른 복합재료 제조방법의 일례를 도 1에 개략적으로 나타내었으며,

[0127] 이하, 본 발명에 따른 복합재료 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.

[0129] 먼저, 본 발명에 따른 복합재료 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 상기 화학식 1로 표시되는 고분자 또는 상기 화학식 4로 표시되는 고분자 또는 상기 화학식 2 및 화학식 3이 블렌드(blend)된 고분자를 포함하는 용액을 탄소섬유 시트 표면 상에 도포하는 단계이다.

[0130] 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)등의 방법으로 수행될 수 있고, 바람직하게는 도 10에 도시한 바와 같이, 딥 코팅으로 수행될 수 있다.

[0131] 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.

[0132] 이때, 상기 용매는 전체 혼합용액 대비 2 중량% 내지 10 중량%의 상기 화학식 1로 표시되는 고분자와 혼합되거나, 2 중량% 내지 10 중량%의 상기 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 화합물이 블렌드된 고분자와 혼합될 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0134] 또한, 상기 복합재료 제조방법은 상기 단계 1이 수행된 탄소섬유 시트를 80 ℃ 내지 150 ℃의 온도에서 1 시간 내지 3 시간 동안 건조하는 단계(단계 1a);를 포함할 수 있다.

[0136] 다음으로, 본 발명에 따른 복합재료 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1이 수행된 탄소섬유 시트의 일면 및 타면을 적어도 2 개 이상의 고분자 시트로 적층하여 적층체를 제조하는 단계이다.

[0137] 상기 단계 2의 적층은 필름 인퓨전(film infusion), 핫 프레스(hot press), 용매 함침 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0138] 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.

[0140] 다음으로, 본 발명에 따른 복합재료 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 적층체를 적어도 2 개 이상 적층하는 단계이다.

[0141] 상기 단계 3의 적층은 핫 프레스(hot press) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0142] 구체적인 일례로, 상기 단계 3의 적층은 핫 프레스(hot press)를 사용하여 적층될 수 있고, 200 ℃ 내지 400 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0143] 이때, 상기 적층은 1 분 내지 5 분 동안 에이징(aging) 수행 후, 1 분 내지 5 분 동안 1 MPa 내지 3 MPa의 압력

으로 프레싱(pressing)을 수행하여 적층할 수 있다.

[0145] 상기 방법으로 제조된 복합재료는 카프로락톤(caprolactone) 또는 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시(phenoxy)계 수지가 코팅된 탄소섬유를 포함할 수 있거나, 폴리에스테르 폴리올 및 페녹시(phenoxy)계 수지가 블렌드된 수지를 포함할 수 있다.

[0146] 이는 도 4에 도시한 바와 같이 페녹시 주쇄(backbone)는 에폭시계 수지로 사이징 처리된 탄소섬유 표면과 높은 상용성(compatibility)을 나타낼 수 있고, 상기 수지 내에 포함된 에스테르기가 아민기를 포함하는 열가소성 수지와 화학 반응하여 카르복시기로 개질되어, 최종적으로 탄소섬유 및 열가소성 수지 간 높은 계면 접착을 나타낼 수 있다. 나아가, 아민기를 포함하는 페녹시계 수지로 코팅된 탄소섬유 기반 복합재료는 아민기를 포함하는 열가소성 기지와 우수한 계면 접착력을 나타낼 수 있다. 상기 복합재료는 종래 에폭시 사이징 처리된 탄소섬유 기반 열가소성 고분자 기지 복합재료보다 층간 전단강도를 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0148] 이때, 본 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.

[0150] 더불어, 본 발명은

[0151] 복합재료를 제조하는 방법의 다른 일례로,

[0152] 상기 단계 1이 수행된 탄소섬유 시트를 적어도 1 개 이상 적층한 적층체를 제조하는 단계(단계 2a); 및

[0153] 상기 단계 2a에서 제조된 적층체 내부 및 외부에 ε-카프로락탐, 개시제 및 촉매를 주입하여 충진시키고, ε-카프로락탐을 중합시켜 폴리아미드 기지를 형성하는 단계(단계 3a);를 포함하는 복합재료 제조방법을 제공한다.

[0154] 상기 제조방법을 통해 상기의 조성물이 코팅된 탄소섬유; 및 상기 탄소섬유가 강화재로써 포함된 폴리아미드 기지;를 포함하는 복합재료를 제조할 수 있다.

[0156] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0157] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 발명의 범위가 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0159] **<탄소섬유 표면 성분 분석>**

[0160] 피치계 탄소섬유(XN-50, Nippon Graphite Fiber Co.)의 표면을 분석하기 위하여, 세타 프로브 AR-XPS 시스템이 채택된 XPS(VG ESCALAB MKII spectrometer)장치를 사용하고, Mg Kα(hv=1486.6 ev)소스, 150 W의 전력으로 분석을 수행하였고, 이를 도 3에 나타내었다.

[0162] 도 3에 나타낸 바와 같이, C 1s, O 1s, Si 1s 및 Si 2p 피크가 탄소섬유 스캔 스펙트럼에 나타났다. C 1s는 sp2 및 sp3 혼성 탄소(C-C, C=C) 및 C-O로 인해 두 개의 피크가 나타나며(284.8eV, 286.2 eV) 혼성 탄소는 흑연화 피치 기반인 것이 명확하고, C-O는 에폭시기와 반응한 것임을 확인하였다.

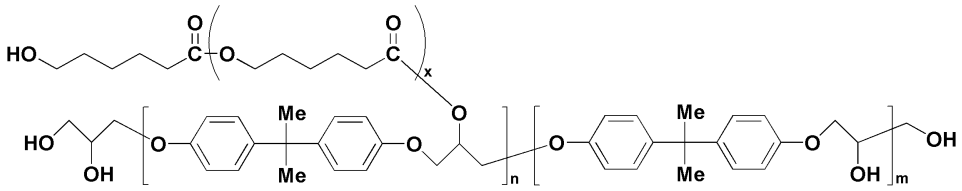
[0163] 또한, O 1s의 한 개의 피크(532.5 eV)는 O-Si와 연관되어 있다. 나아가, Si 2p의 두 개의 피크(101.2eV, 102.2 eV)는 메틸 실록산기(SiO_2Me_2 또는 SiO_3Me)로부터 발생한 것임을 확인하였다.

[0164] 상기 XPS 분석을 토대로, 상기 탄소섬유의 표면은 실록산 및 에폭시 기를 함유하는 작용기로 개질된 것임을 확인하였다.

[0166] **<실시예 1> 고분자 복합재료 제조 1**

[0167] 단계 1 : 하기 화학식 1로 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.

[0168] <화학식 1>

[0169] 

[0170] (상기 화학식 1에서, n은 1 내지 100이고, m은 1 내지 100이며, x는 1 내지 10이다)

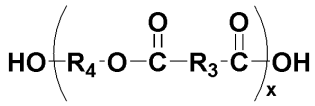
[0172] 단계 2 : 상기 단계 1이 수행된 탄소섬유 시트의 일면을 2 개의 폴리아미드 시트(LANXESS, PA6), 상기 탄소섬유 시트의 타면을 2 개의 폴리아미드 시트로 필름 인퓨전 공정을 수행하여 적층하고, 320 ℃의 온도에서 1 분간 에이징 한 뒤, 2 분동안 2 kgf의 압력으로 가압하여 적층체를 제조하였다.

[0174] 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 ㎜ 두께의 복합재료를 제조하였다.

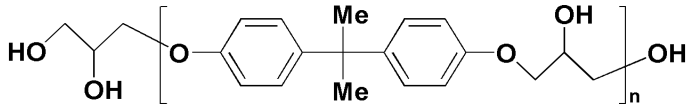
[0176] **<실시예 2> 고분자 복합재료 제조 2**

[0177] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 대신, 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 화합물(phenoxy resin blended with polyester type polyol, PKHM-301, InChem CO.)을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 복합재료를 제조하였다.

[0178] <화학식 2>

[0179] 

[0180] <화학식 3>

[0181] 

[0182] (상기 화학식 2에서, R_3은 C_1 내지 C_4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, R_4는 C_1 내지 C_4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, x는 1 내지 100이고,

[0183] 상기 화학식 3에서, n은 1 내지 100이다.)

[0185] **<비교예 1> 고분자 복합재료 제조 3**

[0186] 상기 실시예 1의 단계 1에서 탄소섬유가 침지되어 도포되는 과정을 생략한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 복합재료를 제조하였다.

[0188] **<비교예 2> 탄소섬유 1**

[0189] 표면처리된 피치계 탄소섬유(XN-50, Nippon Graphite Fiber Co.)를 구비하였다. 상기 탄소섬유의 밀도는 2.12 g/cm^2, 강도는 3.9 GPa, 강성은 520 GPa이다.

[0191] **<비교예 3> 탄소섬유 2**

[0192] 표면처리 되지 않은 피치계 탄소섬유를 구비하였다.

[0194] **<비교예 4> 폴리아미드**

[0195] 25 ㎛ 두께의 폴리아미드(JK Materials, BOPA) 필름을 구비하였다.

[0197] **<비교예 5> 폴리아미드 및 페녹시계 수지가 혼합된 펠릿**

[0198] 폴리아미드 펠릿과 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 95 : 5 의 중량비로 혼합된 혼합물을 260 ℃에서 트윈 스크류 압출기(twin screw extruder) 다이를 통해 3 mm 의 길이의 펠릿 형태로 제조하였다.

[0200] **<비교예 6> 폴리아미드 펠릿**

[0201] 39,000 g/mol의 평균 분자량을 갖는 폴리아미드 펠릿(GS Caltex Co.)을 구비하였다.

[0203] **<비교예 7> 페녹시계 수지 펠릿**

[0204] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 펠릿을 구비하였다.

[0206] **<실험예 1> 탄소섬유 및 폴리아미드의 표면에너지 분석**

[0207] 비교예 2 및 비교예 3의 탄소섬유의 표면에너지를 분석하기 위하여, Wilhelmy 방법의 동적 접촉각 측정 시스템(KRUSS K100SF-MK2)을 통해 분석을 수행하였으며, 이를 표 1에 나타내었다. 또한, 비교예 4의 폴리아미드의 표면에너지를 분석하기 위하여, 정적 접촉각 측정을 통해 표면에너지를 측정하였으며, 이를 표 1에 나타내었다. 이때, 총 8회의 측정을 통해 평균 표면에너지를 측정하였다.

[0208] 또한, 비교예 2 및 비교예 3의 각각 5 개의 탄소섬유를 5 mm 의 길이로 자른 세트를 구비하고, 금속 홀더에 평행하게 1 mm의 간격으로 수직으로 부착되었다. 또한, 상기 탄소섬유 세트를 레퍼런스 액체에 침지하고 침지 속도는 0.005 mm/s로 하였으며, 접촉각은 하기 수학식 1로 구하였다.

[0209] <수학식 1>

[0210] $$\cos\theta_A = \frac{F}{L \times \gamma_\ell}$$

[0211] (상기 수학식 1에서,

[0212] γ_ℓ은 레퍼런스 액체의 표면장력이고, F는 탄소섬유 세트에 가한 힘, L은 탄소섬유 세트의 총 젖은 길이이다.)

[0213] 상기 L은 5 개의 탄소섬유 평균 직경의 SEM 이미지로부터 계산되었다. 또한, 탄소섬유 표면에너지의 극성 부분(γ_s^P) 및 분산 부분(γ_s^D)은 하기 수학식 2인 Owens-Wendt 방정식으로부터 계산되었다. 나아가, 레퍼런스 액체로 디요오드메탄 및 증류수가 사용되었다.

[0214] <수학식 2>

[0215] $$(1+\cos\theta_A)\gamma_\ell = 2\sqrt{\gamma_S^D\gamma_\ell^D} + 2\sqrt{\gamma_S^P\gamma_\ell^P}$$

[0216] (상기 수학식 2에서,

[0217] γ_ℓ^P는 액체 표면에너지의 극성 부분이고, γ_ℓ^D는 액체 표면에너지의 분산 부분이다.)

[0219] 표 1에 도시한 바와 같이, 측정된 표면 자유에너지는 탄소섬유인 비교예 2가 47.7 mJ/m^{2}로 나타났고, 이는 표면처리 되지 않은 피치계 탄소섬유인 비교예 3의 표면 자유에너지인 29.0 mJ/m^2 보다 향상된 수치를 갖는 것을 확인하였으며, 이는 상기 언급한 표면 사이징(sizing) 처리로 인한 것임을 확인하였다. 또한, 폴리아미드의 표면 자유에너지는 30.8 mJ/m^2 내지 43.9 mJ/m^{2}로 나타나, 비교예 2의 탄소섬유보다 표면에너지 차이가 크게 나타나는 것을 확인하였으며, 이는 표면처리된 탄소섬유 및 폴리아미드 간 낮은 상용성(compatibility)으로 인해 이를 적용한 복합재료는 낮은 구조적 성능을 야기할 것으로 예측되었다.

표 1

[0221]

	극성 성분 (mJ/m^2)	분산 성분 (mJ/m^2)	총 표면에너지 (mJ/m^2)
비교예 3	1.0	28.0	29.0
비교예 2	5.5	42.2	47.7
비교예 4	-	-	30.8 내지 43.9

[0223] **<실험예 2> 페녹시계 수지로 코팅된 탄소섬유의 TGA(Thermogravimetric Analysis) 및 SEM(Scanning Electron Microscope) 분석**

[0224] 본 발명에 따른 복합재료의 탄소섬유 표면 분석을 수행하기 위하여, 실시예 1 및 실시예 2의 단계 1에서 구비된 탄소섬유, 비교예 2의 탄소섬유를 대기의 상온에서 10 ℃의 승온속도로 1000 ℃까지 측정하였으며, 이를 도 2에 나타내었다. 또한, 실시예 1 및 실시예 2의 단계 1에서 구비된 탄소섬유, 비교예 2의 탄소섬유를 SEM(JEOL JSM-5800)을 통해 표면을 측정하였으며, 이를 도 5에 나타내었다.

[0226] 도 2에 나타낸 바와 같이, 비교예 2에서 구비된 탄소섬유는 280 ℃에서 급격한 무게 감소가 관찰되었으며, 이는 탄소섬유 표면처리에 사용된 사이징제(sizing agent)가 감소한 것임을 확인하였다. 이후, 600 ℃에서 탄소섬유 전체 대비 1.4 중량%의 사이징제가 모두 제거된 것을 확인하였고, 700 ℃에서는 피치계 탄소섬유 자체가 감소하기 시작한 것을 확인하였다. 이로써 탄소섬유에 표면처리된 사이징제는 전체 탄소섬유 대비 1.4 중량%인 것으로 나타났으며, 이 값은 PAN 프리커서로부터 제조된 일반적 탄소섬유에 비해 상대적으로 높은 값임을 확인하였다. 상기 탄소섬유를 사이징제로 표면처리하는 이유는 상대적으로 낮은 탄소섬유의 표면에너지를 향상시켜 방적(spinning) 및 직조(weaving) 능력을 향상시키기 위한 것으로 유추하였다.

[0227] 또한, 도 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 1에서 구비된 페녹시계 수지로 코팅된 탄소섬유는 약 400 ℃에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 코팅이 제거되기 시작하여, 탄소섬유 전체 대비 5.8 중량%의 코팅 수지가 모두 제거된 것을 확인하였고, 실시예 2에서 구비된 페녹시계 수지로 코팅된 탄소섬유는 약 400 ℃에서 코팅 수지가 제거되기 시작하여, 탄소섬유 전체 대비 8.4 중량%의 코팅 수지가 모두 제거된 것을 확인하였다. 이로써 탄소섬유에 표면처리된 사이징제를 제외한 페녹시계 코팅 수지는 실시예 1이 전체 탄소섬유 대비 4.4 중량%인 것으로 나타났으며, 실시예 2는 전체 탄소섬유 대비 7.0 중량%인 것으로 확인되었다.

[0228] 이렇게 코팅된 페녹시계 수지의 중량 차이가 발생하는 이유는 상기 단계 1의 도포과정에서 각 화합물의 질량 차이로 인한 실시예 1 및 실시예 2 단계 1의 용액 점도 차이가 발생하고, 실시예 1의 용액 점도가 실시예 2보다 낮기 때문인 것으로 확인되었다.

[0229] 나아가, 탄소섬유 밀도, 직경 및 각 수지 페녹시계 분율을 고려하여, 실시예 1의 코팅층의 두께는 160 nm, 실시예 2의 코팅층의 두께는 260 nm인 것을 확인하였다. 상기 실시예 1 및 실시예 2의 페녹시계 수지 코팅층은 충분히 얇으며, 코팅 두께에 따른 복합재료의 물성 차이는 미미하므로 이를 변화시키는 것은 큰 효과를 기대하기 어려운 것으로 유추하였다.

[0231] 더욱이, 도 5에 도시한 바와 같이, 비교예 2의 탄소섬유는 표면이 부드럽고 깨끗한 것을 확인하였고, 직경은 7.5 ㎛인 것으로 확인하였다.

[0232] 도 5에 도시한 실시예 1의 탄소섬유 및 실시예 2의 탄소섬유 모두 표면은 부드럽고, 간혹 탄소섬유 및 탄소섬유 사이에 소량의 페녹시계 코팅 수지가 충진된 모습을 확인할 수 있었으나, 그 이외의 어느 응집된 페녹시계 코팅 수지 및 코팅되지 않은 부분은 발견되지 않았다. 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 화합물의 페녹시계 코팅 수지는 탄소섬유에 전체적으로 골고루 코팅된 것을 확인하였다.

[0234] **<실험예 3> 복합재료의 단면 분석**

[0235] 본 발명에 따른 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 복합재료의 단면을 광학현미경(OM, Nikon LV100POL)을 통해 그 단면을 측정하였으며, 이를 도 6에 나타내었다.

[0237] 도 6에 나타낸 바와 같이, 코팅 수지가 미 코팅된 비교예 1, 코팅 수지가 코팅된 실시예 1 및 실시예 2의 복합재료 단면은 채워지지 않은 영역 및 기공은 거의 나타나지 않는 것을 확인하였다. 이는 높은 용융점성을 갖는 폴리아미드 수지가 섬유 다발 안으로 고르게 함침된 것으로 인한 결과임을 확인하였고, 탄소섬유에 코팅된 수지에 상관 없이, 폴리아미드의 함침은 용이하게 수행된 것을 확인하였다.

[0239] **<실험예 4> 복합재료의 층간 전단강도(interlaminar shear stress) 분석**

[0240] 본 발명에 따른 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 복합재료의 층간 전단강도를 ASTM standard 2344를 통해 7회 측정하였으며, 이를 도 7에 나타내었다.

[0242] 도 7에 나타낸 바와 같이, 페녹시계 수지가 코팅되지 않은 비교예 1의 복합재료는 층간 전단강도가 38.8 MPa로 나타났고, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 코팅된 탄소섬유를 포함하는 실시예 1은 46.7 MPa, 상기 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 화합물이 코팅된 탄소섬유를 포함하는 실시예 2는 45.2MPa로 나타나, 페녹시계 수지가 미 코팅된 탄소섬유 복합재료 대비 각각 20.3 % 및 15 %의 층간 전단강도 향상을 나타낸 것을 확인하였다.

[0244] **<실험예 5> 복합재료의 FT-IR 분석**

[0245] 본 발명에 따른 복합재료 내부 계면의 반응을 분석하기 위하여, 비교예 5 내지 비교예 7에서 구비된 펠릿의 화학 구조를 감쇠 전반사 장치(Attenuated Total Reflection)를 포함하는 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Nicolet iS10 Thermo Scientific)을 통해 분석하였으며, 이를 도 8에 나타내었다. 이때, 분석 수행 전 상기 모든 펠릿을 24 시간 동안 100 ℃에서 건조하였으며, ATR의 징크 셀레나이드(zinc selenide) 결정상에 마운트되었다.

[0247] 도 8에 도시한 바와 같이, 비교예 6의 스펙트럼은 2차 아미드기 피크(N-H 뻗침, 3294 cm^{-1})(C=O 뻗침, 1639 cm^{-1})(C-N 뻗침, 1540 cm^{-1})가 관찰되었다. 1차 아민의 N-H 뻗침 및 C=O 뻗침 영역은 2차 아미드기의 그것과 상당히

오버랩되며, 자유 아민의 특징적인 피크는 찾기 어려운 것으로 나타났다.

[0248] 또한, 비교예 7의 스펙트럼은 일반적인 페녹시 수지와 비슷하였으나, C=O 뻗침(1730 cm^{-1}), C-O 뻗침(1232 cm^{-1})의 피크가 나타났다. 이는 비교예 7의 페녹시 수지에 포함되어 있는 카프로락톤의 에스테르기로 인한 것으로 확인되었다.

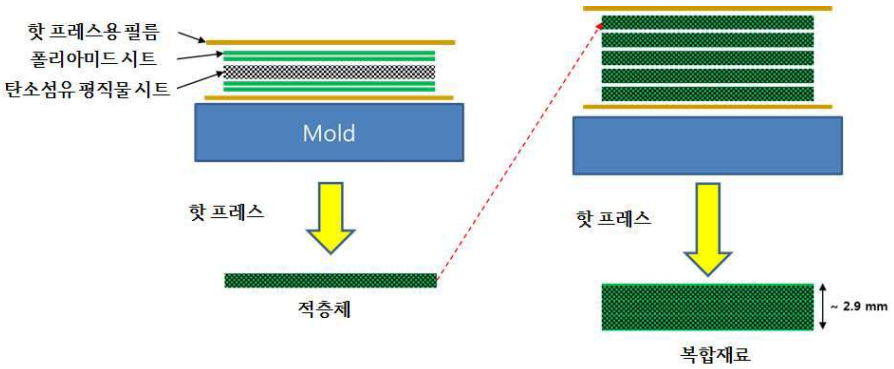
[0249] 나아가, 페녹시 수지 및 폴리아미드가 블렌드된 비교예 5의 스펙트럼은 폴리아미드인 비교예 6과 비슷하게 나타났으며, 이는 비교예 5의 대부분이 폴리아미드로 이루어졌기 때문이다. 특히, 비교예 5에서는 새로운 피크(929 cm^{-1}, 959cm^{-1})가 생성되었는데, 이는 비교예 5에서 생성된 카르복시기의 수산화기 굽힘으로 인한 것임을 확인하였다. 즉, 페녹시 수지에 생성된 카르복시기는 폴리아미드와 화학 반응을 하며, 이것이 본 발명에 따른 복합재료의 층간 전단강도가 향상되는 이유임을 확인하였다.

[0251] 이로써 상기 실시예 1 및 실시예 2는 페녹시계 수지가 코팅된 탄소섬유 강화재가 폴리아미드 기지 내로 용이하게 함침된 것을 확인하였으며, 에스테르기로 개질된 페녹시 수지는 탄소섬유의 사이징제 및 폴리아미드 간 계면 접합력을 향상시켜, 종래 단순 사이징 처리된 탄소섬유를 포함하는 열가소성 고분자 기지 복합재료에 비해 15 % 내지 25%의 층간 전단강도가 향상된 것을 확인하였다.

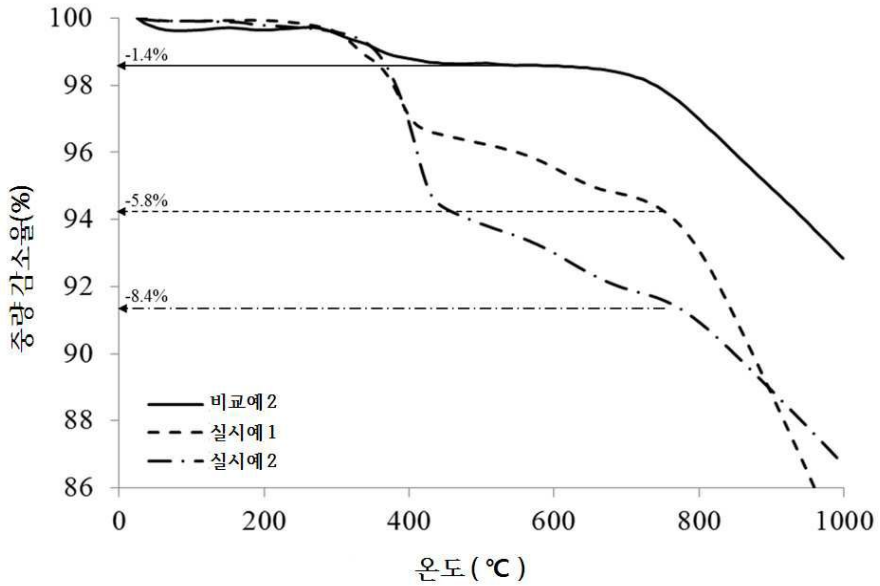
[0253] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

도면

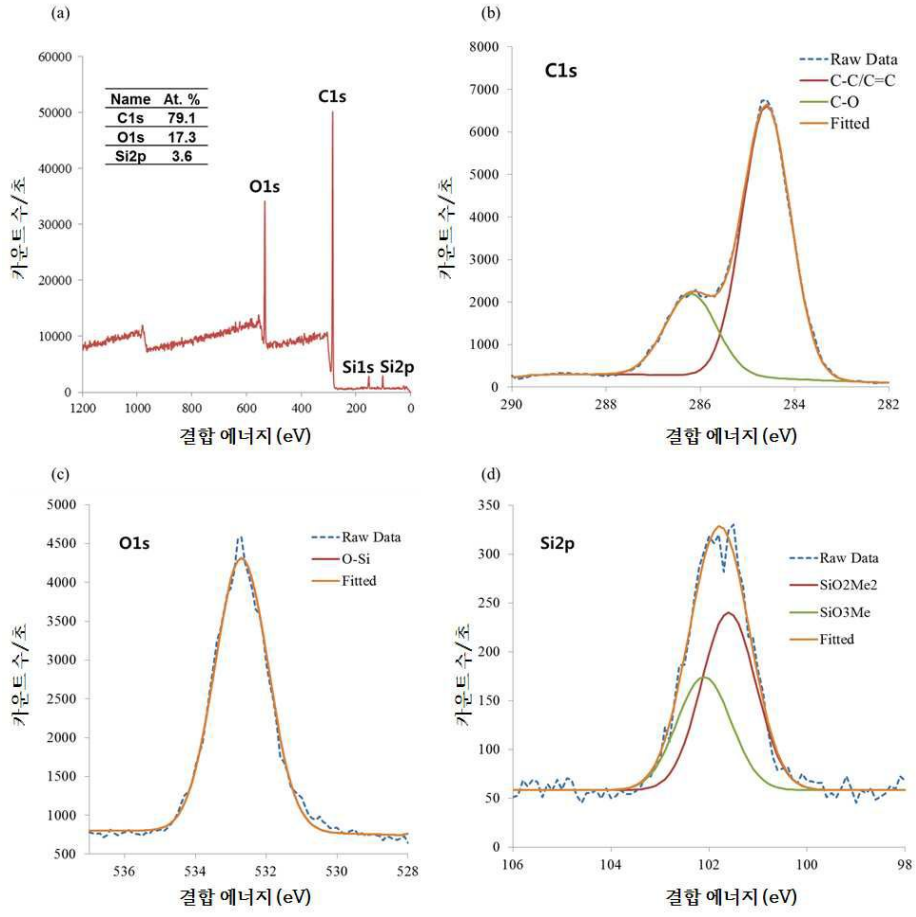
도면1



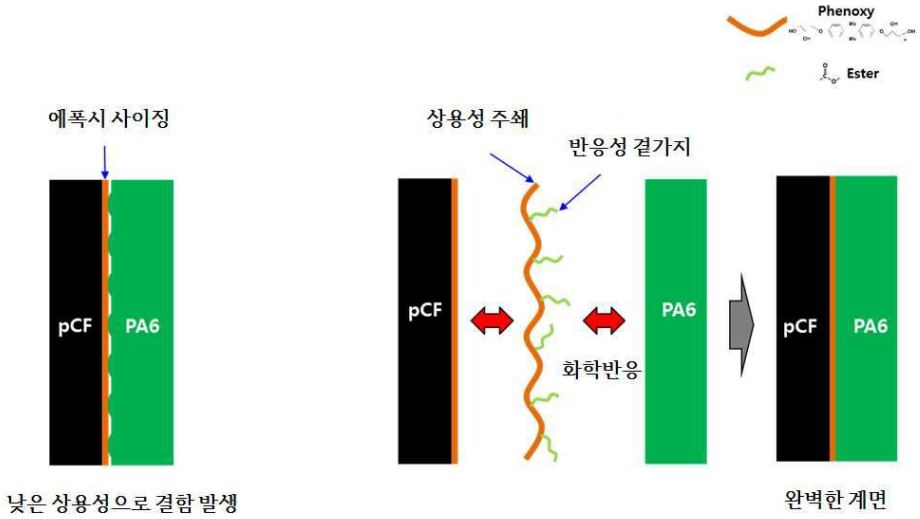
도면2


100
98
96
94
92
90
88
86
-1.4%
-5.8%
-8.4%
중량 감소율(%)
비교예 2
실시예 1
실시예 2
0
200
400
600
800
1000
온도 (℃)

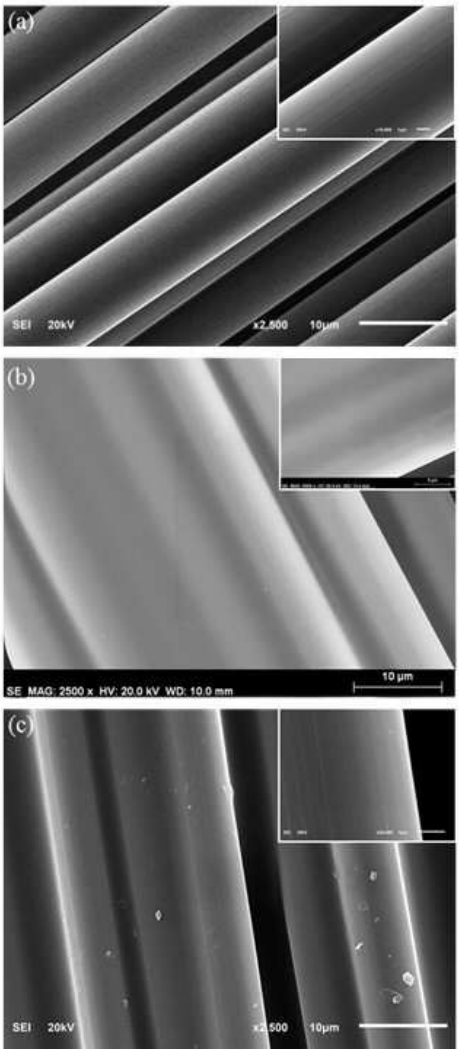
도면3


(a)
Name At. %
C1s 79.1
O1s 17.3
Si2p 3.6
C1s
O1s
Si1s Si2p
카운트 수/초
결합 에너지 (eV)
(b)
C1s
Raw Data
C-C/C=C
C-O
Fitted
카운트 수/초
결합 에너지 (eV)
(c)
O1s
Raw Data
O-Si
Fitted
카운트 수/초
결합 에너지 (eV)
(d)
Si2p
Raw Data
SiO2Me2
SiO3Me
Fitted
카운트 수/초
결합 에너지 (eV)

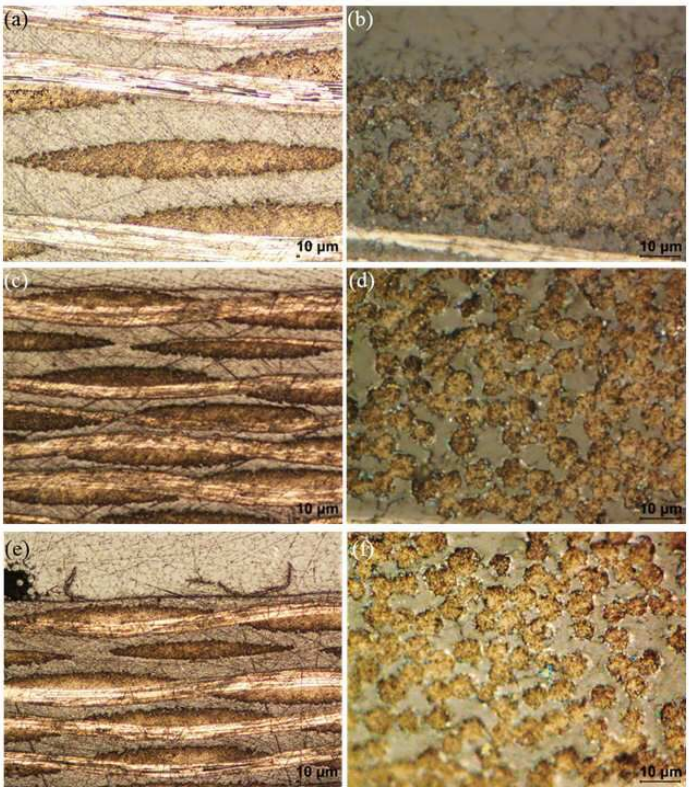
도면4


Phenoxy
Ester
에폭시 사이징
상용성 주쇄
반응성 곁가지
pCF
PA6
pCF
PA6
화학반응
PA6
pCF
PA6
낮은 상용성으로 결함 발생
완벽한 계면

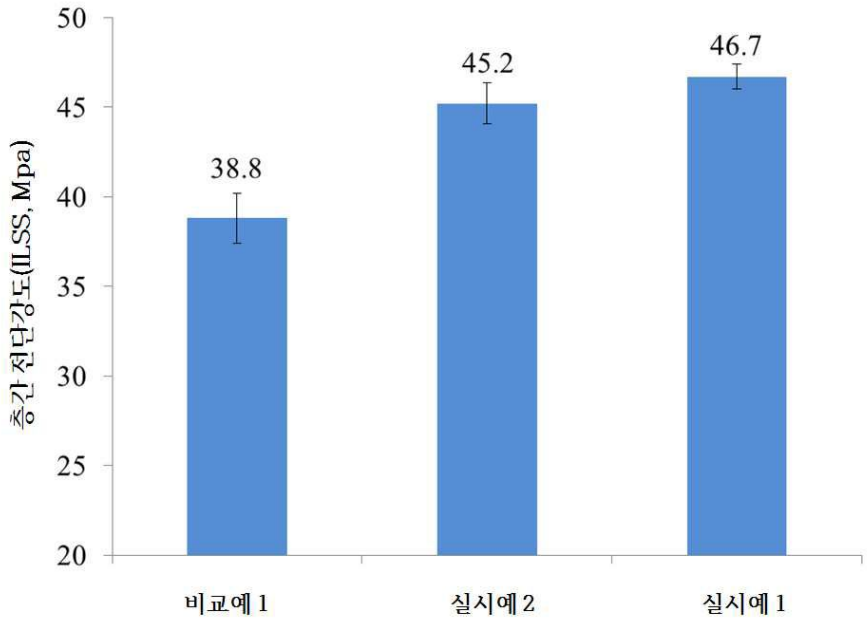
도면5


(a)
비교예 2
(b)
실시예 2
(c)
실시예 1

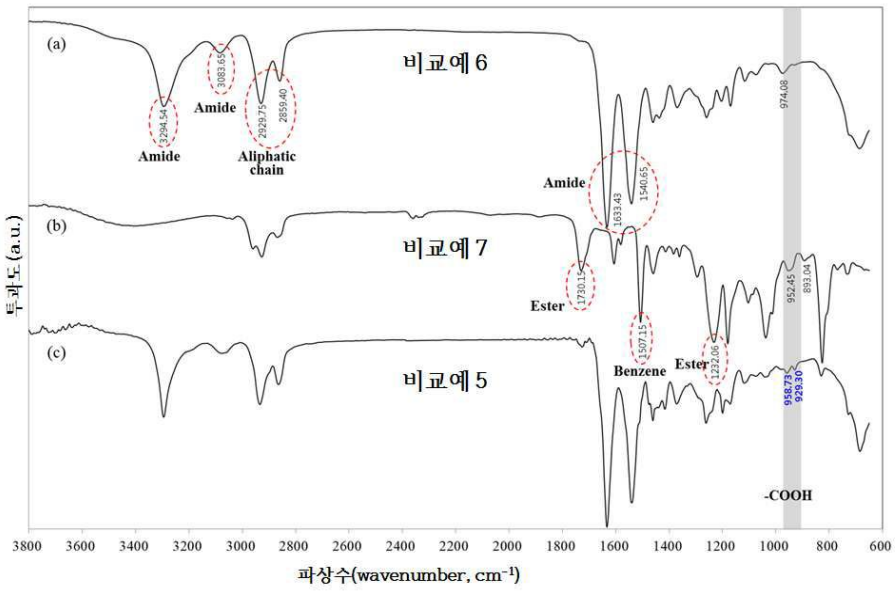
도면6


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
10 μm
비교예 1
실시예 2
실시예 1

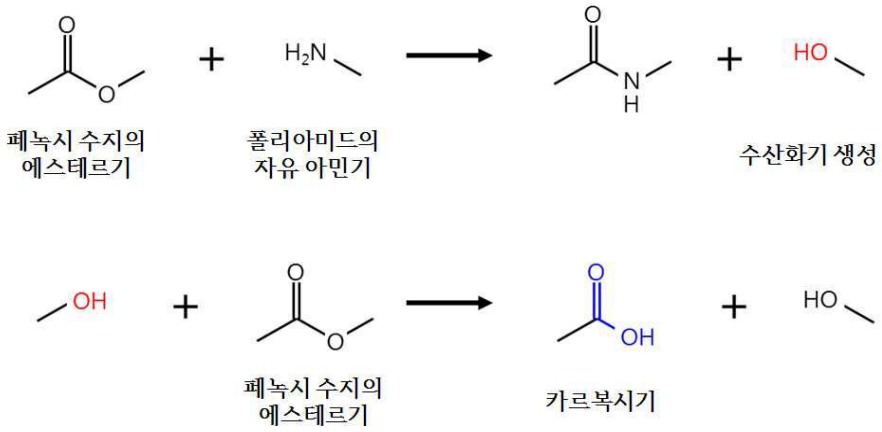
도면7


층간 전단강도(ILSS, Mpa)
50
45
40
35
30
25
20
38.8
45.2
46.7
비교예 1
실시예 2
실시예 1

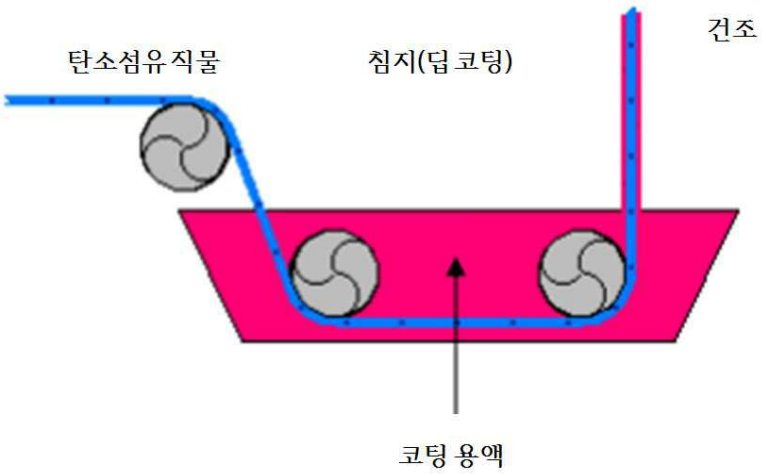
도면8


(a)
비교예 6
Amide
Amide
Aliphatic chain
Amide
(b)
비교예 7
Ester
(c)
비교예 5
Benzene
Ester
-COOH
투과도 (a.u.)
파상수(wavenumber, cm⁻¹)

도면9


페녹시 수지의 에스테르기
폴리아미드의 자유 아민기
수산화기 생성
페녹시 수지의 에스테르기
카르복시기

도면10


탄소섬유 직물
침지(딥 코팅)
건조
코팅 용액