(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0058519
(43) 공개일자 2018년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 13/395 (2006.01) *D06M 14/36* (2006.01)
D06M 101/40 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D06M 13/395 (2013.01)
D06M 14/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0157578
(22) 출원일자 2016년11월24일
심사청구일자 2017년09월26일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
김상우
경기도 고양시 일산서구 가좌2로 22, 613동 1201호
이진우
경남 창원시 성산구 토월로27번길 18, 103동 404호 (상남동, 상남꿈에그린)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

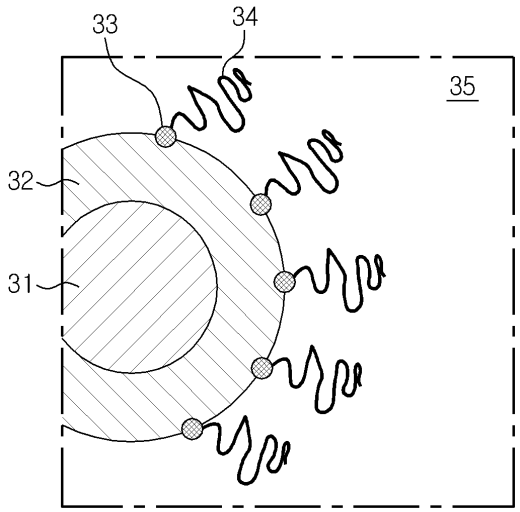
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **탄소섬유용 사이징제, 계면접착력이 향상된 탄소섬유, 이를 이용한 중합 반응형 탄소섬유 강화 고분자 복합재료 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본원 발명은 탄소섬유용 사이징제, 계면접착력이 향상된 탄소섬유, 이를 이용한 중합 반응형 탄소섬유 강화 고분자 복합재료 및 이의 제조방법에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 디이소시아네이트 화합물의 두개의 이소시아네이트기 중 하나의 이소시아네이트기와 ε-카프로락탐(caprolactam)의 반응을 통하여 제조되는 블록이소시아네이트 화합물과 페녹시 수지를 포함하는 탄소섬유용 사이징제 및 이를 이용한 계면접착력이 향상된 탄소섬유의 제조, 계면접착력이 향상된 탄소섬유를 이용한 중합 반응형 탄소섬유 강화 고분자 복합재료 및 이의 제조방법에 대한 것이다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
D06M 2101/40 (2013.01)
(72) 발명자
성동기
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 216동 304호 (반림동, 트리비앙아파트)
엄문광
경상남도 창원시 성산구 동산로 115, 118동 1305호 (상남동, 대동아파트)
이강은
경상남도 창원시 성산구 중앙대로 75, 1832호 (중앙동)
박태훈
경상남도 창원시 성산구 동산로 115, 112동 2201호(상남동, 대동아파트)
오영석
경상남도 김해시 율하2로 125, 1003동 1401호 (율하동, 율현마을 동원로얄듀크아파트1차)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK4631
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 주요사업
연구과제명 자동차 복합재용 열가소성 수지 및 반응성 고속 성형 기술 개발(2/3)
기 여 율 1/1
주관기관 국가과학기술연구회
연구기간 2016.01.01 ~ 2016.12.31

명 세 서

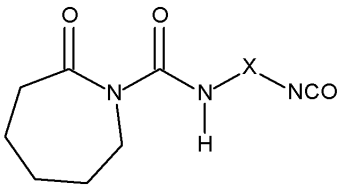
청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 화합물; 및

페녹시(phenoxy)계 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소섬유용 사이징제:

<화학식 1>

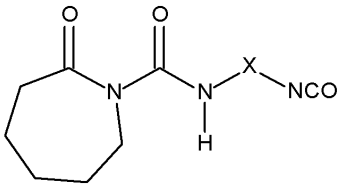


상기 화학식 1에서, X는 탄소수 2 내지 20의 지방족, 방향족, 지환식(alicyclic), 또는 방향지방족 탄화수소이다.

청구항 2

하기 화학식 1의 화합물과 페녹시(phenoxy)계 수지의 하이드록시기 사이의 우레탄(urethane) 결합 형성 반응을 통하여 제조되는 것을 특징으로 하는 탄소섬유용 사이징제:

<화학식 1>

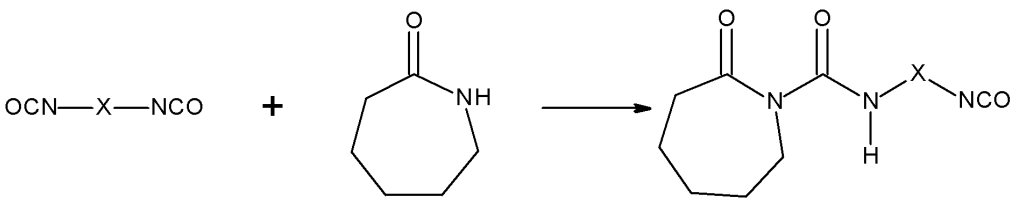


상기 화학식 1에서, X는 탄소수 2 내지 20의 지방족, 방향족, 지환식(alicyclic), 또는 방향지방족 탄화수소이다.

청구항 3

하기의 반응식 1에 따라 디이소시아네이트 화합물의 두개의 이소시아네이트기 중 하나의 이소시아네이트기와 ε-카프로락탐(caprolactam)을 반응시키는 블록 이소시아네이트 제조단계;

<반응식 1>



Diisocyanate Caprolactam Block isocyanate

상기 반응식 1에서, X는 탄소수 2 내지 20의 지방족, 방향족, 지환식(alicyclic), 또는 방향지방족 탄화수소이다.

및 상기 블록 이소시아네이트의 남아있는 다른 하나의 이소시아네이트기와 페녹시(phenoxy)계 수지의 하이드록

시기를 반응시키는 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시계 수지 제조단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소섬유용 사이징제의 제조방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 디이소시아네이트 화합물은 지방족, 방향족, 지환식(alicyclic), 또는 방향지방족 화합물로 분자 구조 내에 2개의 이소시아네이트기를 함유하는 것을 특징으로 하는 탄소섬유용 사이징제의 제조방법.

청구항 5

청구항 3에 있어서,

상기 디이소시아네이트 화합물은 에틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 노나메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 2,2-디메틸펜탄 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 데카메틸렌 디이소시아네이트, 부텐 디이소시아네이트, 1,3-부타디엔-1,4-디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸 헥사메틸렌디이소시아네이트, 1,6,11-운데칸 트리이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 리신 디이소시아네이트, 2,6-디이소시아네이트메틸카프로에이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)푸마레이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)카르보네이트, 2-이소시아네이트에틸-2,6-디이소시아네이트헥사노에이트, 1,3,6-헤키사메치렌트리이소시아네이트, 1,8-디이소시아나토-4-이소시아나토메틸 옥탄, 2,5,7-트리메틸-1,8-디이소시아나토-5-이소시아나토메틸 옥탄, 비스(이소시아나토에틸) 카보네이트, 비스(이소시아나토에틸) 에테르, 1,4-부틸렌글리콜디 프로필 에테르-ω,ω'-디이소시아네이트, 리진 디이소시아나토 메틸에스테르, 리진트리이소시아네이트, 2-이소시아나토에틸-2,6-디이소시아나토 에틸-2,6-디이소시아나토 헥사노에이트, 2-이소시아나토 프로필-2,6-디이소시아나토 헥사노에이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 지방족 이소시아네이트 인 것을 특징으로 하는 탄소섬유용 사이징제의 제조방법.

청구항 6

청구항 3에 있어서,

상기 디이소시아네이트 화합물은 1, 3-페닐렌디이소시아네이트($C_6H_4(NCO)_2$), 1, 4-페닐렌디이소시아네이트($C_6H_4(NCO)_2$), 톨루엔-2, 4-디이소시아네이트($CH_3C_6H_3(NCO)_2$), 톨루엔-2, 6-디이소시아네이트($CH_3C_6H_3(NCO)_2$), 톨루엔-2, 5-디이소시아네이트($CH_3C_6H_3(NCO)_2$), 톨루엔-3, 5-디이소시아네이트($CH_3C_6H_3(NCO)_2$), 1, 3-디메틸벤젠-2, 4-디이소시아네이트($(CH_3)_2C_6H_2(NCO)_2$), 1, 3-메틸벤젠-4, 6-디이소시아네이트($(CH_3)_2C_6H_2(NCO)_2$), 1, 4-메틸벤젠-2, 5-디이소시아네이트($(CH_3)_2C_6H_2(NCO)_2$), 1-에틸벤젠-2, 4-디이소시아네이트($C_2H_5\cdot C_6H_3(NCO)_2$), 1-이소프로필벤젠-2, 4-디이소시아네이트(i-$C_3H_7C_6H_3(NCO)_2$), 1-클로로벤젠-2, 4-디이소시아네이트($ClC_6H_3(NCO)_2$), 1-니트로벤젠-2, 4-디이소시아네이트($O_2NC_6H_3(NCO)_2$), 1-메톡시벤젠-2, 4-디이소시아네이트($CH_3OC_6H_3(NCO)_2$), 1-메톡시벤젠-2, 5-디이소시아네이트($CH_3OC_6H_3(NCO)_2$), 1-에톡시벤젠-2, 4-디이소시아네이트($C_2H_5OC_6H_3(NCO)_2$), 아조벤젠-4, 4'-디이소시아네이트($OCNC_6H_4N=NC_6H_4NCO$), 디페닐에테르-4, 4'-디이소시아네이트($OCNC_6H_4OC_6H_4NCO$), 나프탈렌-1, 4 -디이소시아네이트($C_{10}H_6(NCO)_2$), 나프탈렌-1, 5-디이소시아네이트($C_{10}H_6(NCO)_2$), 나프탈렌-2, 6-디이소시아네이트($C_{10}H_6(NCO)_2$), 나프탈렌 -2, 7-디이소시아네이트($C_{10}H_6(NCO)_2$), 비페닐-4, 4'-디이소시아네이트($OCNC_6H_4C_6H_4NCO$), 3, 3'-디메틸-비페닐-4, 4'-디이소시아네이트($[OCN(CH_3)C_6H_3-]_2$), 3, 3'-디메톡시비페닐-4, 4'-디이소시아네이트($[OCN(CH_3O)C_6H_3-]_2$), 디페닐메탄-4, 4'-디이소시아네이트($OCNC_6H_4CH_2C_6H_4NCO$), 디페닐디메틸메탄-4, 4'-디이소시아네이트($((CH_3)_2C[C_6H_4NCO]_2$), 벤조페논-3, 3'-디이소시아네이트($OC[C_6H_4NCO]_2$), 플루오렌-2, 7-디이소시아네이트($C_{13}H_8(NCO)_2$), 안트라퀴논-2, 6-디이소시아네이트($C_{14}H_6O_2(NCO)_2$), 9-에틸카르바졸-3, 6-디이소시아네이트($C_{14}H_{11}N(NCO)_2$), 피렌-3, 8-디이소시아네이트($C_{16}H_8(NCO)_2$), 크리센-2, 8-디이소시아네이트($C_{18}H_{10}(NCO)_2$)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 방향족 이소시아네이트 인 것을 특징으로 하는 탄소섬유용 사이징제의 제조방법.

청구항 7

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 탄소섬유용 사이징제로 표면 처리된 것을 특징으로 하는 계면접착력이 향상된 탄소섬유.

청구항 8

청구항 7에 기재된 계면접착력이 향상된 탄소섬유; 및

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

청구항 9

청구항 8에 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 10

청구항 8에 있어서,

상기 고분자 기재(matrix)는 폴리아미드(polyamide)인 것을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료.

청구항 11

탄소섬유를 청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 탄소섬유용 사이징제로 표면 처리하는 탄소섬유 표면처리 단계;

상기 사이징제로 표면 처리된 탄소섬유에 ε-카프로락탐(caprolactam)을 함침하는 단량체 함침단계; 및

함침된 ε-카프로락탐(caprolactam)을 중합하는 단량체 중합단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합 반응형 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 단량체 중합단계는 탄소섬유의 표면에 코팅된 사이징제가 개시제 역할을 하여 ε-카프로락탐(caprolactam)의 중합이 이루어지는 것을 특징으로 하는 중합 반응형 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 제조방법.

청구항 13

청구항 11에 있어서,

상기 단량체 중합단계는 별도 개시제의 추가에 의해서 ε-카프로락탐(caprolactam)의 중합이 이루어지는 것을 특징으로 하는 중합 반응형 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 제조방법.

청구항 14

청구항 11에 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 중합 반응형 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원 발명은 탄소섬유용 사이징제, 계면접착력이 향상된 탄소섬유, 이를 이용한 중합 반응형 탄소섬유 강화 고

분자 복합재료 및 이의 제조방법에 대한 것이다.

[0002] 보다 구체적으로는 디이소시아네이트 화합물의 두개의 이소시아네이트기 중 하나의 이소시아네이트기와 ε-카프로락탐(caprolactam)의 반응을 통하여 제조되는 블록이소시아네이트 화합물과 페녹시 수지를 포함하는 탄소섬유용 사이징제 및 이를 이용한 계면접착력이 향상된 탄소섬유의 제조, 계면접착력이 향상된 탄소섬유를 이용한 중합 반응형 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 기술을 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] 한편, 최근 열가소성 수지 복합재료의 고속성형의 방안으로 반응성 성형공정(reactive processing)이 많은 관심을 받고 있는데 기존 방식은 고분자 수지를 가열하여 녹인 후 이를 탄소섬유 함침하는 반면에 반응성 중합 반응을 사용하는 공정의 경우에는 저점도의 단량체가 탄소섬유에 효과적으로 함침 후 반응을 통하여 고분자화가 가능하므로 종래 기술에 비하여 함침성이 우수하여 계면 접착력 향상 및 공극률의 감소의 효과가 크므로 결과적으로 우수한 물성의 복합재료의 제조의 속도 향상을 가져올 수 있다.

[0019] 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 향상 및 고속 성형을 위한 방법을 제시하고 있지는 못하고 있다.

[0021] 이에, 본 발명자들은 계면 접합력이 향상된 열가소성 수지 기반 탄소섬유 복합재료에 대해 연구하던 중, 탄소섬유 및 열가소성 고분자 기재 간 계면접착력 강화가 가능한 탄소섬유용 사이징제, 이를 이용한 계면접착력이 향상된 탄소섬유의 제조, 계면접착력이 향상된 탄소섬유를 이용한 중합 반응형 탄소섬유 강화 고분자 복합재료 및 이의 제조방법을 개발하고, 본원 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0022] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1482452호.

발명의 내용

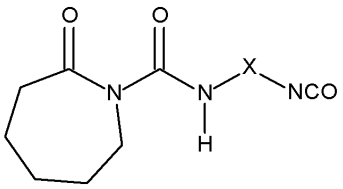
해결하려는 과제

[0023] 본원 발명의 목적은 계면접착력 강화가 가능한 탄소섬유용 사이징제, 이를 이용한 계면접착력이 향상된 탄소섬유의 제조, 계면접착력이 향상된 탄소섬유를 이용한 중합 반응형 탄소섬유 강화 고분자 복합재료 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0024] 본원 발명에서는 상기 과제를 해결하기 위하여 하기 화학식 1의 화합물; 및페녹시(phenoxy)계 수지를 포함하는 탄소섬유용 사이징제를 제공한다.

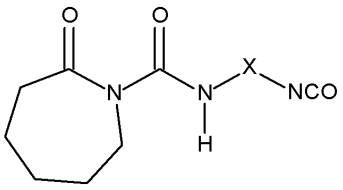
[0025] <화학식 1>

[0026] 

[0027] 상기 화학식 1에서, X는 탄소수 2 내지 20의 지방족, 방향족, 지환식(alicyclic), 또는 방향지방족 탄화수소이다.

[0029] 또한, 본원 발명에서는 하기 화학식 1의 화합물과 페녹시(phenoxy)계 수지의 하이드록시기 사이의 우레탄(urethane) 결합 형성 반응을 통하여 제조되는 탄소섬유용 사이징제를 제공한다.

[0030] <화학식 1>

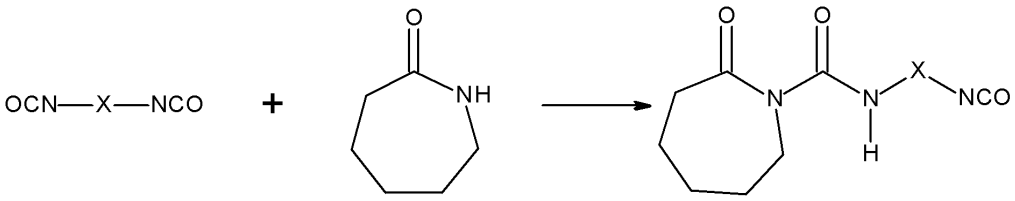


[0031]

[0032] 상기 화학식 1에서, X는 탄소수 2 내지 20의 지방족, 방향족, 지환식(alicyclic), 또는 방향지방족 탄화수소이다.

[0034] 또한, 본원 발명에서는 하기의 반응식 1에 따라 디이소시아네이트 화합물의 두개의 이소시아네이트기 중 하나의 이소시아네이트기와 ε-카프로락탐(caprolactam)을 반응시키는 블록 이소시아네이트 제조단계; 및 상기 블록 이소시아네이트의 남아있는 다른 하나의 이소시아네이트기와 페녹시(phenoxy)계 수지의 하이드록시기를 반응시키는 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시계 수지 제조단계를 포함하는 탄소섬유용 사이징제의 제조방법을 제공한다.

[0035] <반응식 1>



[0036] Diisocyanate Caprolactam Block isocyanate

[0037] 상기 반응식 1에서, X는 탄소수 2 내지 20의 지방족, 방향족, 지환식(alicyclic), 또는 방향지방족 탄화수소이다.

[0039] 또한, 본원 발명에서는 상기 탄소섬유용 사이징제로 표면 처리된 계면접착력이 향상된 탄소섬유를 제공한다.

[0041] 또한, 본원 발명에서는 상기 계면접착력이 향상된 탄소섬유; 및 상기 탄소섬유가 강화재(reinforcement)로써 포함된 고분자 기재(matrix)를 포함하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료를 제공한다.

[0043] 또한, 본원 발명에서는 탄소섬유를 상기 탄소섬유용 사이징제로 표면 처리하는 탄소섬유 표면처리 단계; 상기 사이징제로 표면 처리된 탄소섬유에 ε-카프로락탐(caprolactam)을 함침하는 단량체 함침단계; 및 함침된ε-카프로락탐(caprolactam)을 중합하는 단량체 중합단계를 포함하는 중합 반응형 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0044] 본원 발명에 따른 탄소섬유용 사이징제, 이를 이용한 계면접착력이 향상된 탄소섬유의 제조, 계면접착력이 향상된 탄소섬유를 이용한 중합 반응형 탄소섬유 강화 고분자 복합재료 및 이의 제조방법은 탄소섬유와 수지의 계면결합력을 향상 시킬 수 있다.

[0045] 또한, 탄소섬유의 함침도가 향상되므로 제조되는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 내부에 형성되는 공극을 최소화 하여 강도 향상에 큰 효과가 있다.

[0046] 또한, 종래의 열경화성 수지와의 복합재료와 달리 경화과정이 필요 없는 열가소성 수지와의 복합재의 효율적인

제조가 가능하고, 이러한 열가소성 복합소재의 경우는 용접(welding)/재활용(recycle)이 가능한 장점이 있다.

[0047] 또한, 본원 발명에 따른 중합 반응형 탄소섬유 강화 고분자 복합재료 및 이의 제조방법은 기존에 열가소성 수지를 용융 후 탄소섬유에 함침하는 공정에 비하여 저점도의 단량체가 탄소섬유에 함침 후 반응을 통하여 고분자화가 가능하므로 합침성이 우수하고 제작속도가 빠른 고속성형에 적합한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은 본원 발명의 일 구현예에 따른 탄소섬유용 사이징제의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2는 본원 발명의 일 구현예에 따른 중합 반응형 고분자 복합재료의 제조장치를 나타낸 개념도이다.

도 3은 본원 발명의 일 구현예에 따른 사이징제의 탄소섬유와 고분자 수지 매트릭스 간의 계면접착력 향상을 나타낸 개념도이다.

도 4는 본원 발명의 일 구현예에 따른 복합재료 시편의 형상 및 시험 전 후의 상태를 나타낸 사진이다.

도 5는 본원 발명의 일 구현예에 따른 복합재료의 시편 형상 및 시험 전 후의 상태를 나타낸 사진이다.

도 6은 본원 발명의 일 구현예에 따른 복합재료의 전단시험 결과 그래프이다.

도 7은 본원 발명의 일 구현예에 따른 복합재료의 전단시험 결과 그래프이다.

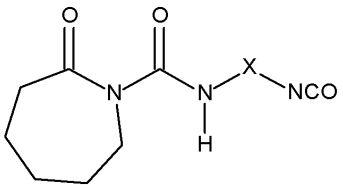
도 8은 본원 발명의 일 구현예에 따른 복합재료의 전단시험결과를 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 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.

[0051] 본원 발명에서는 상기 과제를 해결하기 위하여 하기 화학식 1의 화합물; 및페녹시(phenoxy)계 수지를 포함하는 탄소섬유용 사이징제를 제공한다.

[0052] <화학식 1>

[0053] 

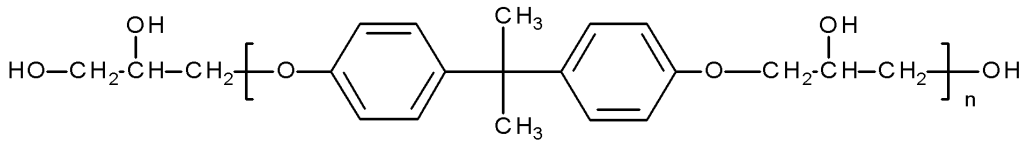
[0054] 상기 화학식 1에서, X는 탄소수 2 내지 20의 지방족, 방향족, 지환식(alicyclic), 또는 방향지방족 탄화수소이다.

[0056] 본원 발명에 따른 탄소섬유용 사이징제에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물과 페폭시계 수지의 혼합비는 페녹시계 수지에 함유된 하이드록시기와 반응할 수 있는 적절한 양의 화학식 1의 화합물이 포함되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 상기 화학식 1과 페녹시 수지의 혼합비는 <화학식 1>:페녹시 수지 =2:1 이지만, 페녹시 수지에 함유되는 -OH기의 당량 이상의 과량으로 사용하여도 무방하다.

[0058] 본원 발명에 따른 페녹시 수지의 화학구조를 하기의 화학식 2에 나타내었고, 이러한 페녹시 수지(phenoxy resin)는 분자량 25,000 내지 60,000 g/mol 또는 n이 88 내지 211 범위가 바람직하고, -OH기의 함량은 OH(EW)

130 내지 405 mg KOH/g 이 바람직하며 이를 환산하면 2.32×10^{-3} 내지 7.22×10^{-3} -OH mol/(phenoxy resin g)이다. 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.

[0059] <화학식 2>

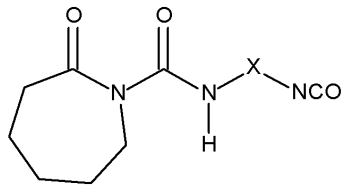


Phenoxy resin

[0060]

[0062] 또한, 본원 발명에서는 하기 화학식 1의 화합물과 페녹시(phenoxy)계 수지의 하이드록시기 사이의 우레탄(urethane) 결합 형성 반응을 통하여 제조되는 탄소섬유용 사이징제를 제공한다.

[0063] <화학식 1>

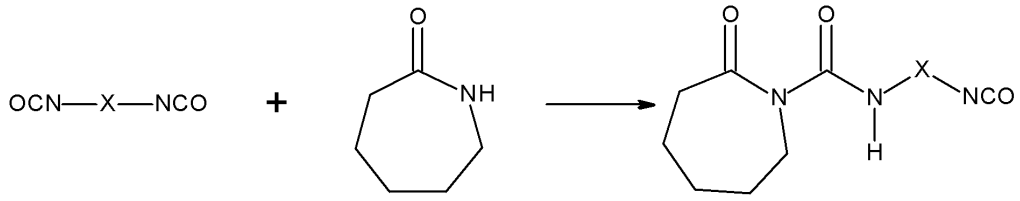


[0064]

[0065] 상기 화학식 1에서, X는 탄소수 2 내지 20의 지방족, 방향족, 지환식(alicyclic), 또는 방향지방족 탄화수소이다.

[0067] 또한, 본원 발명에서는 하기의 반응식 1에 따라 제조된 블록이소시아네이트와 페녹시(phenoxy)계 수지의 하이드록시기 사이의 우레탄(urethane) 결합 형성 반응을 통하여 제조되는 탄소섬유용 사이징제를 제공한다.

[0068] <반응식 1>



Diisocyanate Caprolactam Block isocyanate

[0069]

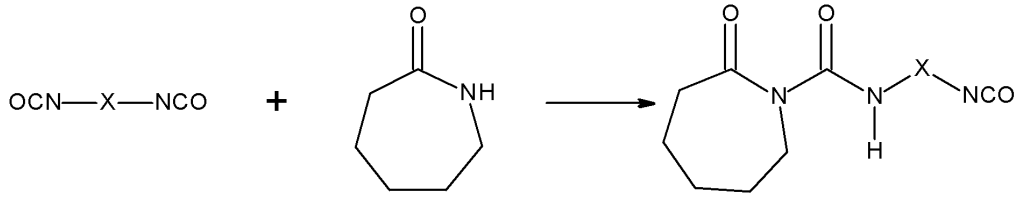
[0070] 상기 반응식 1에서, X는 탄소수 2 내지 20의 지방족, 방향족, 지환식(alicyclic), 또는 방향지방족 탄화수소이다.

[0072] 본원 발명의 일 구현예에 따르면 상기 디이소시아네이트는 바람직하게는 톨루엔-2, 4-디이소시아네이트($CH_3C_6H_3(NCO)_2$) (2,4-TDI)일 수 있다.

[0074] 또한, 본원 발명에서는 하기의 반응식 1에 따라 디이소시아네이트 화합물의 두개의 이소시아네이트기 중 하나의 이소시아네이트기와 ε-카프로락탐(caprolactam)을 반응시키는 블록 이소시아네이트 제조단계; 및 상기 블록 이

소시아네이트의 남아있는 다른 하나의 이소시아네이트기와 페녹시(phenoxy)계 수지의 하이드록시기를 반응시키는 카프로락탐(caprolactam)으로 개질된 페녹시계 수지 제조단계를 포함하는 탄소섬유용 사이징제의 제조방법을 제공한다.

[0075] <반응식 1>



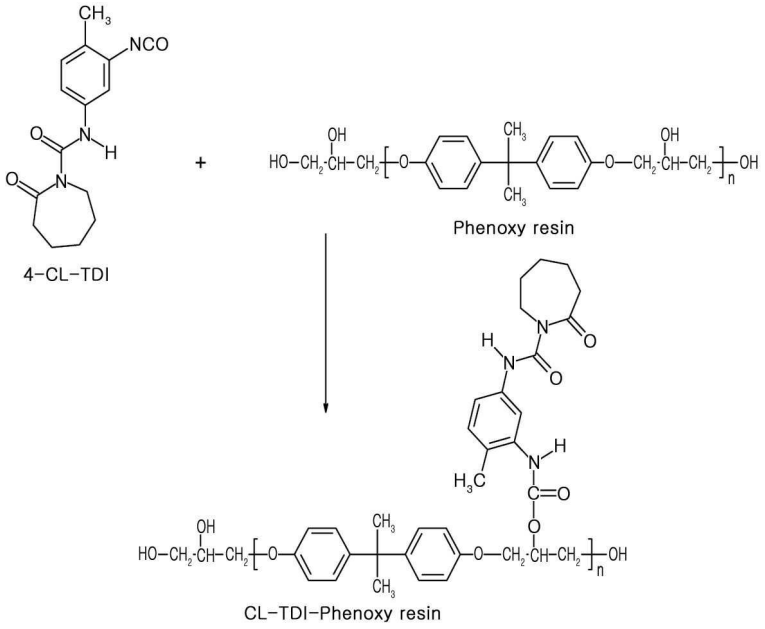
Diisocyanate Caprolactam Block isocyanate

[0076]

[0077] 상기 반응식 1에서, X는 탄소수 2 내지 20의 지방족, 방향족, 지환식(alicyclic), 또는 방향지방족 탄화수소이다.

[0079] 본원 발명에 따른 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.

[0080] <반응식 2>



[0081]

[0082] 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.

[0084] 본원 발명에 있어서, 상기 디이소시아네이트 화합물은 지방족, 방향족, 지환식(alicyclic), 또는 방향지방족 화합물로 분자 구조 내에 2개의 이소시아네이트기를 함유하는 것일 수 있다.

[0085] 본원 발명에 있어서, 상기 디이소시아네이트 화합물은 에틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 노나메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 2,2-디메틸펜탄 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 데카메틸렌 디이소시아네이트, 부텐 디이소시아네이트, 1,3-부타디엔-1,4-디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸 헥사메틸렌디이소시아네이트, 1,6,11-운데칸 트리이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 리신 디이소시아네이트, 2,6-디이소시아네이트메틸카프로에이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)푸마레이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)카르보네이트, 2-이소시아네이트에틸-2,6-디이소시아네이트헥사노에이트, 1,3,6-헤키사메치렌트리이소시아네이트, 1,8-디이소시아나토-4-이소시아나토메틸 옥탄, 2,5,7-트리메틸-1,8-디이소시아나토-5-이소시아나토메틸 옥탄, 비스(이소시아나토에틸) 카보네이트, 비스(이소시아나토에틸) 에테르, 1,4-부틸렌글리콜디 프로필 에테르-ω,ω'-디이소시아네이트, 리진 디이소시아나토 메틸에스테르, 리진 트리이소시아네이트, 2-이소시아나토에틸-2,6-디이소시아나토 에틸-2,6-디이소시아나토 헥사노에이트, 2-이소시아나토 프로필-2,6-디이소시아나토 헥사노에이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 지방족 이소시아네이트 일 수 있다.

[0086] 또한, 본원 발명에 있어서, 상기 디이소시아네이트 화합물은 1, 3-페닐렌디이소시아네이트($C_6H_4(NCO)_2$), 1, 4-페닐렌디이소시아네이트($C_6H_4(NCO)_2$), 톨루엔-2, 4-디이소시아네이트($CH_3C_6H_3(NCO)_2$), 톨루엔-2, 6-디이소시아네이트($CH_3C_6H_3(NCO)_2$), 톨루엔-2, 5-디이소시아네이트($CH_3C_6H_3(NCO)_2$), 톨루엔-3, 5-디이소시아네이트($CH_3C_6H_3(NCO)_2$), 1, 3-디메틸벤젠-2, 4-디이소시아네이트($(CH_3)_2C_6H_2(NCO)_2$), 1, 3-메틸벤젠-4, 6-디이소시아네이트($(CH_3)_2C_6H_2(NCO)_2$), 1, 4-메틸벤젠-2, 5-디이소시아네이트($(CH_3)_2C_6H_2(NCO)_2$), 1-에틸벤젠-2, 4-디이소시아네이트($C_2H_5\cdot C_6H_3(NCO)_2$), 1-이소프로필벤젠-2, 4-디이소시아네이트(i-$C_3H_7C_6H_3(NCO)_2$), 1-클로로벤젠-2, 4-디이소시아네이트($ClC_6H_3(NCO)_2$), 1-니트로벤젠-2, 4-디이소시아네이트($O_2NC_6H_3(NCO)_2$), 1-메톡시벤젠-2, 4-디이소시아네이트($CH_3OC_6H_3(NCO)_2$), 1-메톡시벤젠-2, 5-디이소시아네이트($CH_3OC_6H_3(NCO)_2$), 1-에톡시벤젠-2, 4-디이소시아네이트($C_2H_5OC_6H_3(NCO)_2$), 아조벤젠-4, 4'-디이소시아네이트($OCNC_6H_4N=NC_6H_4NCO$), 디페닐에테르-4, 4'-디이소시아네이트($OCNC_6H_4OC_6H_4NCO$), 나프탈렌-1, 4 -디이소시아네이트($C_{10}H_6(NCO)_2$), 나프탈렌-1, 5-디이소시아네이트($C_{10}H_6(NCO)_2$), 나프탈렌-2, 6-디이소시아네이트($C_{10}H_6(NCO)_2$), 나프탈렌 -2, 7-디이소시아네이트($C_{10}H_6(NCO)_2$), 비페닐-4, 4'-디이소시아네이트($OCNC_6H_4C_6H_4NCO$), 3, 3'-디메틸-비페닐-4, 4'-디이소시아네이트($[OCN(CH_3)C_6H_3-]_2$), 3, 3'-디메톡시비페닐-4, 4'-디이소시아네이트($[OCN(CH_3O)C_6H_3-]_2$), 디페닐메탄-4, 4'-디이소시아네이트($OCNC_6H_4CH_2C_6H_4NCO$), 디페닐디메틸메탄-4, 4'-디이소시아네이트($(CH_3)_2C[C_6H_4NCO]_2$), 벤조페논-3, 3'-디이소시아네이트($OC[C_6H_4NCO]_2$), 플루오렌-2, 7-디이소시아네이트($C_{13}H_8(NCO)_2$), 안트라퀴논-2, 6-디이소시아네이트($C_{14}H_6O_2(NCO)_2$), 9-에틸카르바졸-3, 6-디이소시아네이트($C_{14}H_{11}N(NCO)_2$), 피렌-3, 8-디이소시아네이트($C_{16}H_8(NCO)_2$), 크리센-2, 8-디이소시아네이트($C_{18}H_{10}(NCO)_2$)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 방향족 이소시아네이트 일 수 있다.

[0088] 또한, 본원 발명에서는 상기 탄소섬유용 사이징제로 표면 처리된 계면접착력이 향상된 탄소섬유를 제공한다.

[0089] 본원 발명에 따른 탄소섬유는 상기 화학식 1의 화합물; 및 페녹시(phenoxy)계 수지의 혼합물로 표면처리 할 수도 있고, 화학식 1의 화합물과 페녹시계 수지의 반응물로 표면처리 할 수도 있다.

[0091] 또한, 본원 발명에서는 상기 계면접착력이 향상된 탄소섬유; 및 상기 탄소섬유가 강화재(reinforcement)로써 포함된 고분자 기재(matrix)를 포함하는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료를 제공한다. 본원 발명에 있어서, 상기 고분자 기재(matrix)는 폴리아미드(polyamide)일 수 있고, 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 있다.

[0093] 또한, 본원 발명에서는 탄소섬유를 상기 탄소섬유용 사이징제로 표면 처리하는 탄소섬유 표면처리 단계; 상기

사이징제로 표면 처리된 탄소섬유에 ε-카프로락탐(caprolactam)을 함침하는 단량체 함침단계; 및 함침된ε-카프로락탐(caprolactam)을 중합하는 단량체 중합단계를 포함하는 중합 반응형 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 제조방법을 제공한다.

[0094] 본원 발명에 있어서, 상기 단량체 중합단계는 탄소섬유의 표면에 코팅된 사이징제가 개시제 역할을 하여 ε-카프로락탐(caprolactam)의 중합이 이루어지는 것이거나, 또는 상기 단량체 중합단계는 별도 개시제의 추가에 의해서 ε-카프로락탐(caprolactam)의 중합이 이루어지는 것일 수 있다.

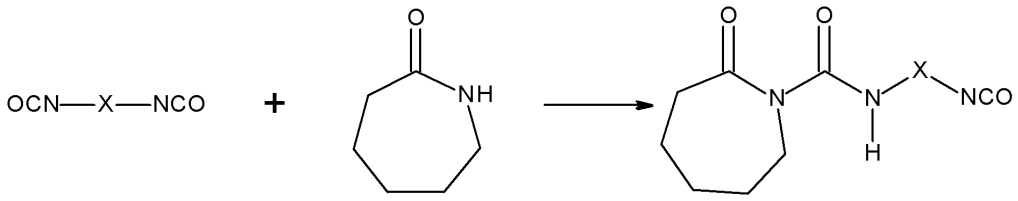
[0095] 보다 구체적으로, 도 3을 참고하여 설명하면, 탄소섬유에 코팅된 사이징제 또는 별도의 개시제가 중합을 개시하여 카프로락탐의 중합이 이루어지게 되어 탄소섬유에 코팅된 사이징제에서 중합된 고분자는 공유결합을 통해 사이징제와 결합하여 강력한 계면결합력을 형성하며, 사이징제가 탄소섬유의 표면특성을 개질하기 때문에 별도의 개시제에 의해 중합된 고분자 또한 탄소섬유와 기존 대비 나은 계면결합력을 형성할 수 있고, 중합된 고분자는 화학구조상 동일하여 서로 잘 결합되게 된다.

[0097] 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.

[0099] <제조예 1> 블록 이소시아네이트(4-CL-TDI)의 제조

[0100] 먼저, 본원 발명의 일 구현예에 따른 블록 이소시아네이트의 제조 반응의 반응식은 하기의 반응식 1에 나타낸 바와 같다.

[0101] <반응식 1>



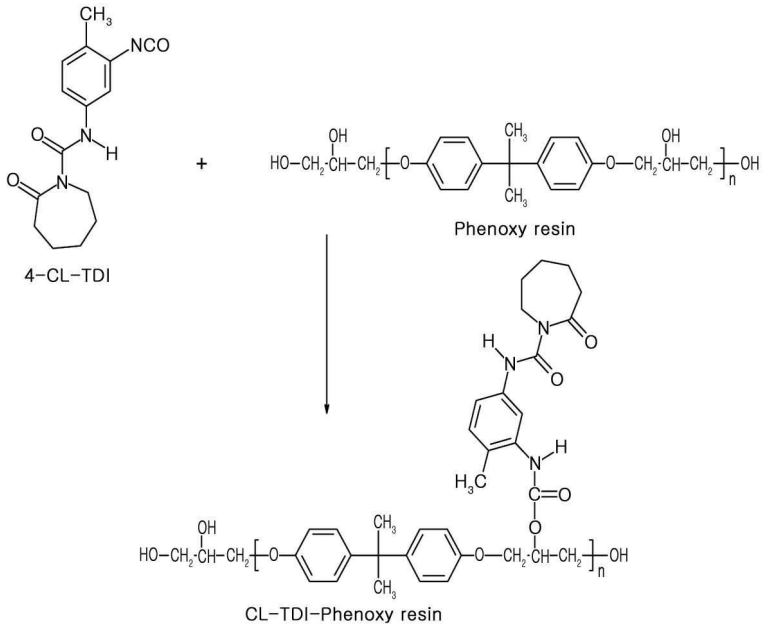
[0102] Diisocyanate Caprolactam Block isocyanate

[0103] 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.

[0105] <제조예 2> 탄소섬유용 사이징제의 제조: 카프로락탐으로 개질된 페녹시계 수지(CL-TDI Phenoxy resin)

[0106] 다음으로, 상기 제조예 1에 따라 제조된 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.

[0107] <반응식 2>



[0108]

[0109] 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 1에 나타내었다. 생성물에서 반응물인 카프로락탐, 페녹시 수지 및 2,4-톨루엔 디이소시아네이트의 특성 피크와 추가적인 화학결합인 우레탄 결합을 확인함으로써 탄소섬유용 사이징제인 카프로락탐으로 개질된 페녹시계 수지(CL-TDI Phenoxy resin)가 제조되었음을 확인하였다.

[0111] <실시예 1> 사이징제로 표면 처리된 탄소섬유의 제조

[0112] 본원 발명에 따른 상기 제조예 1에 따라 제조된 블록 이소시아네이트(4-CL-TDI)와 페녹시 수지를 단순히 혼합한 후 이를 전체 용액 대비 0.5 중량%, 사이클로헥산 및 테트라하이드로퓨란이 1 : 1의 중량비로 혼합된 용매가 전체 용액 대비 99.5 중량%인 용액 내로, 평직물(plain-woven fabric) 형태로 제조된 TR30 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 시트를 침지(dipping)시켜 도포하였다. 이후 도포된 사이징제를 60°C에서 2시간 동안 대류 대형오븐(convection oven) 조건에서 건조하여 사이징제로 표면 처리된 탄소섬유를 제조하였다.

[0114] <실시예 2> 사이징제로 표면 처리된 탄소섬유의 제조

[0115] 본원 발명에 따른 상기 제조예 2에 따라 제조된 블록 이소시아네이트(4-CL-TDI)와 페녹시 수지 간의 화학적 반응물인 탄소섬유용 사이징제를 전체 용액 대비 0.5 중량%, 사이클로헥산 및 테트라하이드로퓨란이 1 : 1의 중량비로 혼합된 용매가 전체 용액 대비 99.5 중량%인 용액 내로, 평직물(plain-woven fabric) 형태로 제조된 TR30 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 시트를 침지(dipping)시켜 도포하였다. 이후 도포된 사이징제를 60°C에서 2시간 동안 대류 대형오븐 (convection oven) 조건에서 건조하여 사이징제로 표면 처리된 탄소섬유를 제조하였다.

[0117] <제조예 3> 탄소섬유 강화 고분자 복합재료 제조

[0118] 상기 실시예 1과 실시예 2에 따라 제조된 사이징제로 표면 처리된 탄소섬유를 ε-카프로락탐(caprolactam) 단량체와 촉매의 존재 하에 ε-카프로락탐(caprolactam)의 중합의 중합을 통하여 탄소섬유 강화 고분자 복합재료를 제조하였다. 또한, 비교예로서 비교예 1은 본원 발명에 따른 사이징제로 표면 처리를 하지 않은 탄소섬유를 이용하여 탄소섬유 강화 고분자 복합재료를 제조하였다. 본원 발명에 따른 중합 반응형 고분자 복합재료의 제조장치를 도 2에 개략적으로 나타내었다. 보다 구체적으로 중합 반응형 고분자 복합재료의 제조장치를 살펴보면, 반응기(21)로부터 용융된 카프로락탐과 별도의 개시제 및 촉매를 녹여 준비한 용액(22)이 공급되어 압력과 열을 전달하는 핫 프레스(23) 사이에 위치하는 금형(24)으로 공급되며 금형 내에서의 기포를 발생할 수 있는 공기를 제거하기 위하여 진공펌프(25)가 구성된다. 또한, 사이징제가 반응 개시제로 역할을 하여 수지와 탄소섬유의 계면결합력 향상의 개념을 도 3에 도식적으로 나타내었다.

[0119] 보다 구체적인 방법은 다음과 같다. 도 2에 나타낸 핫 프레스(23)에 장착된 금형 내 미리 탄소섬유를 적층하여 준비하고 가열한 후 별도 반응기(21)에 카프로락탐과 별도의 개시제 및 촉매를 녹여 준비한 용액(22)을 금형(24) 안으로 주입하면 용액이 탄소섬유를 함침시키고 미리 가열된 금형의 내부 열에 의해 반응이 시작되어 고분자화가 되고, 이후 금형에서 복합재를 탈형하여 탄소섬유 강화 고분자 복합재료를 제조하였다. 이때 제조되는 탄소섬유 강화 고분자 복합재료는 도 3에 개념적으로 도시한 바와 같이, 탄소섬유(31) 표면에는 사이징제의 페녹시 수지(32)가 위치하게 되고 페녹시 수지에 붙어 있는 블록 이소시아네이트(4-C1-TDI)가 개시제(33)로 작용을 하여 카프로락탐의 중합이 일어나서 페녹시 수지로부터 성장하는 폴리아미드-6(34)가 형성되고, 이와는 별도로 개시제가 카프로락탐의 중합을 개시하여 사이징제로 처리된 탄소섬유 외부에서 별도의 매트릭스를 이룰 수 있는 폴리아미드-6(35)가 형성된다. 이때, 탄소섬유에 코팅된 사이징제에서 중합된 고분자는 공유결합을 통해 사이징제와 결합하여 강력한 계면결합력을 형성하며, 사이징제가 탄소섬유의 표면특성을 개질하기 때문에 별도의 개시제에 의해 중합된 고분자 또한 탄소섬유와 기존 대비 향상된 계면결합력을 형성할 수 있고, 중합된 고분자는 화학구조상 동일하여 서로 잘 결합되게 된다.

[0121] <분석예 1> 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 전단시험

[0122] 본원 발명의 상기 제조예 3에 따라 제조된 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 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.

[0124] 도 4는 본원 발명의 실시예 1에 따라 제조된 복합재료의 시편 형상 및 시험 전 후의 상태를 나타낸 사진으로, 도 4의 (a)는 시편 가공 후 및 시험 후의 시편의 형상이고, 도 4의 (b)는 시험 전의 형상이며, 도 4의 (c)는 시험 후의 형상이다. 하기 표 1은 실시예 1에 따라 제조된 복합재료의 시험결과이며, 도 6은 시험결과 그래프이다.

표 1

[0126]

Specimen No.	Width (mm)	Thickness (mm)	Max load (N)	Strength (MPa)
1				
2	6.63	3.36	1460.00	49.10
3	6.63	3.35	1476.00	49.80
4	6.62	3.40	1544.00	51.50
5	6.65	3.38	1527.00	51.00
6	6.63	3.36	1469.00	49.50
7	6.64	3.34	1486.00	50.20
8	6.61	3.38	1459.00	49.00
9	6.63	3.34	1426.00	48.30

Ave.	6.63	3.36	1480.88	49.80
St. Dev.	0.010	0.019	38.227	1.066
St. Dev(%)	0.198	0.736	3.356	2.784

[0128] 도 5는 본원 발명의 실시예 2에 따라 제조된 복합재료의 시편 형상 및 시험 전 후의 상태를 나타낸 사진으로, 도 5의 (a)는 시편 가공 후 및 시험 후의 시편의 형상이고, 도 5의 (b)는 시험 전의 형상이며, 도 5의 (c)는 시험 후의 형상이다. , 표 2와 실시예 2에 따라 제조된 복합재료의 시험결과를 나타낸 것이며, 도 7은 시험결과 그래프이다.

표 2

[0129]

Specimen No.	Width (mm)	Thickness (mm)	Max load (N)	Strength (MPa)
1	6.72	3.31	1520.00	51.20
2	6.71	3.26	1430.00	49.00
3	6.73	3.30	1490.00	50.30
4	6.72	3.28	1442.00	49.00
5	6.72	3.31	1525.00	51.50
6	6.72	3.27	1466.00	50.00
7	6.72	3.30	1460.00	49.40
8	6.71	3.25	1436.00	49.40
9	6.71	3.25	1445.00	49.60
Ave.	6.72	3.28	1468.22	49.93
St. Dev.	0.007	0.023	35.668	0.910
St. Dev(%)	0.140	0.923	3.158	2.368

[0131] 이상의 시험결과와 비교예 1의 층간전단강도 결과를 도 8에 비교하여 나타내었다. 본원 발명의 실시예 1인 블록 이소시아네이트(4-CL-TDI)와 페녹시 수지를 단순히 혼합한 사이징제로 표면 처리한 탄소섬유를 이용한 복합재료의 ILSS 전단강도는 49.8 MPa이었고, 실시예 2인 블록 이소시아네이트(4-CL-TDI)와 페녹시 수지 간의 화학적 반응물인 탄소섬유용 사이징제로 표면 처리한 탄소섬유를 이용한 복합재료의 ILSS 전단강도는 49.9 MPa로 그 결과는 비슷하였다. 반면에 비교예 1인 표면 처리를 하지 않은 탄소섬유를 이용한 탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 ILSS 전단강도는 37.3 MPa 이었다.

[0132] 이상의 결과로부터 본원 발명에 따른 블록 이소시아네이트(4-CL-TDI)와 페녹시 수지를 이용한 사이징제로 표면 처리한 탄소섬유는 종래의 탄소섬유를 이용한 복합재료에 비하여 ILSS 전단강도가 33% 이상 크게 향상됨을 알 수 있었다.

[0133] 또한, ILSS(Inter-laminar shear strength) 전단강도는 섬유와 수지 사이의 계면결합력에 크게 영향을 받는 기계적 강도로 ILSS값 향상을 통해서 도 3에 개념적으로 나타낸 바와 같이 사이징제가 계면결합력을 향상시켰음을 알 수 있다.

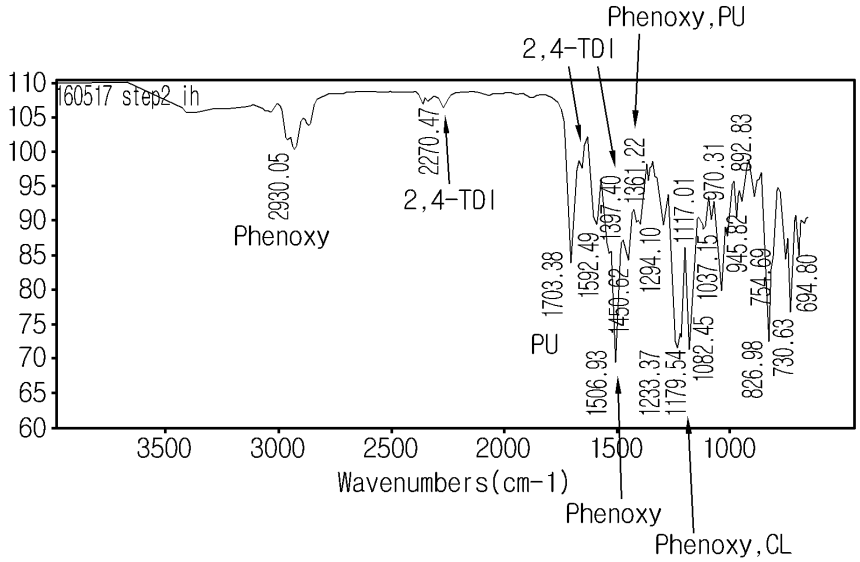
부호의 설명

[0134] 21: 반응기, 22: 용액, 23: 핫 프레스, 24: 금형, 25: 진공펌프

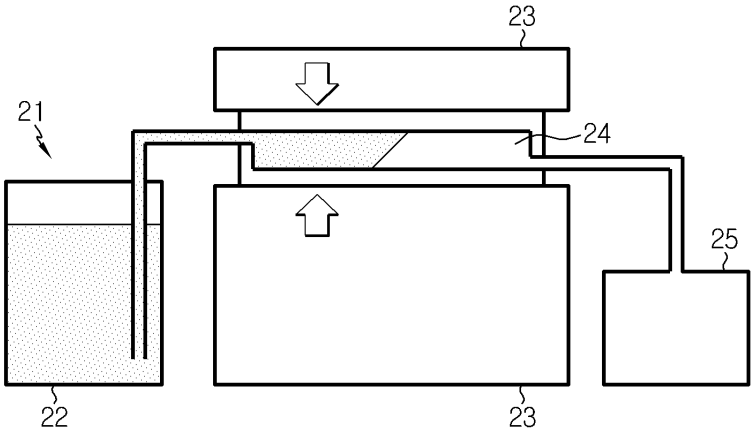
31: 탄소섬유, 32: 페녹시 수지, 33: 개시제, 34, 35: 폴리아미드-6

도면

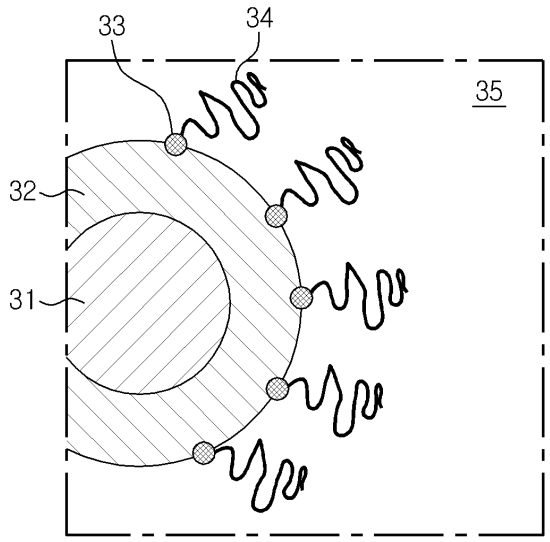
도면1


Phenoxy,PU
2,4-TDI
160517 step2 ih
2930.05
Phenoxy
2270.47
2,4-TDI
1703.38
1592.49
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
1506.93
PU
Wavenumbers(cm-1)
Phenoxy
Phenoxy,CL

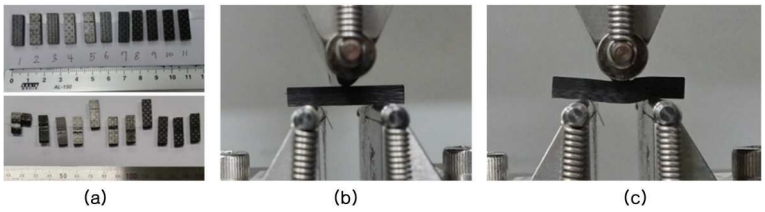
도면2


23
21
24
25
22
23

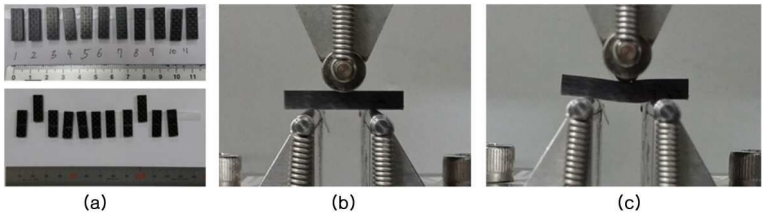
도면3



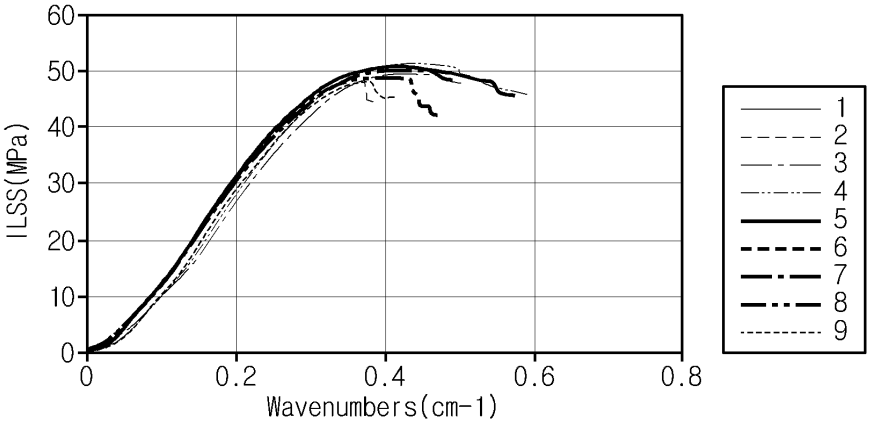
도면4



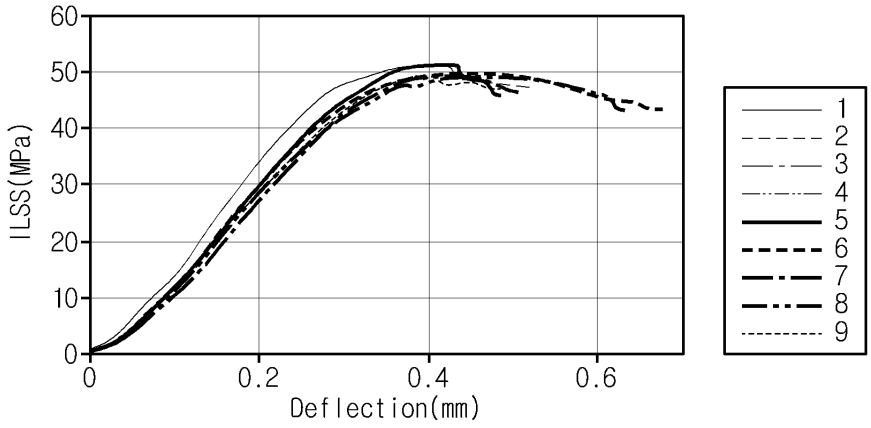
도면5



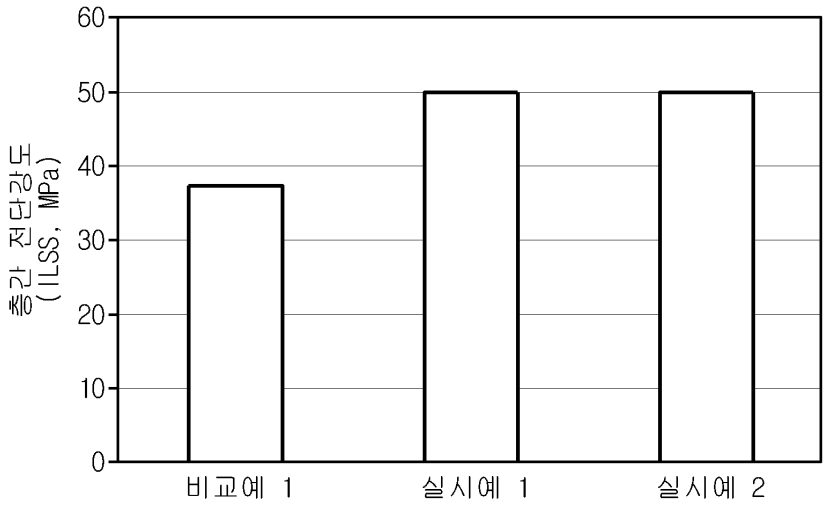
도면6



도면7


60
50
40
30
20
10
0
ILSS(MPa)
0
0.2
0.4
0.6
Deflection(mm)
1
2
3
4
5
6
7
8
9

도면8


60
50
40
30
20
10
0
층간 전단강도
(ILSS, MPa)
비교예 1
실시예 1
실시예 2