

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶

C08J 3/20

C08G 59/18

C08J 5/24

(11) 공개번호 특1999-0063620

(43) 공개일자 1999년07월26일

(21) 출원번호	10-1998-0702068	(87) 국제공개번호	WO 1997/11112
(22) 출원일자	1998년03월20일	(87) 국제공개일자	1997년03월27일
번역문제출일자	1998년03월20일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1996/12427		
(86) 국제출원출원일자	1996년07월29일		
(81) 지정국	AP ARIP0특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 케냐 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 오스트리아 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국 국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브 라질 캐나다 중국 쿠바 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 아이슬란 드 일본 북한		
(30) 우선권주장	8/532941 1995년09월22일 미국(US)		
(71) 출원인	미네소타마이닝 앤드 매뉴팩처링 캄파니 스프레이그 로버트 월터		
(72) 발명자	미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터 마크 디. 웨이겔 미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피. 오. 박스 33427 스티븐 씨. 핵켓 미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피. 오. 박스 33427 티모시 제이. 클레먼스 미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피. 오. 박스 33427		
(74) 대리인	나영환, 이상섭		

심사청구 : 없음**(54) 에폭시 수지 조성물, 프리프레그, 경화된 복합체, 및 이를 제조하는 방법****요약**

본 발명은 경화성 에폭시 수지 조성물, 바람직하게는 무용매 조성물에 관한 것으로, 플루오렌 아민 경화제가 한 종 이상의 방향족 폴리에폭시드에 부분적으로 용융 용해되고 부분적으로 고체로서 분산된다. 본 발명의 조성물은 상당히 우수한 저장 특성을 갖는 점착성을 나타내는 프리프레그를 제공한다. 본 발명은 또한 프리프레그를 포함하는 경화된 복합체를 제공한다. 경화된 복합체는 수지 이행이 거의 없으며 경화된 니트 수지와 비교할 만한 유리 전이 온도를 나타낸다.

명세서**기술분야**

본 발명은 일반적으로 에폭시 수지 조성물, 프리프레그, 경화된 복합체, 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 방향족 폴리에폭시드 및 플루오렌 아민 경화제로부터 제조된 경화성 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다. 플루오렌 아민 경화제는 방향족 폴리에폭시드내에 부분적으로 용융 용해되고 부분적으로는 고체로서 분산된다. 경화성 에폭시 수지 조성물은 무용매인 것이 바람직하다. 경화성 에폭시 수지 조성물로부터 제조된 프리프레그는 경화 상태에서 점착성을 나타내는 것이 유리하며, 놀랍게도 우수한 저장 특성을 갖는다. 또한, 본 발명의 프리프레그로부터 제조된 복합체는 최소한의 수지 이행으로 균일하게 경화되며 해당 경화된 니트 수지와 비교할 만한 유리 전이 온도(T_g)를 나타내는 것이 유리하다.

배경기술

섬유 보강된 복합체는 항공기 부품의 제조와 같은 고 성능 응용에 사용하기 위한 주 물질로서 급속도로 부상하고 있다. 섬유 보강된 복합체는 금속 구조와 비교하여 더 낮은 밀도에서 구조적 효율을 제공하며, 경량, 고강도 부품을 제조할 수 있다. 섬유 보강된 복합체는 각종 기술, 예를 들면 수동 또는 자동화된

프리프레그의 레이업, 필라멘트 감기, 압축 성형 및 수지 이송 성형을 사용하여 제조될 수 있다. 이 기술 중, 수동 또는 자동화된 프리프레그의 레이업이 가장 일반적이다.

프리프레그는 비경화된 또는 부분적으로 경화된 수지 매트릭스로 함침시킨 섬유 보강물이다. 프리프레그는 섬유 보강물의 구조에 따라 각종 형태로 이용할 수 있다. 예를 들어, 섬유 보강물이 섬유 다발(또는 토우)을 포함하는 경우, 특히 이 프리프레그를 '토우프레그'라고 부른다. 또 다른 예를 들면, 섬유 보강물이 평행하게 위치한 일련의 섬유 다발을 포함하는 경우, 이 프리프레그를 특히 '프리프레그 테이프'라고 부른다.

프리프레그는 전형적으로 수지를 경화시킬 수 있는 열 및 압력을 사용하여 물질을 경화된 복합체 성분으로 전환시키는 일부 제작자에게 공급된다. 예를 들어, 프리프레그가 테이프 형태로 존재하는 경우, 일부 제작자는 테이프의 길이를 절단하고 이를 원하는 플라이 방향으로 금형 표면에 위치시킨다. 이 조작은 수동으로 또는 자동으로 수행할 수 있으며, 일반적으로 이를 '레이업'이라 부른다. 금형이 복합 또는 곡선 또는 수직 구조를 갖는 경우, 프리프레그는 레이업이 완료될 때까지 금형에 대하여 플라이를 함께 유지할 수 있도록 우수한 점착력을 갖는 것이 바람직하다. 또한 프리프레그는 금형 형상을 따라 변형될 수 있도록 우수한 드레이프 또는 변형성을 갖는 것이 바람직하다. 프리프레그는 고 유리 전이 온도를 갖는 복합체 부품을 제공하기 위해서 균일하게 경화되는 것이 바람직하다. 이는 구조적 일체성에 손상없이 각종 응력(예, 상승된 온도, 기계적인 응력, 용매에 노출 등)을 극복할 수 있는 경화된 복합체를 제공한다.

예폭시 수지 조성물은 프리프레그를 위한 수지 매트릭스로서 사용될 수 있다. 몇몇 참고 문헌은 플루오렌 아민 경화제를 함유하는 예폭시 수지 조성물을 개시하고 있다. 미국 특허 제 5,276,106 호(Portelli 등)는 열경화성 수지가 액체인 온도, 일반적으로 약 30℃ 내지 60℃의 온도에서 예폭시 수지내로 열가소성 입자, 경화제, 하드너, 촉매 및 개질 첨가제를 분산시킴으로써 제조된 열경화성 예폭시 수지 조성물을 개시하고 있다. 미국 특허 제 4,684,678 호(Schultz 등)는 방향족 폴리에폭시드와 경화제(들) 및/또는 촉매를 혼합하여 거의 균일한 혼합물을 형성하여 제조된 열적 경화성 예폭시 수지 조성물을 개시하고 있다. 국제특허공개 WO 95/05411(Hardy 등)은 폴리에폭시, 폴리아민, 및 경화 촉진제를 혼합하고 고체가 균일하게 분포될 때까지 혼합함으로써 제조된 열적 경화성 방향족 아민-예폭시 조성물을 개시하고 있다.

이들 조성물이 각종 응용에 유용하게 사용되는 것으로 판명되었지만, 숙성 후에도 점착성, 적절한 점성을 갖는 프리프레그를 제공하는데 사용할 수 있고, 해당 경화된 니트 수지(즉, 섬유 보강물 없이 제조된 수지)와 비견할 만한 유리 전이 온도를 나타내는 경화된 복합체를 제공하기 위해서 균일하게 경화시키는 플루오렌 아민 경화제를 포함하는 예폭시 수지 조성물에 대한 요구가 여전히 존재한다. 이러한 예폭시 수지 조성물은 환경적인 이유와 경화 과정에서 다공성을 유발할 수 있는 잔여물의 존재를 배제하기 위해서 무용매성인 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

본 발명은 한 종 이상의 방향족 폴리에폭시드 및 한 종 이상의 플루오렌 아민 경화제를 포함하는 경화성 예폭시 수지 조성물을 제공한다. 경화성 예폭시 수지 조성물은 무용매성인 것이 바람직하다. 플루오렌 아민 경화제의 일부는 방향족 폴리에폭시드에 용융 용해되지만, 잔여분은 방향족 폴리에폭시드에 고체로서 분산된다. 본원에서 사용된 '용융 용해된'이란 플루오렌 아민 경화제 및 방향족 폴리에폭시드가 충분히 가열되므로써 플루오렌 아민 경화제가 용해되어 균질한 단일상 수지를 수득할 수 있다는 것을 의미한다. 본원의 '분산된'이라는 용어는 플루오렌 아민 경화제가 분말과 같은 분산되고 비용해된 고체로서 방향족 폴리에폭시드내에 존재한다는 것을 의미한다.

본 발명은 또한 전술한 경화성 예폭시 수지 조성물로 함침시킨 섬유 보강물을 포함하는 프리프레그를 제공한다. 용융 용해되고 분산된 플루오렌 아민 경화제를 갖는 예폭시 수지 조성물을 포함하는 프리프레그는 실온(21-25℃)에서 점착성을 제공하는 것이 유리하다. 점착성은 실시예에 개시된 방법을 사용하여 정성적으로 평가하였다. 간략히 설명하면, 프리프레그의 2개의 조각에 압력을 가하여 중첩시키고, 분리에 대한 저항을 정성적으로 평가하였다.

점착성을 제공하는 이외에도, 본 발명의 프리프레그는 용융 용해된 플루오렌 아민 경화제의 존재로 인해 시간 경과에 따라 시간동안 예폭시 수지가 조기 진행되어 수지 점성을 증가시킬 것이라는 기대에도 불구하고 우수한 저장 특성을 제공한 것은 놀라운 일이다. 본 발명의 목적을 위해서, 실온(21-25℃)에서 숙성된 조성물에 대해 새로 제조된 예폭시 수지의 조성물을 온도의 함수로 점도 프로파일을 비교하여 저장 기간을 평가하였다. 점도 프로파일은 숙성에 따른 변화가 거의 없음을 나타내는 것이 바람직하다. 점도 프로파일의 최소 점도가 숙성된 조성물에 대해 0.3 내지 30 포와즈의 범위에 존재하는 것이 더욱 바람직하다. 이는 특정한 저장 조건없이 경화 전에 금형에 레이업시키고 장시간(예를 들어, 60일), 실온에서 정치시킬 수 있는 프리프레그를 제공할 수 있다.

충분한 양의 플루오렌 아민 경화제를 용융 용해시켜 실온에서 점착성이 있는, 즉, 15℃이하의 초기 수지 유리 전이 온도(T_g)를 갖는 프리프레그를 제공하는 것이 바람직하다. 프리프레그가 -5℃ 내지 10℃ 범위의 초기 수지 T_g 를 갖는 것이 더욱 바람직하며; 프리프레그가 0℃ 내지 10℃ 범위의 초기 수지 T_g 를 갖는 것이 가장 바람직하다. 또한 용융 용해되는 플루오렌 아민 경화제의 양이 가시화되는 수지 이행의 징후 없이 균일한 경화를 제공하기에 충분한 것이 바람직하다. 수지 이행은, 분산된 플루오렌 아민 고체가 섬유 보강물에 의해서 경화 화학양론이 파괴되고 따라서 일부분의 조성물에 불충분한 경화를 유발하는 정도로 포집 또는 여과될 때 발생한다. 불충분하게 경화되는 조성물의 일부분은 경화된 복합체의 T_g 보다 높은 온도에 노출시 경화된 복합체의 표면으로 이행할 수 있다. 수지 이행을 나타내는 경화된 복합체는 고 성능 작용(즉, 복합체가 상승된 온도에 노출되는 작용)에 대해 더 작은 구조적 일체성을 갖고 용매에 의해 침해를 받기 더 쉽다고 생각된다.

동시에, 용융 용해된 플루오렌 아민 경화제의 양은 프리프레그가 부서지고, 점착 특성을 손실하고, 프리

프레그를 금형 고정 장치 또는 맨드릴의 형상을 따라 변형시켜야 하는 대부분의 프리프레그의 작용에서 더 이상 사용될 수 없을 정도로 너무 많지 않은 것이 바람직하다.

전술한 바와 같은 광범위한 이유로, 방향족 폴리에폭시드로 용융 용해시킨 플루오렌 아민 경화제의 양은 플루오렌 아민 경화제의 총량을 기준으로 10 내지 90 %의 범위인 것이 바람직하다. 더 바람직한 범위는 특정 방향족 폴리에폭시드의 선택에 따라 다르지만, 일반적으로 30 내지 80 중량%의 범위, 가장 바람직하게는 40 내지 70 중량%의 범위이다. 플루오렌 아민 경화제의 잔여량은 고체 형태로, 바람직하게는 분말 형태로 방향족 폴리에폭시드에 분산되어 있다.

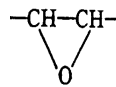
본 발명은 또한 한 종 이상의 방향족 폴리에폭시드를 제공하는 단계; 한 종 이상의 플루오렌 아민 경화제를 제공하는 단계; 일부분의 플루오렌 아민 경화제를 방향족 폴리에폭시드내로 용융 용해시키는 단계; 잔여분의 플루오렌 아민 경화제를 방향족 폴리에폭시드내에 분산시켜 수지 매트릭스를 형성하는 단계; 섬유 보강물을 제공하는 단계; 및 섬유 보강물을 수지 매트릭스로 함침시키는 단계를 포함하는 프리프레그의 제조 방법을 제공한다.

본 발명은 추가로 본 발명의 프리프레그로부터 제조된 경화성 복합체를 제공한다. 본 발명의 경화된 복합체는 균일한 경화 및 해당 경화된 니트 수지에 비견할 만한 $T_g(10^\circ\text{C}$ 이내)를 나타내는 것이 유리하다. 본원의 '해당 경화된 니트 수지'는 보강물이 없이 제조된 동일 경화된 수지를 의미한다. 경화된 복합체는 구조 및 비구조적 항공기 부품, 입체 구조물, 가압, 탱크, 파이프, 및 회로판과 같은 전기 복합체, 자동차 차체와 엔진부 등으로 사용될 수 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 경화성 에폭시 수지 조성물은 한 종 이상의 방향족 폴리에폭시드 및 한 종 이상의 플루오렌 아민 경화제를 포함한다. 경화성 에폭시 수지 조성물은 무용매인 것이 바람직하다. 플루오렌 아민 경화제의 일부분은 방향족 폴리에폭시드에 용융 용해되는 반면, 잔여분은 방향족 폴리에폭시드에 고체로서 분산된다. 본 발명의 프리프레그는 경화성 에폭시 수지 조성물로 함침된 섬유 보강물을 포함한다. 이제 본 발명에 사용하기 적절한 방향족 폴리에폭시드, 플루오렌 아민 경화제, 및 섬유 보강물에 대해 토의해 보자.

방향족 폴리에폭시드



폴리에폭시드는 2 개 이상의 1,2-에폭시드기, 즉, 구조식 로 표시되는 기를 포함하는 화합물이다. 방향족 폴리에폭시드는 경화된 복합체에 고온 성능 특성(예: 높은 유리 전이 온도)을 제공하고 구조적 특성을 부여할 수 있기 때문에 바람직하다.

본 발명의 프리프레그에 사용하기 적당한 방향족 폴리에폭시드는 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르, 예를 들면 피로카테콜, 레소르시놀; 히드로퀴논; 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸디페닐 메탄; 4,4'-디히드록시디페닐 메탄; 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄; 1,2-비스(4-히드록시페닐)에탄; 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판; 4,4'-디히드록시디페닐 시클로hexan; 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판; 4,4'-디히드록시디페닐 설펜; 트리스-(4-히드록시페닐)메탄; 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌 및 이의 오르토 치환된 유사체, 예컨대 미국 특허 제 4,707,534호에 개시된 유사체를 들 수 있다. 또한 적당한 방향족 폴리에폭시드로서는 상기 다가 페놀의 할로겐화(예: 염화 및 브롬화) 생성물의 폴리글리시딜 에테르를 포함한다.

기타 적당한 방향족 폴리에폭시드는 방향족 아민과 에피할로하이드린의 반응으로부터 얻은 방향족 아민(즉, 글리시딜아민)의 폴리글리시딜 유도체를 포함한다. 이와 같은 글리시딜아민의 예는 N,N-디글리시딜 아닐린; N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐 메탄; N,N-디글리시딜나프탈렌아민(Chemical Abstracts 9판 Coll. 8505F(1979-1982)에서는 N-1 나프탈레닐-N-(옥시라닐메틸)옥시란메탄아민으로 명명됨); N,N,N',N'-테트라글리시딜-1,4-비스[α -(4-아미노페닐)- α -메틸에틸]벤젠; 및 N,N,N',N'-테트라글리시딜-1,4-비스[α -(4-아미노-3,5-디메틸페닐)- α -메틸에틸]벤젠을 포함한다. 미국 특허 제 2,951,825호에 기술된 바와 같은 방향족 아미노페놀의 폴리글리시딜 유도체(예: 글리시딜아미노-글리시딜옥시 벤젠)도 적당하다. 이러한 화합물의 예로서는 N,N-디글리시딜-4-글리시딜옥시벤젠아민이 있다.

방향족 폴리카르복실산의 폴리글리시딜 에스테르, 예를 들면 프탈산, 이소프탈산 또는 테레프탈산의 디글리시딜 에스테르도 유용하다.

바람직한 방향족 폴리에폭시드는 4,4'-디히드록시디페닐 메탄(비스페놀 F), 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A) 및 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌의 폴리글리시딜 에테르를 포함한다.

시판되는 방향족 폴리에폭시드의 예로는 AralditeTM 계열의 물질, 예컨대 MY-720, 721, 722, 0510 및 0500, 및 PY-306 및 307(모두 미국, 뉴욕, 호오도온 소재의 시바 가이키 인코오포레이티드에서 시판); EPONTM 계열의 물질, 예컨대 DPL-862 및 HPT-1079(미국, 텍사스, 휴스턴 소재의 쉘 케미칼 컴퍼니); 및 D.E.R.TM, D.E.N.TM, 및 QUATREXTM 부류의 물질(미국, 미시간, 미드랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니)이 있다.

고체 방향족 폴리에폭시드 수지를 사용할 수도 있지만, 실온에서 본질적으로 액체인 폴리에폭시드 또는 폴리에폭시드의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하며, 이는 실온에서, 또는 경화제가 초기에 반응할 위험이 없는 온도(예: 실온 내지 약 110°C)까지 완만하게 가열할 때, 혼합한 후에 전착(예를 들면 코팅)시킬 수 있는 폴리에폭시드(또는 폴리에폭시드 혼합물)의 점도를 의미한다. 액체 방향족 폴리에폭시드는 경화제를 활성화시키지 않는 저온에서 수지 조성물의 혼합 및 전착 또는 코팅을 용이하게 한다.

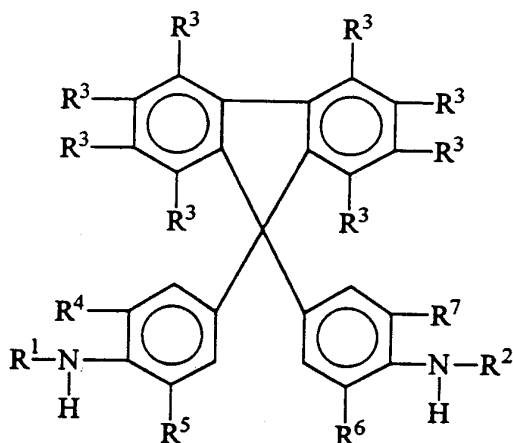
방향족 폴리에폭시드(또는 폴리에폭시드 혼합물)의 평균 에폭시드 작용기는 2 내지 4개인 것이 바람직하고, 평균 에폭시드 작용기가 2 내지 3개인 것은 더욱 바람직하다. 이러한 작용기의 수는 열 활성화된 경

화제가 조기 반응하는 일 없이 혼합 및 코팅할 수 있는 에폭시 수지 조성물과 충분히 가교 결합된 최종 경화된 복합체를 모두 용이하게 제공한다. 또한 방향족 폴리에폭시드(또는 폴리에폭시드 혼합물)의 평균 에폭시 당량은 1당량당 약 80 내지 200 g 인 것이 바람직하다. 이러한 범위는 효율적인 혼합과 코팅이 가능한 정도를 갖는 에폭시 수지 조성물, 및 허용가능한 높은 유리 전이 온도를 갖는 최종 경화된 복합체의 형성을 촉진한다.

플루오렌 아민 경화제

상기 경화제는 한 종 이상의 9,9-비스(아미노페닐)플루오렌을 포함하며, 그것의 페닐과 플루오렌기는 치환되지 않거나 또는 에폭시드기와 반응에 대해 불활성인 한 종 이상의 원자 또는 기에 의해서 치환될 수 있다. 플루오렌 아민 경화제는 하기 화학식 1로 표시되는 것이 바람직하다:

화학식 1



상기 식에서, R^3 는 각각 에폭시드기 함유 화합물의 중합반응에 대해 불활성인 기들 및 수소 원자로부터 독립적으로 선택된다. R^3 는 수소 원자, 할로겐, 직쇄 또는 분지쇄의 C_1-C_6 알킬기, 방향족기, 니트로기, 아세틸기 또는 트리메틸실릴기인 것이 바람직하다. R^1 과 R^2 는 수소 원자 및 직쇄와 분지쇄의 C_1-C_6 알킬기로부터 독립적으로 선택된다. R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 수소 원자, 방향족기, 할로겐 및 직쇄와 분지쇄의 C_1-C_6 알킬기로부터 독립적으로 선택된다.

상기 화학식을 만족하는 경화제의 예는 하기와 같다:

9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌,
 4-메틸-9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌,
 4-클로로-9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌,
 2-에틸-9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌,
 2-요오도-9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌,
 3-브로모-9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌,
 9-(4-메틸아미노페닐)-9-(4-에틸아미노페닐)플루오렌,
 1-클로로-9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌,
 2-메틸-9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌,
 2-플루오로-9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌,
 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타플루오로-9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌,
 2,7-디니트로-9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌,
 2-클로로-4-메틸-9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌,
 2,7-디클로로-9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌,
 2-아세틸-9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌,
 2-메틸-9,9-비스(4-메틸아미노페닐)플루오렌,
 2-클로로-9,9-비스(4-에틸아미노페닐)플루오렌, 및
 2-t-부틸-9,9-비스(4-메틸아미노페닐)플루오렌.

더욱 바람직한 플루오렌 아민 경화제에 있어서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 상기 정의한 바와 같으며, 단, R^1 과 R^2 중 하나 이상은 직쇄 또는 분지쇄의 C_1 - C_6 알킬기이다. 이와 같은 경화제의 예는 하기를 포함한다:

9,9-비스(4-메틸아미노페닐)플루오렌,
 9-(4-메틸아미노페닐)-9-(4-아미노페닐)플루오렌,
 9,9-비스(4-에틸아미노페닐)플루오렌,
 9-(4-에틸아미노페닐)-9-(4-아미노페닐)플루오렌,
 9,9-비스(4-프로필아미노페닐)플루오렌,
 9,9-비스(4-이소프로필아미노페닐)플루오렌,
 9,9-비스(4-부틸아미노페닐)플루오렌,
 9,9-비스(3-메틸-4-메틸아미노페닐)플루오렌,
 9,9-비스(3-클로로-4-메틸아미노페닐)플루오렌,
 9-(4-메틸아미노페닐)-9-(4-에틸아미노페닐)플루오렌,
 9,9-비스(3,5-디메틸-4-메틸아미노페닐)플루오렌,
 9-(3,5-디메틸-4-메틸아미노페닐)-9-(4-메틸아미노페닐)플루오렌,
 1,5-디메틸-9,9-비스(3,5-디메틸-4-메틸아미노페닐)플루오렌,
 4-메틸-9,9-비스(4-메틸아미노페닐)플루오렌,
 4-클로로-9,9-비스(4-메틸아미노페닐)플루오렌, 및
 9,9-비스(3,5-디에틸-4-메틸아미노페닐)플루오렌.

가장 바람직한 플루오렌 아민 경화제에 있어서, R^3 은 상기 정의한 바와 같고, R^1 과 R^2 는 둘다 수소 원자이며, R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 수소 원자, 할로겐, 방향족 기, 및 직쇄와 분지쇄의 C_1 - C_6 알킬기로부터 독립적으로 선택되지만, 단, R^4 와 R^5 중 한 종 이상의 부분 및 R^6 와 R^7 중 한 종 이상의 부분이 직쇄 또는 분지쇄의 C_1 - C_6 알킬기, 할로겐 또는 방향족 기임을 조건으로 한다.

가장 바람직한 경화제의 예는 하기를 포함한다:

9,9-비스(3-메틸-4-아미노페닐)플루오렌,
 9,9-비스(3-에틸-4-아미노페닐)플루오렌,
 9,9-비스(3-페닐-4-아미노페닐)플루오렌,
 9,9-비스(3,5-디메틸-4-아미노페닐)플루오렌,
 9-(3,5-디에틸-4-아미노페닐)-9-(3-메틸-4-아미노페닐)플루오렌,
 9-(3-메틸-4-아미노페닐)-9-(3-클로로-4-아미노페닐)플루오렌,
 9,9-비스(3,5-디이소프로필-4-아미노페닐)플루오렌, 및
 9,9-비스(3-클로로-4-아미노페닐)플루오렌.

또한 바람직한 경화제는 잠재적인 열적 반응성을 나타내며, 환연하면 이들은 고온(바람직하게는 150℃ 이상의 온도)에서 처음으로 반응한다. 이러한 특성에 의해서, 에폭시 수지 조성물을 실온(약 21-25℃)에서 또는 경화제가 조기 반응하는 일이 없는 완만한 가열하에서 용이하게 혼합 및 코팅할 수 있다.

경화제는 경화된 복합체에 바람직한 고온 성능 특성을 제공하기에 유효한 양으로 사용된다. 경화제의 실제 사용량은 혼합물중의 기타 성분들의 종류와 양에 의해 영향을 받을 수도 있다. 플루오렌 아민 경화제는 통상 에폭시드기 1몰당 아미노 수소기(NH) 1.0 내지 2.0몰을 제공하기에 충분한 양으로 존재한다. 플루오렌 아민 경화제는 에폭시드기 1몰당 NH기 1.2 내지 1.65몰을 제공하기에 충분한 양으로 존재하는 것이 더욱 바람직하다. 경화제의 양이 상기 범위를 현저하게 벗어날 경우, 최종 경화된 복합체의 유리 전이 온도는 낮고, 열 팽창 계수는 높으며, 용매에 대한 내성도 저하되고, 과다한 수분을 흡수하거나 취성을 갖게 될 수 있다.

플루오렌 아민 경화제에 통상의 에폭시 수지 경화제를 보충시킬 수 있다. 이와 같은 보충 경화제로는 지방족 및 방향족 1차 및 2차 아민, 예컨대 4,4'-디아미노디페닐 설펜, 4,4'-디아미노디페닐 에테르, 및 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판; 지방족 및 방향족 3차 아민, 예컨대 디메틸아미노프로필아민 및 피리딘; 이미다졸, 예컨대 2-에틸-4-메틸이미다졸; 히드라지드, 예컨대 아디포디히드라지드; 구아니딘, 예컨대 테트라메틸 구아니딘 및 디시안디아미드; 및 벤질디메틸 아민이 있다.

또한 염화알루미늄, 브롬화알루미늄, 트리플루오르화붕소, 펜타플루오르화안티몬, 펜타플루오르화인, 테트라플루오르화티탄등과 같은 루이스산도 보충 경화제로서 유용하다. 상기 루이스산을 차단시켜서 그것을 함유한 조성물의 잠복성을 증가시키는 것이 바람직할 때도 있다. 보호된 루이스산의 대표적인 예로는 트리플루오르화붕소 착물, 예컨대 BF_3 -디에틸에테르, BF_3 -모노에탄올아민, BF_3 -모노에틸아민, 및

HSbF_6X [이때, X는 OH, 할로겐, 또는 OR^8 (R^8 은 지방족 또는 방향족 기임)이다]와 아닐린 작용성 물질 또는 입체장해된 아민과의 첨가생성물이 있다.

또한, 국제특허공개 WO 95/05411호에 개시된 것과 같은 촉매를 사용할 수도 있다.

섬유 보강물

섬유 보강물을 사용하는 목적은 경화된 복합체에 강도를 제공하기 위한 것이다. 섬유 보강물의 섬유는 각종의 다양한 물질, 예를 들면 유리 섬유, 탄소 섬유, 폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드) 섬유(예컨대 미국, 델라웨어, 윌밍턴 소재의 E.I. 듀폰 드 네무와즈 앤드 컴퍼니에서 시판하는 Kevlar™)와 같은 폴리아미드 섬유 및 세라믹 섬유를 포함할 수 있다. 고급 항공 우주 구조용 복합체에는 대개 탄소 섬유가 강화섬유로서 사용된다.

섬유 보강물은 각종 구조를 포함할 수 있다. 예를 들어, 섬유 보강물은 평직, 통사 새틴 또는 레노 조직을 형성하기 위해서 안, 섬유 또는 필라멘트를 교차시키므로써 구조화된 직조 구조를 포함할 수 있다. 또한, 섬유 보강물은 섬유, 안 등을 함께 느슨하게 압축시키므로써 제조된 부직포 구조 또는 평면 섬유 구조를 포함할 수 있다. 섬유 보강물은 또한 토우(즉, 연속 섬유의 비꼬임 다발) 또는 조사(거의 또는 전혀 꼬지 않고 수평으로 모은 수많은 안, 가닥, 토우 또는 엔드)를 포함할 수 있다.

섬유 보강물을 호제로 코팅하거나 또는 비호제 처리할 수 있다. 섬유를 비호제 처리하는 것이 바람직하다. 그러나, 호제가 사용되는 경우, 예를 들면 T_g 에 실질적인 감소를 유발하므로써 궁극적인 프리프레그 또는 경화된 복합체의 성능에 크게 영향을 미치지 않는 것이 바람직하다.

에폭시 수지 조성물

경화성 에폭시 수지 조성물은 균질한 단일 상의 블렌드를 형성하기 위해서 방향족 폴리에폭시드의 일부 또는 전부를 사용하여 일부분의 플루오렌 아민 경화제를 용해시키므로써 제조될 수 있다. 이는 예를 들어, 압출기 또는 가열된 혼합기를 사용하여 수행할 수 있다. 전형적으로, 이 단계에서 에폭시 수지 조성물을 용해시킬 수 있으나(일반적으로 약 15분), 에폭시 수지 조성물의 실질적인 경화는 발생하지 않는 충분한 시간동안 약 149°C (300°F)로 가열시킨다.

이어서, 균질한 단일상 블렌드를 전형적으로 서서히 냉각 또는 급랭한 후, 잔여 폴리에폭시드(존재하는 경우) 및 보조제를 첨가한다. 플루오렌 아민 경화제의 잔여 부분을 고체, 바람직하게는 분말의 형태로 고 전단 혼합기 또는 압출기를 사용하여 전형적으로 약 49°C (120°F) 미만의 온도에서 분산시킨다.

전술한 과정의 변형으로서, 방향족 폴리에폭시드의 제 1 분획물에 플루오렌 아민 경화제의 일부분을 용융 용해시키고, 한편 방향족 폴리에폭시드의 제 2 분획물에 잔여 플루오렌 아민 경화제를 균일하게 분산시켜, 궁극적으로는 제 1 및 제 2 분획물을 함께 모아 균일한 수지 조성물을 형성시키는 것도 가능하다.

다구간을 갖는 단일 압출기는 경화제를 방향족 폴리에폭시드내로 용융 용해시키고 분산시키는데 사용할 수 있다.

충분한 양의 플루오렌 아민 경화제를 용융 용해시켜 실온에서 점착성이 있는 프리프레그, 즉, 약 15°C 미만의 초기 T_g 를 갖는 프리프레그를 제공하는 것이 바람직하다. 프리프레그가 -5°C 내지 10°C 범위의 초기 T_g 를 갖는 것이 더 바람직하며, 0°C 내지 10°C 의 초기 T_g 를 갖는 것이 가장 바람직하다. 또한 용융 용해된 플루오렌 아민 경화제의 양이 경화된 복합체의 표면에 불충분하게 경화된 조성물의 수지 이행을 피하기에 충분한 정도로 존재하는 것이 바람직하다.

동시에, 용융 용해된 플루오렌 아민 경화제의 양은 프리프레그가 부서지고, 점착성을 잃고 프리프레그를 금형 고정 장치 또는 맨드릴의 형상을 따라 변형시켜야 하는 대부분의 프리프레그의 적용에서는 더 이상 사용될 수 없을 정도로 많지 않아야 한다.

이들 변수내에서, 에폭시를 사용하여 용융 용해시킨 플루오렌 아민 경화제의 양은 플루오렌 아민 경화제의 총량을 기준으로 10 내지 90 중량 % 범위가 바람직하다. 더 바람직한 범위는 특정 방향족 폴리에폭시드의 선택에 따라 다르지만, 일반적으로 30 내지 80 중량%의 범위, 가장 바람직하게는 40 내지 70 중량%의 범위이다. 플루오렌 아민 경화제의 잔여량은 고체 형태로 방향족 폴리에폭시드에 분산되어 있다.

각종 보조제는 또한 경화된 조성물의 특성을 변화시키기 위해서 본 발명의 조성물에 첨가할 수 있다. 유용한 보조제는 발연된 실리카와 같은 요변화제; 안료 또는 염료; 실리카, 황산 마그네슘, 황산 칼슘, 및 규산베릴륨 알루미늄; 난연제; 열 전도성 입자; 전기 전도 입자; 점착제; 벤토나이트와 같은 점토; 유리, 세라믹 또는 중합체 물질을 포함하는 고체 또는 중공구 등을 포함한다. 에폭시 수지 조성물 100부당 보조제 약 200부 이하의 양을 사용할 수 있다. 보조제는 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다.

또 사용될 수 있는 다른 보조제는 에폭시 수지 조성물내로 도입된 고무 이중상이다. 에폭시 수지내의 고무 이중상의 사용은 C. K. Riew 및 J. K. Gillham 등의 문헌[Advances in Chemistry Series, 제 208 호, 제목 'Rubber-Modified Thermoset Resins', 미국 화학 학회, 워싱턴 1984]에 상세히 개시되어 있다. 일반적으로 에폭시 수지 조성물 100 부당 고무상 약 25부 이하를 사용할 수 있다.

또 다른 유용한 보조제는 유속 조절제이다. 유속 조절제의 목적은 경화 과정에서 유속에 의한 수지의 손실을 방지하는 것이다. 적절한 유속 조절제는 폴리카보네이트, 폴리설폰, 폴리알릴레이트, 폴리테트라설폰, 폴리알릴설폰, 폴리에스테르, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드, 폴리아미드, 또는 폴리에테르 수지와 같은 열가소성 수지를 포함하며, 미세 입자 또는 수지 매트릭스에 용해되어 존재한다. 열가소성 유속 조절제는 전형적으로 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 15 중량%의 양으로 존재한다.

프리프레그 제조

경화성 에폭시 수지 조성물은 토우(즉, 섬유 다발), 또는 직조 구조물과 같은 각종 섬유 보강물을 함침시키는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 에폭시 수지 조성물을 유동시킬 수 있는 온도(전형적으로 110℃ 이하)로 가열시키고 섬유 보강물위로 이를 침착시키므로써 함침시킬 수 있다. 또한, 예를 들어 유동하는 에폭시 수지의 배스를 제공하고 배스에 섬유 보강물(예, 토우)을 담그므로써 함침시킬 수도 있다. 섬유 보강물의 함침은 박리 라이너에 에폭시 수지 조성물의 필름을 형성시킨 후 가압 및/또는 가열을 이용하여 섬유 보강물에 필름을 이송 적층시키므로써 수행할 수도 있다. 이 중첩 과정에서, 경화성 에폭시 수지 조성물은 용이한 공정 및 수지 경화를 개시하지 않고 보강물 섬유의 충분한 웨트 아웃을 제공하기 위해서 110℃ 미만의 온도에서 10 내지 30 포와즈 범위의 정도를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 섬유 보강물을 금형에 놓은 후 가열, 가압 및 진공, 또는 이의 임의의 조합을 가하여 수지 조성물로 함침시킬 수 있다. 프리프레그를 제조하는 방법은 환경적인 이유와 경화과정에서 다공성을 유발할 수 있는 잔여 휘발 물질의 존재를 배제하기 위해서, 가능하게는 감소된 성능 특성을 위해서 무용매 과정을 사용한다.

본 발명의 프리프레그는 점착성과 상당히 우수한 저장 특성을 제공한다. 점착성은 실시예에 개시된 과정을 사용하여 정성적으로 평가할 수 있다. 간략히 설명하면, 프리프레그의 2개의 조각을 가압시켜 중첩시키고, 분리에 대한 저항을 정성적으로 평가하였다.

본 발명의 목적을 위해서, 실온(21-25℃)에서 숙성된 조성물에 대해 새로 제조된 에폭시 수지의 조성물을 온도의 함수로 점도 프로파일을 비교하여 저장 기간을 평가하였다. 점도 프로파일은 숙성에 따라 거의 변화가 없음을 나타내었다. 점도 프로파일의 최소 점도가 숙성된 조성물에 대해 약 0.3 내지 30 포와즈의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하다. 이는 특정한 저장 조건없이 경화 전에 금형에 레이업시키고 장시간(예를 들어, 60일), 실온에서 정치시킬 수 있는 프리프레그를 제공할 수 있다. 이어서, 프리프레그를 오토클레이브 또는 가압 경화와 같은 열 및 압력을 사용하여 경화시킨다.

본 발명의 수지 조성물은 인발 성형, 필라멘트 감기, 자동화된 섬유 배치, 수지 이송 성형, 연속 수지 이송 성형(CRTM™), 수지 필름 주입, 자동화된 토우 배치, 자동 및 수동 테이프 레이업, 진공 백 적층화, 압력 적층화, 롤 적층화 등과 같은 각종 과정을 사용하여 경화된 복합체를 제공하는데 사용할 수 있다.

본 발명의 경화된 복합체는 수지 이행을 거의 또는 전혀 나타내지 않으며 해당 니트 수지와 비견할 만한 T_g 를 나타내는 것이 유리하다. 이들 특성은 경화된 복합체가 구조적 일체성의 손실 없이 각종 응력(예, 고온, 기계적인 응력, 용매에 노출 등)에 견딜 수 있게 한다.

본 발명의 목적 및 장점은 하기의 실시예에 의해서 추가로 예시될 것이나, 실시예에 인용된 특정 물질 및 양은 본 발명을 부당하게 제한하려는 것은 아니다. 하기 실시예에서, 특별한 언급이 없으면 모든 부 및 백분율은 중량을 기준으로 한 것이며, 온도는 섭씨이다.

실시예

제조 방법 개요

수지 조성물의 제조 방법 개요

경화성 수지 조성물은 방향족 폴리에폭시드 성분(들)을 1.9ℓ (0.5 갤론) 금속 캔에 넣어 중량을 측정하고, 3개의 연신된 혼합 블레이드가 장착된 오버헤드 공기 교반기로 교반하면서 고온 플레이트를 사용하여 149℃ (300°F)로 가열하여 제조하였다. 모든 경화제가 용해되어 균질한 단일상의 액상 수지를 수득할 때까지 149℃ (300°F)에서 교반하면서 플루오렌 아민 경화제 분말의 일부분을 단일 장입물에 첨가하였다. 이어서 액상 수지를 실온(대략 21℃ (70°F))에서 행성 형태의 혼합기(미국, 펜실바니아, 템플에 소재하는 프리미어 밀 코오포레이숀의 시판용 프리미어 밀 믹서)내로 장입시켰다. 폴리에폭시드/용해된 플루오렌 아민 혼합물을 3의 속도로 조정된 혼합기를 사용하여 교반하면서 49℃ (120°F)로 냉각시켰다. 이어서, 남은 양의 플루오렌 아민 경화제 분말을 49℃ (120°F)에서 교반하고 70cm (27인치) Hg의 진공을 가하여 단일 장입물내로 첨가하였다. 이들 조건하에서 모든 분말화된 플루오렌 아민 경화제가 균일하게 분산되어 분말화된 물질의 눈에 보이는 '덩어리' 또는 집괴가 존재하지 않는 것으로 측정될 때까지 계속 혼합하였다.

수지 이송 필름 제조 방법 개요

본 발명의 수지 이송 필름은 35.6cm (14 인치) 폭의 박리 라이너 상에 수지 조성물을 코팅하므로써 제조하였다. 특히, 33kg/279m² (72 lb/3000ft²)의 기본 중량을 갖는 102μm (0.004 인치)의 반표백되고 실리콘-코팅된 종이 박리 라이너(미국, 일리노이, 시카고에 소재하는 릴리즈 인터내셔널의 시판용 '스틱-넛')상에 가열된 역전 3-롤 코팅기를 사용하여 수지 조성물을 코팅하였다. 수지 조성물을 가장 높은 세팅에서 조작된 1200 와트 마이크로파 오븐(제너럴 일렉트릭 코오포레이숀의 시판용 모델 스페이스마커 2)내에서 15 초 동안 가열하고, 제거한 후, 나무 설상체 억제제로 수동으로 간단히 교반하였다. 용이한 이송을 위해 주입할 수 있는 점도를 갖도록 4 내지 6배로 상기 수지 조성물을 가열하였다; 그러나, 온도는 71℃ (160°F)를 초과하지 않았다. 두 개의 가열된 롤러사이의 차이는 피일러 게이지를 사용하여 127μm (0.005 인치)로 고정하고, 2개의 가열된 롤러의 온도는 71℃ (160°F)에 고정하였다. 0.01047g/cm²의 코팅 중량과 33.0cm (13인치)의 코팅 폭을 수득할 수 있도록 수지를 코팅하였다. 이어서, 생성 코팅된 수지 이송 필름을 35.6 cm (14인치) 폭 및 76μm (0.003 인치) 두께의 폴리에틸렌 라이너(미국, 위스콘신, 칩피와 펄스에 소재하는 콘솔리데이티드 써모플라스틱의 시판용 프로젝트 No. GF-10R)로 덮고, 7.6cm (3인치) 직경의 카드보드 코어상에 감았다.

프리프레그의 제조 방법 개요

코팅된 수지 이송 필름은 '프리프레그' 물질이라고 부르기도 하는 수지-함침된 탄소 직물 물질을 제조하는데 사용하였다. 특히, 프리프레그 물질은 고온 용융 프리프레거(미국, 캘리포니아, 코로나 소재의 캘

리포니아 그래피트 머신즈의 시판용)를 사용하여 코팅된 수지 이송 필름으로부터 제조하였다. 폴리에틸렌 라이너를 코팅된 수지 이송 필름의 2롤로부터 제거하였다. 가열된 납 롤을 사용하여 8 통사 새틴 조직 및 370g/m²의 면적 중량을 갖는 G30-500-EP01로 고안된 섬유(미국, 펜실베이니아, 하트보로에 소재한 텍스타일 테크놀로지 인코오포레이티드의 시판용 프로덕트 No. G105, Celion 3K)를 포함하는 탄소 직물 기재의 대향면에 2개의 노출된 수지 필름을 동시에 적층시켰다. 납 롤은 95°C(203°F)의 세팅 온도 및 17.5 kg/cm(98 lb/in)의 압력을 사용하여 조작하였다. 선 속도는 3m/분(9.8ft/in)였다.

경화된 복합체의 제조 방법 개요

본 발명의 프리프레그 물질은 경화된 탄소 섬유 복합체를 제조하는데 사용하였다. 특히, 경화된 탄소 섬유 복합체는 또 다른 상부상에 15.2cm×15.2cm(6인치×6인치)의 탄소 직물 프리프레그의 한 플라이를 놓고, 박리 라이너로 덮인 진공 테이블에 2-플라이 레이업을 위치시키고, 2개의 플라이 사이에 포집된 공기를 제거하기 위해서 5분 동안 25°C(77°F)의 온도 및 71cm(28인치) Hg의 진공을 가하여 제조하고 이를 고정시켰다. 이어서, 2개의 상기 2-플라이 레이업을 또 다른 면에 위치시키고 4-플라이 레이업을 제공하기 위해서 상기한 바와 같이 고정시켰다. 최종적으로, 2개의 상기 4-플라이 레이업을 다른 한면에 두고 8-플라이 레이업을 제공하기 위해서 전술한 바와 같이 고정시켰다. 8-플라이 레이업을 0.01cm(0.004 인치) 두께의 테프론™ 박리 필름(미국, 로드 아일랜드, 사운더스톤에 소재하는 디월 인더스트리즈 인코오포레이티드의 시판용)으로 감싼 금속 판[20cm×20cm×0.3cm(8인치×8인치×0.12인치)]의 중앙에 위치시켰다. 2개의 25cm(10인치) 길이 유리 섬유 블리더 줄을 8-플라이 레이업의 상부 표면에 놓고, 각각 2.5cm(1인치)는 8-플라이 레이업의 반대 외부 연부에 두었다. 블리더 줄은 레이업을 넘어서 양끝으로 5cm(2인치) 연장시켰다. 0.64cm(0.25인치) 폭 및 0.32cm(0.13인치) 두께를 갖는 접착제-이면의 코르크 뎀을 8-플라이 레이업 주변에 위치시키고 하부 플레이트에 부착시켜 블리더 줄을 코르크 리본상에 확장시켰다. 이어서, 전술한 바와 같이 동일한 0.01cm(0.04인치) 두께 테프론™ 박리 필름으로 감싼 제 2의 금속 판[15.2cm×15.2cm×0.16cm(6인치×6인치×0.06인치)]를 8-플라이 레이업 상부에 위치시키고 코르크 뎀에 의해서 형성된 보더 내부에 놓았다. 상부 금속 판의 연부는 0.005cm(0.002인치)의 두께를 갖는 50.8mm(2인치) 폭 3M 스카치마크™ 폴리에스테르 콤포지트 본딩 테이프로 밀봉하였다. 8-플라이 레이업을 오토클레이브 금형상에 위치시키고, 진공 백으로 덮은 후, 통상적인 방식으로 오토클레이브에서 경화시켰다. 76cm(30인치) Hg의 진공을 15분 동안 25°C(77°F)에서 가하였다. 이어서, 0.59MPa(85psi)의 압력을 가하였다. 압력 상승 과정에서, 압력이 0.28MPa(40psi)에 도달하면 진공을 해제하였다. 최종 압력에 도달시, 온도를 2°C/분(3.6°F/분)의 속도로 177°C(351°F)로 상승시켰다. 레이업이 이 온도에서 4시간 동안 경화된 후, 오토클레이브를 스팀 혼합물 및 저온의 수돗물을 사용하여 5°C/분(9°F/분)의 속도로 25°C(77°F)로 냉각시켰다.

시험 방법

초기 수지 유리 전이 온도(T_g)

써멀 애널리스트 2000이 장착된 모델 912 이중 셀 차동 주사 열량계(DSC)(둘다 미국, 델라웨어, 뉴캐슬에 소재하는 TA 인스트루먼트 인코오포레이티드의 시판용)를 사용하여 경화성 수지 조성물의 T_g를 측정하였다. 열량계를 인동 표준 물질을 사용하여 156.6°C에서 검정하였다. 약 4 내지 12 mg의 경화성 수지 조성물을 DSC 팬에 놓고, 밀봉 차단한 후 DSC의 시료 셀에 두었다. 밀봉된 빈 팬 및 무게를 표준 셀에 두었다. 액체 질소를 사용하여 시료를 -50°C로 냉각시킨 후, 질소 세정하에서 10°C/분의 속도로 -50°C 내지 50°C에서 스캔하였다. T_g는 관찰된 전이 온도의 중간값으로 취하였다. 보고된 값은 가장 가까운 정수로 어림잡았다. 15°C이하의 T_g는 수동 또는 기계에 의해 복합 부분의 레이업을 용이하게 하는 충분한 점착력을 갖는 프리프레그 물질을 제공하는 것이 바람직하다.

프리프레그 점착성

각 물질의 길이를 따라 중첩된 2.5cm(1인치)의 지역을 형성하도록 7.6cm(3인치)의 길이 및 2.5cm(1인치)의 폭을 갖는 직물 프리프레그 2 조각을 중첩시키므로서 프리프레그 물질의 점착 특성을 평가하였다. 중첩 면적을 160g 고무 롤러로 4회 통과시켜 조각을 함께 가압시켰다. 이어서, 중첩 2-플라이 레이업을 각 비-중첩된 한쪽 말단상에서 한손으로 길이 방향(전단 모드)으로 전단하였다. 분리에 대한 저항을 정성적으로 측정하고 하기 스케일의 상대적 등급으로 나누었다:

우수: 2개의 조각이 함께 부착되어 상당한 저항으로 분리됨

약간: 2개의 조각이 함께 부착되어 약간의 저항으로 분리됨

불량: 2개의 조각이 함께 부착되나 거의 저항 없이 분리됨

없음: 2개의 조각이 서로 전혀 부착되지 않음

'우수' 또는 '약간' 등급의 프리프레그는 복합체 부품의 자동 또는 수동 레이업에 적절하다고 예상된다. '우수' 등급의 프리프레그는 복합 형상을 갖는 복합체(예, 비-선형 형상)가 필요한 공정을 비롯하여, 특히 자동화된 공정에서 적절할 것으로 예상된다. '불량' 등급의 프리프레그는 단지 부품의 수작업 레이업에만 적절할 것으로 예상된다. '없음' 등급의 프리프레그는 복합 형상의 복합체 부품의 자동화 공정 또는 수작업 레이업에 대해 부적절한 것으로 생각되지만, 매우 단순하고, 선형 또는 평면 부품의 수작업 레이업을 제공하는데는 아마도 사용할 수 있을 것이다.

경화성 수지 최소 점도

평행 플레이트 조작 모드에서 류오메트릭스 RDA-111 다이내믹 메카니컬 애널리라이저(미국, 뉴저지, 피스카타웨이에 소재하는 류오메트릭스 인코오포레이티드의 시판용)를 사용하여 경화성 수지 조성물의 최소 점도를 측정하였다. 3 내지 5g의 경화성 수지 조성물을 평행 플레이트사이에 놓았다(하부 플레이트 직경=50mm, 상부 플레이트 직경=40mm). 실시예 1-4, 9-11과 비교예 C1 및 C4를 위해 25°C(77°F); 실시예 5,

6 및 12를 위해 40°C (104°F); 및 실시예 7, 8 및 13과 실시예 C2 및 C3를 위해 50°C (122°F)에서 수지를 적재하였다. 이어서, 플레이트를 근접시켜 수지로 충전된 1.0mm 갭을 제공하였다. 과량의 수지는 면도기 날을 이용하여 연부로부터 긁어내었다. 32°C (90°F)의 온도에서 10% 변형 및 100라디안/초의 토크 진동수를 적용함으로써 각 시료를 15분 동안 평형화시켰다. 이어서, 각 시료를 2°C/분 (3.6°F/분)에서 179°C (354°F)로 가열하고 점도의 증가가 관찰될 때까지 이 온도를 유지하였다. 점도를 온도의 함수로 이중-y 축 플롯상에 매분마다 기록하였다. 플롯의 왼쪽 y-축은 점성(포와즈)을 나타내고; 플롯의 오른쪽 y-축은 온도를 나타내며, x 축은 시간을 나타낸다. 최소 점도(즉, 프로파일의 가장 낮은 점도)를 기록하였다. 최소 점도 프로파일의 최소 점도는 숙성된 조성물에 대해 0.3 내지 30 포와즈의 범위에 있는 것이 바람직하다. 이는 경화 전에 장시간 동안 실온에서 정치시켜 특정 저장 조건을 요하지 않고 경화된 복합체를 형성할 수 있는 금형상에 레이업시킬 수 있는 프리프레그를 제공한다.

경화된 복합체 적층물의 유리 전이 온도(T_g)

경화된 복합체 적층물의 T_g 는 전술한 류오메트릭스 RDA-II 다이내믹 메카니컬 애널리저를 사용하여 동적 기계적 분석으로 측정하였다. 약 1.3cm 폭 × 약 5.1cm 길이 × 약 0.16 내지 0.48 두께 (0.5×2.0×(0.06 내지 0.19)인치)로 측정되는 직사각형 시료를 경화된 복합체로부터 절단하고 분석기의 상부 및 하부 그립사이에 위치시켰다. 분석기에는 5°C 단계에서 50°C (122°F) 내지 220°C (428°F)로 시료를 가열시키는 오븐이 장착되어 있다. 자료를 기록하기 전에 시료를 1분 동안 원하는 온도에서 유지하였다. 10라디안/초의 진동수를 갖는 사인 곡선 토오크를 하부 그립에 가하고, 차례로 시료에 변형을 제공하였다. 생성 응력은 상부 그립에 의해서 모니터되고 매 5°C마다 기록하였다. 기록된 자료는 저장 모듈러스(G') 및 손실 모듈러스(G'')를 계산하는데 사용하였으며, G' 의 관찰된 전이점의 개시(즉, 반곡점)를 T_g 로 선택하였다. 보고된 값은 가장 근사한 정수로 어림잡았다.

경화된 니트 수지 유리 전이 온도(T_g)

경화된 니트 수지의 T_g 는 전술한 류오메트릭스 RDA-II 다이내믹 메카니컬 애널리저를 사용하여 동적 기계 분석으로 측정하였다. 2개의 알루미늄 플레이트[15.2cm 길이 × 11.4cm 폭(6×4.5 인치)]는 메틸 에틸 케톤(MEK)으로 포화된 스카치브라이트™ 패드(미국, 미네소타, 세이트 폴에 소재하는 3엠 컴퍼니의 시판용)를 사용하여 세정한 후 MEK 와이프로 세정하였다. 이어서, RAM 225 몰드 박리제(미국, 오하이오에 소재하는 알렉산드리아, 릴리-램 인더스트리츠의 시판용)로 문질렀다. 2개의 플레이트 사이에 테프론™ 스페이서[0.3cm(1/8 인치) 두께]로 클램프하여 몰드를 제조하는데 플레이트를 사용하였다. 테프론™ 스페이서는 어셈블리의 3면상에 존재하며, 테프론™의 2.5cm(1인치) 보더를 제공하였다. 전체 어셈블리를 RAM225 몰드 박리를 경화시키기 위해서 30분 동안 177°C (350°F)의 오븐에 두었다.

50g의 수지를 0.2ℓ (0.5 파인트) 금속 캔에 두고 수지가 불투명한 상태에서 투명한 상태로 변할 때까지 149°C (300°F)에서 교반하였다. 이어서, 캔을 121°C (250°F)로 가열된 진공 오븐에 두었다. 기포 및 발포가 중지되므로써 알 수 있는 바와 같이 수지로부터 공기가 제거될 때까지 71cm(28인치)Hg의 진공을 가하였다. 이어서, 수지를 고온 몰드내에 붓고 4시간 동안 177°C (350°F)의 오븐에서 경화시켰다. 몰드 어셈블리를 오븐으로부터 제거하고 경화된 수지가 몰드로부터 제거되기 전에 냉각시켰다. 이어서, 경화된 니트 수지를 경화된 복합체 적층물에 대한 전술한 과정을 사용하여 T_g 를 시험하였다.

경화된 복합체에서의 수지 이행

전술한 바와 같이 경화된 복합체 T_g 의 측정 후에, 수지 이행의 지표로 생각되는 '광택이 있는' 스폿의 존재에 대해 시료를 가시적으로 시험하였다. 상대적인 등급을 하기와 같이 평가하였다:

없음: 표면 또는 절단 연부상에서 관찰되는 광택 스폿이 없음

저: 표면상에서만 광택 스폿이 관찰됨

고: 표면 및 절단 연부상에서 모두 광택 스폿이 관찰됨

'없음' 등급의 이들 시료는 항공 우주 산업에서 구조적 응용의 경화된 복합체로서 특히 유용하다고 생각된다. '저' 등급의 시료는 비-구조적 항공기 부품, 가압 용기, 탱크, 파이프, 회로판과 같은 전기적 복합체, 및 자동차 차체와 엔진 부품 등과 같은 기타의 수요량이 적은 응용을 위한 경화된 복합체로서 사용하기 적절할 것으로 기대된다. '고' 등급의 경화된 복합체는 이들 복합체가 구조적 일체성이 더 적고 용매의 공격을 더 받기 쉽다고 생각되기 때문에 덜 바람직하다.

용어 해설

하기의 실시예에 각종 약어를 사용한다. 이 약어는 하기의 항목에 따라 정의한다.

CAF 9,9-비스(3-클로로-4-아미노페닐)플루오렌

FEP 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌의 디글리시딜 에테르(미국, 텍사스, 휴스턴에 소재하는 쉘 케미칼 컴퍼니에서 시판하는 EPON™ HPT 1079)

D.E.R.™ 332 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(미국, 미네소타, 미드랜드에 소재하는 다우 케미칼 컴퍼니의 시판용)

EPON™ DPL-862 비스페놀 F의 디글리시딜 에테르(쉘 케미칼 컴퍼니의 시판용)

실시예 1-8

일련의 경화성 수지 조성물, 수지 이송 필름, 프리프레그, 및 경화된 복합체는 하기 표 1에 표시된 폴리

에폭시드와 경화제의 종류 및 양과 전술한 '제조 방법 개요'의 방법을 사용하여 제조하였으나, 실시예 2, 4, 6, 및 8에서는 플루오렌 아민 경화제 분말의 용해를 수행하는데 0.2ℓ (0.5파인트) 금속 캔을 사용하고 수지 조성물만을 사용하였다. 시료는 전술한 과정을 사용하여 시험하였다. 시험 결과는 하기 표 1에 나타나있다.

실시예 9

경화성 수지 조성물, 수지 이송 필름, 프리프레그, 및 경화된 복합체는 하기 표 1에 표시된 폴리에폭시드와 경화제의 종류 및 양과 전술한 '제조 방법 개요'의 방법을 사용하여 제조하였으나, 플루오렌 아민 경화제의 용해를 수행하는데 3.8ℓ (1.0 갤론) 금속 캔을 사용하였다. 이들 물질은 전술한 과정을 사용하여 시험하였고, 시험 결과는 하기 표 1에 나타나있다.

비교예 1: 0% 용융 용해

수지 조성물 및 수지 이송 필름을 하기 표 1에 표시된 폴리에폭시드와 경화제의 종류 및 양과 전술한 '제조 방법 개요'의 방법을 사용하여 제조하였으나, 분말화된 플루오렌 아민을 폴리에폭시드 성분에 용해시키지 않았다. 수지 조성물의 구조적 일체성이 너무 작아서 경화된 복합체를 시험 또는 전환하기 위한 경화성 프리프레그 물질을 제조할 수 없었다. 결과적으로, 하기 표 1에 나타난 바와 같이 오직 초기 수지 T_g 값이 측정되었다.

비교예 2: 100% 용융 용해

경화성 수지 조성물, 수지 이송 필름, 프리프레그, 및 경화된 복합체는 하기 표 1에 표시된 폴리에폭시드와 경화제의 종류 및 양과 전술한 '제조 방법 개요'의 방법을 사용하여 제조하였으나, 분말화된 플루오렌 아민 전부를 폴리에폭시드 성분에 용해시켰다. 전술한 과정을 사용하여 시료를 시험하였다. 시험 결과는 하기 표 1에 나타나있다.

비교예 3: 100% 용융 용해

수지 조성물은 하기 표 1에 표시된 폴리에폭시드와 경화제의 종류 및 양과 전술한 '제조 방법 개요'의 방법을 사용하여 제조하였으나, 분말화된 플루오렌 아민 경화제를 폴리에폭시드 성분에 용해시키고, 플루오렌 아민 경화제 분말의 용해를 수행하는데 0.4ℓ (1 파인트) 금속 캔을 사용하였으며, 오직 수지 조성물만이 제조되었다. 시험 결과는 하기 표 1에 나타나있다.

실시예	D.E.R. TM 332(g)	EPON TM D P L- 862(g)	용해된 CAF(g)	용해된 CAF(총 CAF의 중 량%)	분산된 CAF(g)	DSC 초기 수지 T_g (°C)	프리프 레그 점 착성	RDA 경화 된 복합 체 T_g (°C)	수지 이 행
C1	554.9	0	0	0	445.2	-16.4	N/M*	N/M*	N/M*
1	554.9	0	89.0	20	356.1	-12.5	없음	176	저
2	55.5	0	13.4	30	31.2	-9.6	N/M	N/M	N/M
3	554.9	0	178.1	40	267.1	-5.0	불량	184	저
4	55.5	0	22.3	50	22.3	-0.7	N/M	N/M	N/M
5	554.9	0	267.1	60	178.1	3.2	우수	183	없음
6	55.5	0	31.2	70	13.4	7.1	N/M	N/M	N/M
7	554.9	0	356.1	80	89.0	10.7	우수	182	없음
8	55.5	0	40.1	90	4.5	14.6	N/M	N/M	N/M
C2	554.9	0	445.1	100	0	17.5	없음	188	없음
9	0	1098.3	450.9	50	450.9	-3.3	약간	149	고
C3	0	109.8	90.2	100	0	18.1	N/M	N/M	N/M

N/M: 측정할 수 없음(프리프레그가 제조되지 않음)

*시료의 구조적 일체성이 너무 낮아서 프리프레그가 제조되지 않음

주의: 실시예 1-8, C1 및 C2에 해당하는 경화된 니트 수지에 대한 RDA T_g 는 186°C인 반면, 실시예 9 및 C3에 해당하는 경화된 니트 수지에 대한 RDA T_g 는 156°C였다.

표 1의 결과에 대한 토의

표 1의 결과로 플루오렌 아민 경화제가 폴리에폭시드내에 부분적으로 용융 용해되고 부분적으로 분산되는 경우, 프리프레그 및 경화된 복합체의 특성은 경화제가 모두 분산되거나 모두 용융 용해된 시스템에 비하여 놀랄만하게 개선된다는 것을 알 수 있다. C1의 수지 조성물(0% 용융 용해)은 경화된 복합체로 전환되거나 또는 시험될 수 있는 프리프레그 제조에 대한 충분한 구조적 일체성이 부족하였다. C2는 취성이 있는 프리프레그를 제공하였다. 또한, C2 및 C3에 해당하는 자료로 플루오렌 아민이 완전히 용해되는 경우, 15°C를 초과하는 유리 전이 온도에 의해서 알 수 있는 바와 같이 프리프레그의 점착 특성이 허용가능하지 않다는 것을 알 수 있다.

용융 용해된 경화제의 양이 증가하면, C1과 관련된 문제가 해결되며, 15°C 미만의 유리 전이 값을 갖는 개선된 점착성의 프리프레그가 제공된다. 또한, 프리프레그는 '저' 내지 '없음' 등급의 수지 이행 및 경화된 니트 수지 유리 전이 온도에 비교할 만한(즉, 10°C 이내) 경화된 유리 전이 온도를 갖는 경화된 복합체를 제공한다.

이 자료로부터, 에폭시 수지 조성물이 D.E.R.TM 332 및 CAF를 포함하는 경우 용해된 경화제의 바람직한 양은 40% 내지 80% 범위이어서 점착성, 경화된 적층물 T_g, 및 수지 이행 특성의 바람직한 조합을 수득할 수 있다.

실시에 10-13

일련의 경화성 수지 조성물, 수지 이송 필름, 프리프레그 및 경화된 복합체 적층물을 하기 표 2에 표시된 바와 같이 폴리에폭시드 및 경화제의 종류 및 양을 사용하여 제조하였다. 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 이들 실시예의 폴리에폭시드는 D.E.R.TM 332 및 FEP(고체 폴리에폭시드)의 혼합물을 포함한다: 이 물질은 하기와 같이 제조하였다:

임의의 플루오렌 아민 경화제 분말을 용해시키기 전에 우선 FEP를 D.E.R.TM 332에 용해시켰다. 이는 2개의 폴리에폭시드 성분을 3.8ℓ (1.0 갤론) 금속캔 내에서 중량 측정하고 3-연신된 혼합 블레이드가 장착된 오버헤드 공기 교반기로 교반하면서 고온 플레이트를 사용하여 107℃ (225°F)로 가열함으로써 수행하였다.

균질한 단일 상 액체 수지가 수득될 때까지 가열 및 교반을 계속하였다. 이어서 D.E.R.TM 332/FEP 혼합물 온도를 연속적으로 교반하면서 149℃ (300°F)로 증가시키고, 이 시간 동안 일부분의 플루오렌 아민 경화제 분말을 연속적으로 교반하면서 단일 장입물에 첨가하였다. 경화제가 균질한 단일상 액체 수지를 제공할 때까지 교반을 계속하였다. 플루오렌 아민 경화제의 잔여량의 첨가 및 분산은 '제조 방법 개요, 수지 조성물의 제조 방법 개요'에 개시된 것과 동일한 방식으로 수행하였다. 또한 수지 이송 필름, 프리프레그, 및 경화된 복합체는 '제조 방법 개요'에 개시된 방법으로 수행하였다. 이들 수지, 프리프레그, 및 복합체에 대한 조성물 및 시험 결과는 하기 표 2에 나타나있다.

비교예 4: 0% 용융 용해

경화성 수지 조성물, 수지 이송 필름, 프리프레그, 및 경화된 복합체를 실시예 10-13에 대해 상기한 바와 같이 제조하였으나, 플루오렌 아민 경화제 분말은 전혀 용해시키지 않았다. 조성물 및 시험 결과는 하기 표 2에 나타나있다.

[표 2]

실시예	D.E.R. TM 332(g)	FEP(g)	용해된 CAF(g)	용해된 CAF(총 CAF의 중 량%)	분산된 CAF(g)	DSC 초기 수지 T _g (°C)	프리프 레그 점 착성	RDA 경화 된 복합 체 T _g (°C)	수지 이 행
C4	861.0	287.0	0	0	852.0	-5.7	불량	187	고
10	861.0	287.0	85.2	10	766.8	-5.5	약간	190	고
11	861.0	287.0	170.4	20	681.6	-0.3	약간	188	저
12	861.0	287.0	255.6	30	596.4	5.4	우수	186	저
13	861.0	287.0	340.8	40	511.2	9.4	우수	190	저

주의: 실시예 10 내지 13 및 C4에 해당하는 경화된 니트 수지의 RDA T_g는 187°C이었다.

표 2의 결과에 대한 토의

표 2의 결과로 플루오렌 아민 경화제 분말의 일부분이 수지 조성물에 예비용해되는 경우, 바람직한 조합의 점착성, 경화된 적층물 T_g, 및 수지 이행 특성을 수득할 수 있다는 것을 알 수 있다. 특히, 프리프레그 점착성은 용융 용해된 경화제의 양이 0%에서 10%로, 다시 30%로 증가할 때 '불량'에서 '약간'으로, 다시 '우수'로 개선된다. 또한 이 자료로 에폭시 수지 조성물이 D.E.R.TM 332, FEP 및 CAF를 포함하는 경우 바람직한 균형의 점착성, 경화된 적층물 T_g, 및 수지 이행 특성을 위해서 용융 용해된 경화제의 양이 30 내지 40%가 바람직하다는 것을 알 수 있다.

속성 특성

실온에서의 안정성(즉, 속성 특성)을 평가하기 위해서 제조된 때와 몇 주 후에 전술한 방법을 사용하여 실시예 3, 6, 9 및 13의 경화성 수지 조성물의 최소 점도를 측정하였다. 결과는 하기 표 3에 나타나있다.

[표 3]

실시예 번호	시간(일수)	최소 점도(포와즈)
3	0	0.3
3	65	0.4
6	0	0.8
6	28	2.2
9	0	0.4
9	46	2.8
13	0	0.4
13	35	0.8

표 3의 결과로 플루오렌 아민 경화제 분말의 40 내지 70%를 수지 조성물에 예비 용해시킨 경우, 실온에서 65일 후에 점도 특성을 보유한다는 것을 알 수 있다. 이는 금형상에 레이업하고, 임의의 특정 저장 조건을 요하지 않고 경화 전에 장시간(예를 들어, 60일)동안 실온에서 정치시킬 수 있는 프리프레그를 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 한 종 이상의 방향족 폴리에폭시드 및

(b) 한 종 이상의 플루오렌 아민 경화제를 포함하며, 상기 플루오렌 아민 경화제의 일부분이 방향족 폴리에폭시드에 용융 용해되고, 플루오렌 아민 경화제의 잔여분은 내부에 고체로서 분산되는 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 무용매인 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 방향족 폴리에폭시드내에 용융 용해된 플루오렌 아민 경화제의 양이 사용된 플루오렌 아민 경화제의 총량을 기준으로 10 내지 90 중량%의 범위내에 있는 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 방향족 폴리에폭시드내에 용융 용해된 플루오렌 아민 경화제의 양이 사용된 플루오렌 아민 경화제의 총량을 기준으로 30 내지 80 중량%의 범위내에 있는 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 방향족 폴리에폭시드내에 용융 용해된 플루오렌 아민 경화제의 양이 사용된 플루오렌 아민 경화제의 총량을 기준으로 40 내지 70 중량%의 범위내에 있는 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 에폭시 수지 조성물의 초기 유리 전이 온도가 15℃ 이하인 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 7

(a) 한 종 이상의 방향족 폴리에폭시드 및

(b) 한 종 이상의 플루오렌 아민 경화제를 포함하는 경화성 에폭시 수지 조성물로 함침시킨 섬유 보강물을 포함하며, 상기 플루오렌 아민 경화제의 일부분이 방향족 폴리에폭시드에 용융 용해되고, 플루오렌 아민 경화제의 잔여분은 내부에 고체로서 분산되는 프리프레그.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 경화성 에폭시 수지 조성물이 무용매인 프리프레그.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 방향족 폴리에폭시드에 용융 용해된 플루오렌 아민 경화제의 양이 사용된 플루오렌 아민 경화제의 총량을 기준으로 10 내지 90 중량% 범위내에 있는 프리프레그.

청구항 10

제 7 항에 있어서, 방향족 폴리에폭시드에 용융 용해된 플루오렌 아민 경화제의 양이 사용된 플루오렌 아민 경화제의 총량을 기준으로 30 내지 80 중량% 범위내에 있는 프리프레그.

청구항 11

제 7 항에 있어서, 방향족 폴리에폭시드에 용융 용해된 플루오렌 아민 경화제의 양이 사용된 플루오렌 아민 경화제의 총량을 기준으로 40 내지 70 중량% 범위내에 있는 프리프레그.

청구항 12

제 7 항에 있어서, 에폭시 수지 조성물의 초기 유리 전이 온도가 15℃이하인 프리프레그.

청구항 13

제 7 항에 개시된 경화된 프리프레그를 포함하는 경화된 복합체.

청구항 14

(a) 한 종 이상의 방향족 폴리에폭시드를 제공하는 단계;

(b) 한 종 이상의 플루오렌 아민 경화제를 제공하는 단계;

- (c) (a) 내로 (b)의 일부분을 용융 용해시켜 균질한 단일 상을 형성하는 단계;
- (d) 균일한 단일 상의 (c)에 (b)의 잔여분을 고체로서 분산시켜 수지 매트릭스를 형성하는 단계;
- (e) 섬유 보강물을 제공하는 단계; 및
- (f) 단계(d)의 수지 매트릭스를 사용하여 (e)를 함침시키는 단계를 포함하는 프리프레그를 제조하는 무용매 방법.

청구항 15

- (a) 한 종 이상의 방향족 폴리에폭시드를 제공하는 단계;
- (b) 한 종 이상의 플루오렌 아민 경화제를 제공하는 단계;
- (c) (a)의 일부분내로 (b)의 일부분을 용융 용해시켜 균질한 단일 상을 형성하는 단계;
- (d) (a)의 잔여분에 (b)의 잔여분을 분산시켜 균일한 블렌드를 형성하는 단계;
- (e) (d)의 균일한 블렌드와 (c)의 균질한 단일 상을 혼합하여 수지 매트릭스를 형성하는 단계;
- (f) 섬유 보강물을 제공하는 단계;
- (g) (e)의 수지 매트릭스로 (f)를 함침시키는 단계를 포함하는 프리프레그를 제조하는 무용매 방법.