



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0108975
(43) 공개일자 2015년10월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09J 11/08 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0031605

(22) 출원일자 2014년03월18일

심사청구일자 2014년03월18일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

박수진

서울특별시 강남구 역삼2동 716-1 개나리SK뷰아파트 503동 2103호

이슬이

인천 계양구 계산시장길 7-12, A-402 (계산동, 행복아파트)

이동수

충북 청주시 청원구 충청대로 149, 5동 606호 (울량동, 럭키아파트)

(74) 대리인

이은철

전체 청구항 수 : 총 5 항

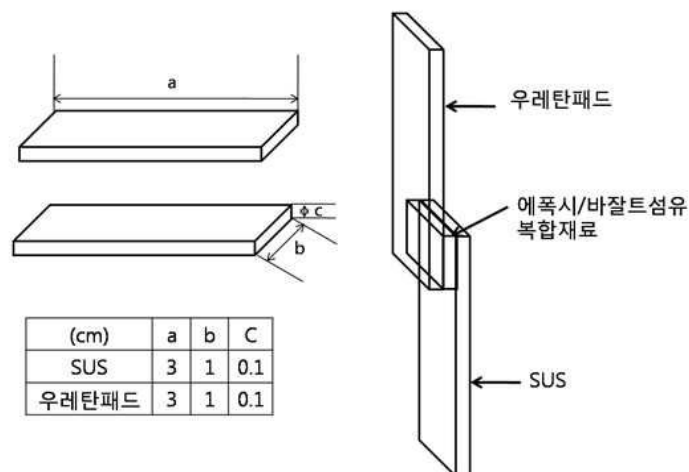
(54) 발명의 명칭 **접착력이 향상된 에폭시 및 바잘트 섬유 복합재료의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 접착력이 향상된 에폭시 및 바잘트 섬유 복합재료의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 실란 커플링제 처리에 따른 접착제용 에폭시 및 바잘트 섬유 복합재료의 제조방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 에폭시 수지와 바잘트 섬유 혼합물을 경화제와 변량 배합하고 유무기 관능기를 가지고 있는 실란 커플링제를 변량 배합하여 실란 처리한 에폭시 및 바잘트 섬유 복합재료 내의 기포를 제거함으로써, 실란 분자가 바잘트 섬유와 함께 안정된 실록산 혹은 수소 결합을 형성하여 계면 결합력을 증진시켜 접착력이 향상되는 효과가 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 에폭시 수지, 바잘트 섬유 및 경화제를 혼합하고;
- (2) 상기 혼합물에 실란 커플링제를 첨가하여 실란 커플링제가 처리된 에폭시 및 바잘트 섬유 복합재료를 제조하고;
- (3) 상기 복합재료 내의 기포를 제거하는; 단계를 포함하는 접착력이 향상된 에폭시 및 바잘트 섬유 복합재료의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 바잘트 섬유와 경화제는 에폭시 수지 전체 100 중량부에 대하여 각각 5 내지 15 중량부를 첨가하여 혼합하는 것을 특징으로 하는 접착력이 향상된 에폭시 및 바잘트 섬유 복합재료의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 실란 커플링제는 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란(GPTMS), 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란(MPTMS), 3-아미노프로필 트리메톡시실란(APTMS) 및 3-이소시아네이트프로필 트리메톡시실란(ICPTMS)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 트리메톡시실란인 것을 특징으로 하는 접착력이 향상된 에폭시 및 바잘트 섬유 복합재료의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 실란 커플링제는 에폭시 수지 전체 100 중량부에 대하여 0.5 내지 20 중량부를 첨가하는 것을 특징으로 하는 접착력이 향상된 에폭시 및 바잘트 섬유 복합재료의 제조방법.

청구항 5

에폭시 수지 전체 100 중량부에 대하여 바잘트 섬유 및 경화제를 각각 5 내지 15 중량부로 함유하고, 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란(GPTMS), 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란(MPTMS), 3-아미노프로필 트리메톡시실란(APTMS) 및 3-이소시아네이트프로필 트리메톡시실란(ICPTMS)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 실란 커플링제를 0.5 내지 20 중량부로 함유하되, 원심혼합기로 복합재료 내 기포를 제거한 접착력이 향상된 에폭시 및 바잘트 섬유 복합재료.

발명의 설명

기술분야

본 발명은 접착력이 향상된 에폭시 및 바잘트 섬유 복합재료의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 실

란 커플링제 처리에 따른 접착제용 에폭시 및 바잘트 섬유 복합재료의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 이종 소재 간의 접합력 향상을 위해 접착제를 이용한 접합이 널리 사용되고 있는데, 이러한 접착제는 일반적으로 에폭시 접착제가 널리 사용되고 있다. 에폭시 수지는 접착성 및 내구성이 우수하고, 경화제와 조합에 따라 그 특성을 용이하게 바꿀 수 있기 때문에 항공, 선박, 전기, 토목 등의 분야에서 다양하게 사용되고 있다.
- [0003] 에폭시 수지는 탄소원자 두 개가 산소원자 하나와 서로 환을 이루어 생성된 epoxy, epoxide, oxirane, othoxyline group으로 명명되는 three membered ring을 함유하는 수지이다. 이 에폭시 링이 수많은 화합물과 반응할 수 있는 가능성을 부여하여 에폭시 시스템의 풍부한 다양성의 근원이 된다. 또한, 용도에 따른 색상과 표면조직 선택이 용이하며 경화반응 시 경화속도 조절이 용이한 장점을 지니고 있다. 주사슬에서 에테르 결합의 경우 자유 회전이 가능하여 가소성이 부여될 수 있고 친수성인 수산기와 소수성인 탄화수소가 규칙적으로 분포하고 있어 접착성과 반응성이 우수하다.
- [0004] 에폭시 접착제의 경우 기계적, 기능적 물성 향상을 위해 열 표면처리, 화학적 표면처리, 전기화학적 표면처리, 표면코팅 및 커플링제 처리 등과 같은 충전제 또는 고분자 표면처리 방법이 이용되어 왔으며, 관련 선행기술로 한국 등록특허 10-0943700(B-스테이지 온도조건의 변동폭을 허용하는 B-스테이지에폭시 접착제 조성물) 등이 있다. 이에, 본 발명은 에폭시/바잘트섬유 복합재료의 접착력 향상을 목적으로 첨가제로 실란 커플링제를 이용하여 실란 커플링제의 종류와 함량에 따른 에폭시 수지 접착제의 분산성 향상, 응집 방지, 안정된 실록산 혹은 수소 결합 형성, 그리고 가교나 상호 확산을 통해 기존 에폭시 수지에 비해 향상된 접착 특성을 갖는 에폭시/바잘트섬유 복합재료의 제조방법을 제공하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명의 목적은 접착력이 우수한 에폭시 및 바잘트 섬유 복합재료를 제조하는 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 에폭시 수지, 바잘트 섬유 및 경화제를 혼합하고; (2) 상기 혼합물에 실란 커플링제를 첨가하여 실란 커플링제가 처리된 에폭시 및 바잘트 섬유 복합재료를 제조하고; (3) 상기 복합재료 내의 기포를 제거하는; 단계를 포함하는 접착력이 향상된 에폭시 및 바잘트 섬유 복합재료의 제조방법을 제공한다.
- [0007] 상기 바잘트 섬유와 경화제는 에폭시 수지 전체 100 중량부에 대하여 각각 5 내지 15 중량부를 첨가하여 혼합하는 것을 특징으로 한다.
- [0008] 상기 실란 커플링제는 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란(GPTMS), 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란(MPTMS), 3-아미노프로필 트리메톡시실란(APTMS) 및 3-이소시아네이트프로필 트리메톡시실란(ICPTMS)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 트리메톡시실란인 것을 특징으로 한다.
- [0009] 상기 실란 커플링제는 에폭시 수지 전체 100 중량부에 대하여 0.5 내지 20 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 15 중량부를 첨가하는 것을 특징으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 에폭시 수지 전체 100 중량부에 대하여 바잘트 섬유 및 경화제를 각각 5 내지 15 중량부로 함유하고, 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란(GPTMS), 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란(MPTMS), 3-아미노프로필 트리메톡시실란(APTMS) 및 3-이소시아네이트프로필 트리메톡시실란(ICPTMS)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 실란 커플링제를 0.5 내지 20 중량부로 함유하되, 원심혼합기로 복합재료 내 기포를 제거한 접착력이 향상된 에폭시 및 바잘트 섬유 복합재료를 제공한다.

발명의 효과

- [0011] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 에폭시 수지와 바잘트 섬유 혼합물을 경화제와 변량 배합하고 유무기 관능기를 가지고 있는 실란 커플링제를 변량 배합하여 실란 처리한 에폭시 및 바잘트 섬유 복합재료 내의 기포를 제거함으로써, 실란 분자가 바잘트 섬유와 함께 안정된 실록산 혹은 수소 결합을 형성하여 계면 결합력을 증진시켜 접

착력이 향상되는 효과가 있다.

- [0012] 또한, 상기 계면 결합력이 증진되어 접착력이 향상된 에폭시 및 바자트 섬유 복합재료는 분산성 향상, 응집 방지, 안정된 실록산 혹은 수소 결합 형성, 가교나 상호 확산을 통해 기존 에폭시 수지에 비하여 향상된 접착 특성을 보여 항공, 선박, 전기, 토목 등 다양한 분야에 응용이 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 우레탄 패드와 철판 사이에 본 발명에 따른 복합재료를 도포한 경화 시편 모식도.
도 2는 본 발명에 따른 복합재료의 실란 커플링제 종류별, 함량별 접착력 결과 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0015] 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 에폭시 수지 및 바자트 섬유 복합재료는 충전제로 실란 커플링제를 이용하고 원심혼합기로 복합재료 내 기포를 제거함으로써 분산성 향상, 응집 방지, 안정된 실록산 혹은 수소 결합 형성, 가교나 상호 확산을 통해 접착능이 향상되는 효과가 있으며, 본 발명의 실험예에서 보는 바와 같이 기존 복합재료에 비하여 1 내지 80 %의 접착력 증가율을 나타내는 효과가 있다.
- [0016] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0017] **실시예 1.**
- [0018] 디글리시딜 에테르 비스페놀 A(DGEBA)계 에폭시 수지(YD-128, 국도화학) 전체 100 중량부에 대하여 현대 화이바(주)에서 생산한 HD 324-01(23X23 count/inch, 중량 248 g/m²) 바자트섬유와 DETA(국도화학) 경화제를 각각 10 중량부로 혼합하고, 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란(GPTMS) 실란 커플링제를 1 중량부로 배합하여 원심혼합기(Planetary Centrifugal Mixer, Are-310, THINKY Inc., USA)를 이용하여 에폭시 내의 기포를 제거하여 에폭시/바자트섬유 복합재료를 제조하였다.
- [0019] **실시예 2.**
- [0020] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 실란 커플링제가 처리된 에폭시/바자트섬유 복합재료 시편 제조를 위하여 DGEBA계 에폭시 수지에 바자트섬유와 DETA 경화제 함량을 각각 10 중량부, 실란 커플링제를 3-메타크릴 옥시프로필 트리메톡시실란(MPTMS)로 사용하고 5 중량부로 배합하여 제조하였다.
- [0021] **실시예 3.**
- [0022] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 실란 커플링제가 처리된 에폭시/바자트섬유 복합재료 시편 제조를 위하여 DGEBA계 에폭시 수지에 바자트섬유와 DETA 경화제 함량을 각각 10 중량부, 실란 커플링제를 3-아미노프로필 트리메톡시실란(APTMS)로 사용하고 5 중량부로 배합하여 제조하였다.
- [0023] **실시예 4.**
- [0024] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 실란 커플링제가 처리된 에폭시/바자트섬유 복합재료 시편 제조를 위하여 DGEBA계 에폭시 수지에 바자트섬유와 DETA 경화제 함량을 각각 10 중량부, 실란 커플링제를 3-이소시아네이트프로필 트리메톡시실란(ICPTMS)로 사용하고 10 중량부로 배합하여 제조하였다.
- [0025] **실시예 5.**
- [0026] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 실란 커플링제가 처리된 에폭시/바자트섬유 복합재료 시편 제조를 위하여 DGEBA계 에폭시 수지에 바자트섬유와 DETA 경화제 함량을 각각 10 중량부, 실란 커플링제를 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란(GPTMS)로 사용하고 10 중량부로 배합하여 제조하였다.
- [0027] **실시예 6.**
- [0028] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 실란 커플링제가 처리된 에폭시/바자트섬유 복합재료 시편 제조를 위하여 DGEBA계 에폭시 수지에 바자트섬유와 TETA(국도화학) 경화제 함량을 각각 10 중량부, 실란 커플링제를

3-글리시독시프로필 트리메톡시실란(GPTMS)로 사용하고 10 중량부로 배합하여 제조하였다.

실시예 7.

상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 실란 커플링제가 처리된 에폭시/바자트섬유 복합재료 시편 제조를 위하여 DGEBA계 에폭시 수지에 바자트섬유와 DETA 경화제 함량을 각각 10 중량부, 실란 커플링제를 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란(GPTMS)로 사용하고 15 중량부로 배합하여 제조하였다.

실시예 8.

디글리시딜 에테르 비스페놀 F(DGEBF)계 에폭시 수지(YDF-170, 국도화학) 전체 100 중량부에 대하여 현대 화이바(주)에서 생산한 HD 324-01(23X23 count/inch, 중량 248 g/m²) 바자트섬유와 DETA(국도화학) 경화제를 각각 10 중량부로 혼합하고, 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란(GPTMS) 실란 커플링제를 10 중량부로 배합하여 원심혼합기(Planetary Centrifugal Mixer, Are-310, THINKY Inc., USA)를 이용하여 에폭시 내의 기포를 제거하여 에폭시/바자트섬유 복합재료를 제조하였다.

실시예 9.

상기 실시예 8과 동일하게 과정을 실시하되, 실란 커플링제가 처리된 에폭시/바자트섬유 복합재료 시편 제조를 위하여 DGEBF계 에폭시 수지에 바자트섬유와 DETA 경화제 함량을 각각 10 중량부, 실란 커플링제를 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란(MPTMS)로 사용하고 1 중량부로 배합하여 제조하였다.

실시예 10.

상기 실시예 8과 동일하게 과정을 실시하되, 실란 커플링제가 처리된 에폭시/바자트섬유 복합재료 시편 제조를 위하여 DGEBF계 에폭시 수지에 바자트섬유와 TETA(국도화학) 경화제 함량을 각각 10 중량부, 실란 커플링제를 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란(MPTMS)로 사용하고 1 중량부로 배합하여 제조하였다.

실시예 11.

상기 실시예 8과 동일하게 과정을 실시하되, 실란 커플링제가 처리된 에폭시/바자트섬유 복합재료 시편 제조를 위하여 DGEBF계 에폭시 수지에 바자트섬유와 DETA 경화제 함량을 각각 10 중량부, 실란 커플링제를 3-아미노프로필 트리메톡시실란(APTMS)로 사용하고 10 중량부로 배합하여 제조하였다.

실시예 12.

상기 실시예 8과 동일하게 과정을 실시하되, 실란 커플링제가 처리된 에폭시/바자트섬유 복합재료 시편 제조를 위하여 DGEBF계 에폭시 수지에 바자트섬유와 DETA 경화제 함량을 각각 10 중량부, 실란 커플링제를 3-이소시아네이트프로필 트리메톡시실란(ICPTMS)로 사용하고 10 중량부로 배합하여 제조하였다.

실시예 13.

트리클리시딜-p-아미노페놀 에테르(TGAP) 3 관능성 에폭시 수지(MY 0510, Huntsman) 전체 100 중량부에 대하여 현대 화이바(주)에서 생산한 HD 324-01(23X23 count/inch, 중량 248 g/m²) 바자트섬유와 DETA(국도화학) 경화제를 각각 10 중량부로 혼합하고, 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란(GPTMS) 실란 커플링제를 5 중량부로 배합하여 원심혼합기(Planetary Centrifugal Mixer, Are-310, THINKY Inc., USA)를 이용하여 에폭시 내의 기포를 제거하여 에폭시/바자트섬유 복합재료를 제조하였다.

실시예 14.

상기 실시예 13과 동일하게 과정을 실시하되, 실란 커플링제가 처리된 에폭시/바자트섬유 복합재료 시편 제조를 위하여 TGAP 에폭시 수지에 바자트섬유와 DETA 경화제 함량을 각각 10 중량부, 실란 커플링제를 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란(MPTMS)로 사용하고 10 중량부로 배합하여 제조하였다.

실시예 15.

상기 실시예 13과 동일하게 과정을 실시하되, 실란 커플링제가 처리된 에폭시/바자트섬유 복합재료 시편 제조를 위하여 TGAP 에폭시 수지에 바자트섬유와 DETA 경화제 함량을 각각 10 중량부, 실란 커플링제를 3-아미노프로필 트리메톡시실란(APTMS)로 사용하고 15 중량부로 배합하여 제조하였다.

실시예 16.

[0048] 상기 실시예 13과 동일하게 과정을 실시하되, 실란 커플링제가 처리된 에폭시/바자트섬유 복합재료 시편 제조를 위하여 TGAP 에폭시 수지에 바자트섬유와 TETA(국도화학) 경화제 함량을 각각 10 중량부, 실란 커플링제를 3-아미노프로필 트리메톡시실란(APTMS)로 사용하고 15 중량부로 배합하여 제조하였다.

[0049] **실시예 17.**

[0050] 상기 실시예 13과 동일하게 과정을 실시하되, 실란 커플링제가 처리된 에폭시/바자트섬유 복합재료 시편 제조를 위하여 TGAP 에폭시 수지에 바자트섬유와 DETA 경화제 함량을 각각 10 중량부, 실란 커플링제를 3-이소시아네이트프로필 트리메톡시실란(ICPTMS)로 사용하고 5 중량부로 배합하여 제조하였다.

[0051] **비교예 1.**

[0052] 디글리시딜 에테르 비스페놀 A(DGEBA)계 에폭시 수지(YD-128, 국도화학) 전체 100 중량부에 대하여 현대 화이바(주)에서 생산한 HD 324-01(23X23 count/inch, 중량 248 g/m²) 바자트섬유와 DETA(국도화학) 경화제를 각각 10 중량부로 혼합하고, 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란(GPTMS) 실란 커플링제를 0 중량부로 배합하여 원심혼합기(Planetary Centrifugal Mixer, Are-310, THINKY Inc., USA)를 이용하여 에폭시 내의 기포를 제거하여 에폭시/바자트섬유 복합재료를 제조하였다.

표 1. 에폭시/바자트섬유 복합재료의 제조 조건

샘플명	에폭시 수지	실란 커플링제 종류	실란 커플링제 양 (phr)	경화 온도	경화 시간 (h)	경화제
실시예 1	DGEBA	GPTMS	1	상온	24	DETA
실시예 2	DGEBA	MPTMS	5	상온	24	DETA
실시예 3	DGEBA	APTMS	5	상온	24	DETA
실시예 4	DGEBA	ICPTMS	10	상온	24	DETA
실시예 5	DGEBA	GPTMS	10	상온	24	DETA
실시예 6	DGEBA	GPTMS	10	상온	24	TETA
실시예 7	DGEBA	GPTMS	15	상온	24	DETA
실시예 8	DGEBF	GPTMS	10	상온	24	DETA
실시예 9	DGEBF	MPTMS	1	상온	24	DETA
실시예 10	DGEBF	MPTMS	1	상온	24	TETA
실시예 11	DGEBF	APTMS	10	상온	24	DETA
실시예 12	DGEBF	ICPTMS	10	상온	24	DETA
실시예 13	TGAP	GPTMS	5	상온	24	DETA
실시예 14	TGAP	MPTMS	10	상온	24	DETA
실시예 15	TGAP	APTMS	15	상온	24	DETA
실시예 16	TGAP	APTMS	15	상온	24	TETA
실시예 17	TGAP	ICPTMS	5	상온	24	DETA
비교예 1	DGEBA	GPTMS	0	상온	24	DETA

[0053]

[0054] **측정에 1. 에폭시/바자트 섬유 복합재료의 접착력 특성**

[0055] 접착력 특성을 관찰하기 위해 우레판 패드와 철판 사이에 도포하여 상온에서 24 시간 동안 경화시킨 후 접착력 시편을 제조하였으며, 제작한 시편을 통해 상온에서 UTM(Universal Testing Machine)을 사용하여 접착력을 측정하였다.

표 2. 비교예 1에 의해 제조된 기존 에폭시/바자트섬유 복합재료 대비 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조한 에폭시/바자트섬유 복합재료의 접착력 증가율 측정 결과

샘플명	접착력 증가율 (%)
실시예 1	9.6
실시예 2	35.9
실시예 3	37.4
실시예 4	22.9
실시예 5	75.9
실시예 6	75.6
실시예 7	48.9
실시예 8	14.4
실시예 9	42.7
실시예 10	42.3
실시예 11	3.6
실시예 12	17.2
실시예 13	7.8
실시예 14	1.9
실시예 15	24.3
실시예 16	24.1
실시예 17	17.4
비교예 1	2.2

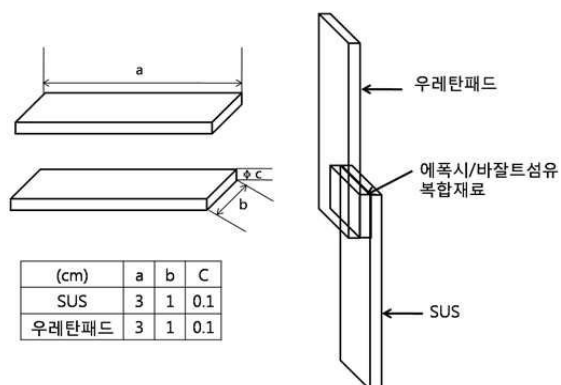
[0056]

[0057]

이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

