

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0108858 (43) 공개일자 2010년10월08일
(51) Int. Cl. C08J 5/24 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01) C08K 7/06 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-0027124 (22) 출원일자 2009년03월30일 심사청구일자 2009년03월30일	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천 남구 용현동 253 인하대학교 (72) 발명자 박수진 대전광역시 유성구 도룡동 431-6 현대아파트 103-403 김병주 대전광역시 중구 사정동 우남스타원 아파트 103동 1002호 (74) 대리인 유완식, 이은철	

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 최적화된 경화조건을 이용한 고강도 탄소섬유 강화 복합재료 제조방법

(57) 요약

본 발명은 최적화된 경화조건을 이용한 고강도 탄소섬유 강화 복합재료 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 열경화성 고분자 수지 용액의 상온 점도를 제어하고, 프리그레그(pregreg)의 선 열처리 과정을 통해 반경화 상태(b-stage)로 유도하여 최적화된 경화 조건에 따라 고강도 탄소섬유 강화 복합재료를 제조하는 방법 및 상기 방법으로 제조된 고강도 탄소섬유 강화 복합재료에 관한 것이다.

본 발명에 따라 제조된 고강도 탄소섬유 복합재료는 프리프레그의 선 열처리 과정을 통하여 최적의 반경화 상태(b-stage)가 설정되기 때문에 진공 백 몰딩(vacuum bag molding) 방법으로 제조시 열경화성 고분자 수지 용액의 점도 저하 때문에 발생하는 복합재료의 물성저하를 방지할 수 있고, 그 결과 높은 기계적 물성을 가진 고강도 탄소섬유 강화 복합재료의 제조가 가능하다.

특허청구의 범위

청구항 1

(1) 고분자 수지, 경화제 및 촉진제를 혼합하여 열경화성 고분자 수지 용액을 제조하는 단계; (2) 탄소섬유를 상기 열경화성 고분자 수지 용액에 함침시켜 프리프레그(prepreg)를 제조하는 단계; (3) 상기 프리프레그를 선 열처리하는 단계; (4) 상기 열처리된 프리프레그를 적층하는 단계; 및 (5) 상기 적층된 프리프레그를 압착하여 진공 하에서 열경화시키는 단계;를 포함하는 진공 백 몰딩(vacuum bag molding)법을 이용한 고강도 탄소섬유 강화 복합재료의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (1) 단계에서 제조되는 열경화성 고분자 수지 용액은 고분자 수지 100중량부에 대해, 경화제 50 ~ 150중량부, 촉진제 0.1 ~ 5.0중량부로 혼합하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 열경화성 고분자 수지 용액의 상온 점도는 30℃에서 400 내지 800 cps인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 열경화성 고분자 수지 용액의 수지 함유율은 최종적으로 제조되는 탄소섬유 강화 복합재료에 대해 50±2%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 고분자 수지는 에폭시(Epoxy)계, 페놀(Phenol)계, 또는 불포화 폴리에스테르계에서 선택되는 1종 이상의 열경화성 고분자 수지를 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 경화제는 MPDA(meta-phenylene diamine), DDS(diamino-diphenyl sulfone), DDM(diamino-diphenyl methane), DETA(diethylenetriamine), TETA(triethylenetetramine), NMA(nadic methyl anhydride), HET(chlorendic anhydride), MTHPA(methyltetrahydrophthalic anhydride) 중에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 촉진제는 DMP(tris-dimethylaminomethyl phenol)-30 또는 BMPA(benzyl dimethylamine) 중에서 선택되는 1

중 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 (2) 단계의 탄소섬유는, T100 내지 T1200, 1K 내지 24K, PAN계, 피치(Pitch)계, 레이온(Rayon)계 중에서 선택되는 1종 이상인 장섬유형 탄소섬유를 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 (3) 단계의 선 열처리 과정은, 상압 및 질소, 헬륨, 아르곤 등의 비활성 분위기에서 50 ~ 130℃의 온도범위로 1분 ~ 60분 정도 실시하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 (5) 단계는, 적층된 프레그를 열 압착기를 이용하여 압착한 후 진공 하의 7 ~ 8 MPa의 압력으로 130 ~ 170℃에서 1 ~ 5시간 동안 경화하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제 1항의 방법에 의해 제조된 고강도 탄소섬유 강화 복합재료.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 탄소섬유 강화 복합재의 기계적 계면 강도는 30 ~ 70 MPa인 것을 특징으로 하는 고강도 탄소섬유 강화 복합재료.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 최적화된 경화조건을 이용한 고강도 탄소섬유 강화 복합재료 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 열경화성 고분자 수지 용액의 상온 점도를 제어하고, 프리그레그(pregreg)의 선 열처리 과정을 통해 반경화 상태(b-stage)로 유도하여 최적화된 경화 조건에 따라 고강도 탄소섬유 강화 복합재료를 제조하는 방법 및 상기 방법으로 제조된 고강도 탄소섬유 강화 복합재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소섬유 강화 복합재료(carbon fibers-reinforced composites)는 항공·우주산업뿐만 아니라 핵 및 일반 기술과 관련된 고도의 기술 분야, 및 베어링, 기어, 캠, 자동차 동체 등과 같은 운송 분야에서 주로 사용되어 왔으며, 최근에는 그 응용 범위가 전기, 전자, 재료, 토목·건축재료, 자동차, 선박, 군사장비, 스포츠용품 등 다양

한 분야로 확대되고 있어 유망한 신소재로서 주목받고 있다.

- [0003] 이러한 탄소섬유 강화 복합재료는, 제작 시 내부에 잔존하는 공기 방울의 존재가 최종 복합재료의 기계적 물성에 치명적인 영향을 끼치기 때문에, 오토클레이브(autoclave)나 진공 백 몰딩(vacuum bag molding) 방법 등으로 경화 과정에서의 압력 차이를 이용하여 잔존 내부 기포를 제거한다.
- [0004] 또한, 열경화성 수지를 매트릭스로 사용할 경우, 일반적으로 경화 온도는 150℃ 이상이며, 그 결과 내부 수지의 점도는 매우 낮아지게 된다. 이렇게 낮아진 수지는 압력 차이에 의해 브리더(breather)를 통해 외부로 빠져나가게 되고, 과량의 수지가 빠져나갈 경우 복합재료의 물성 저하로 이어지게 되므로, 탄소섬유 강화 복합재료를 경화 전에 반경화 상태(b-stage)로 유도하여 고온 경화 시 과도한 수지의 제거 현상을 방지하고 있다.
- [0005] 또한, 탄소섬유가 장섬유형 탄소섬유일 경우에는 탄소섬유를 필라멘트 와인딩(filament winding) 기법으로 에폭시 수지와 같은 수지에 함침하여 이를 반경화 시킨 다음 일정한 크기로 절단하여 경화 가공한다. 그러나, 특정 수지는 상온에서 점착성을 나타내지 않는 의사성 유체(pseudo plastic)의 성질을 보이기 때문에 반경화 상태를 확인하기가 매우 어렵다. 이와 같이 반경화 상태로 오인하고 고온 경화를 실시하는 경우, 경화 중 수지의 점도가 급격히 하락하여 내부 수지의 과도한 제거 현상에 의한 물성저하가 발생한다.
- [0006] 따라서, 탄소섬유 복합재료 제조 시 사용하는 고분자 수지 용액의 특성에 따라 최적의 경화 조건의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0007] 이에 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하고자 안출된 것으로, 본 발명의 주된 목적은 탄소섬유 강화 복합재료의 제조 방법에 있어서, 열경화성 고분자 수지 용액의 반경화 상태를 유도하여 기계적 강도를 개선시킨 진공 백 몰딩(vacuum bag molding)법을 이용한 탄소섬유 강화 복합재료의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 고분자 수지, 경화제 및 촉진제를 혼합하여 열경화성 고분자 수지 용액을 제조하는 단계; (2) 탄소섬유를 상기 열경화성 고분자 수지 용액에 함침시켜 프리프레그를 제조하는 단계; (3) 상기 프리프레그를 선 열처리하는 단계; (4) 상기 열처리된 프리프레그를 적층하는 단계; 및 (5) 상기 적층된 프리프레그를 압착하여 진공 하에서 열경화시키는 단계;를 포함하는 진공 백 몰딩법을 이용한 고강도 탄소섬유 강화 복합재료의 제조 방법을 제공한다.
- [0009] 본 발명에 있어서, 상기 열경화성 고분자 수지 용액은 고분자 수지 100중량부에 대하여 경화제 50 ~ 150중량부, 촉진제 0.1 ~ 5.0중량부로 혼합하여 상온(30℃) 점도를 400 내지 800 cps로 제어한 것이 특징이며, 상기 선 열처리 과정은 상압의 질소, 헬륨, 아르곤 등의 비활성 분위기에서 50 ~ 130℃의 온도범위로 1분 ~ 60분 정도 실시하는 것을 특징으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조되고 기계적 강도가 향상된 고강도 탄소섬유 강화 복합재료를 제공한다.
- [0011] 본 발명에 따른 탄소섬유 강화 복합재료의 기계적 계면 강도는 30 ~ 70 MPa인 것이 특징이다.

효 과

- [0012] 본 발명에 따라 제조된 고강도 탄소섬유 복합재료는 프리프레그의 선 열처리 과정을 통하여 최적의 반경화 상태(b-stage)가 설정되기 때문에 진공 백 몰딩(vacuum bag molding) 방법으로 제조시 열경화성 고분자 수지 용액의 점도 저하 때문에 발생하는 복합재료의 물성저하를 방지할 수 있고, 그 결과 높은 기계적 물성을 가진 고강도 탄소섬유 강화 복합재료의 제조가 가능하다.
- [0013] 또한, 본 발명의 고강도 탄소섬유 복합재료는 종래의 탄소섬유 복합재료와 비교하여 기계적 성질이 매우 우수하므로 산업 전반에 걸쳐 유용하게 이용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

- [0015] 본 발명은 진공 백 몰딩(vacuum bag molding)법을 이용한 고강도 탄소섬유 강화 복합재료의 제조 방법을 제공한다.
- [0016] 구체적으로, 본 발명은 (1) 고분자 수지, 경화제 및 촉진제를 혼합하여 열경화성 고분자 수지 용액을 제조하는 단계; (2) 탄소섬유를 상기 열경화성 고분자 수지 용액에 함침시켜 프리프레그(prepreg)를 제조하는 단계; (3) 상기 프리프레그를 선 열처리하는 단계; (4) 상기 열처리된 프리프레그를 적층하는 단계; 및 (5) 상기 적층된 프리프레그를 압착하여 진공 하에서 열경화시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 본 발명에 있어서, 상기 (1) 단계에서 제조되는 열경화성 고분자 수지 용액은 고분자 수지 100중량부에 대해, 경화제 50 ~ 150중량부, 촉진제 0.1 ~ 5.0중량부로 혼합하는 것이 바람직하며, 이때 열경화성 고분자 수지 용액의 상온 점도는 30℃에서 400 내지 800 cps이고, 수지 함유율은 최종적으로 제조되는 탄소섬유 강화 복합재료에 대해 50±2%인 것이 바람직하다.
- [0018] 또한, 상기에서 고분자 수지는 액상의 열경화성 수지라면 모두 사용이 가능한데, 바람직하게는 에폭시(Epoxy)계, 페놀(Phenol)계, 불포화 폴리에스테르계 등을 포함할 수 있다.
- [0019] 또한, 적층된 프리프레그의 열경화를 위해 사용되는 경화제는 방향족 폴리아민계, 지방족 폴리아민계, 산무수물계 등 통상적으로 사용되는 경화제를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 MPDA(meta-phenylene diamine), DDS(diamino-diphenyl sulfone), DDM(diamino-diphenyl methane), DETA(diethylenetriamine), TETA(triethylenetetramine), NMA(nadic methyl anhydride), HET(chlorendic anhydride), MTHPA(methyltetrahydrophthalic anhydride) 중에서 선택되는 것이 좋고, 경화를 촉진하기 위한 촉진제는 아민계, 바람직하게는 DMP(tris-dimethylaminomethyl phenol)-30 또는 BMPA(benzyl dimethylamine) 중에서 선택되는 것이 좋다.
- [0020] 본 발명에 있어서, 상기 (2) 단계의 탄소섬유는 통상적인 장섬유형 탄소섬유를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 T100 내지 T1200, 1K 내지 24K, PAN계, 피치(Pitch)계, 레이온(Rayon)계 중에서 선택되는 1종 이상인 것이 좋다.
- [0021] 또한, 상기 (2) 단계에서 프리프레그를 제조하는 방법은 단축 또는 다축 필라멘트 와인딩이 모두 사용가능하며, 보다 용이한 가공성을 위해 수지 내 일정 함량의 유기 용매를 더 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 (3) 단계에서는 프리프레그의 최적 반경화(b-stage) 확보를 위한 선 열처리 과정이 필수적이며, 상기 선 열처리 과정은 상압 및 질소, 헬륨, 아르곤 등의 비활성 분위기에서 50 ~ 130℃의 온도범위로 1분 ~ 60분 정도 실시하는 것이 바람직하다. 이는 1분 미만에서는 충분히 프리프레그 안쪽으로 열전달이 이루어지지 않으며, 60분을 초과하면 과도한 경화가 발생할 가능성이 있기 때문이다.
- [0023] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 (5) 단계에서는 상기 적층된 프레그를 열 압착기를 이용하여 압착한 후 진공 하의 7 ~ 8 MPa의 압력으로 130 ~ 170℃에서 1 ~ 5시간 동안 경화하는 것이 바람직하다.
- [0024] 본 발명의 실시예에서는 일방향 프리프레그를 적층하고, 적층된 프리프레그는 열 압착기를 이용하여 진공 분위기 하에서 압력과 열에 의해 열경화시키는 것을 설명하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0025] 또한, 본 발명은 상기의 방법에 의해 제조된 고강도 탄소섬유 강화 복합재료를 제공한다.
- [0026] 본 발명에 있어서, 상기 탄소섬유 강화 복합재의 기계적 계면 강도는 30 ~ 70 MPa인 것이 바람직하다.
- [0027]
- [0028] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0029] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시 예에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] **실시예 1.**
- [0031] 본 발명의 탄소섬유 강화 복합재료를 제조하기 위하여, 탄소섬유는 12K unsized % untreated 장섬유형 탄소섬유((주)태광산업, 한국)를 사용하였으며, 고분자 수지로 에폭시계 Epon-826((주)강남화성, 한국) 100 g, 경화제와 촉진제는 각각 MTHPA(methyltetrahydrophthalic anhydride; HM2200, (주)강남화성, 한국) 및 BDMA(benzyl dimethylamine; (주)강남화성, 한국)를 50 g 및 0.1 g씩을 사용하여 열경화성 고분자 수지 용액을

제조하였다.

[0032] 상기의 장섬유형 탄소섬유와 상기 열경화성 고분자 수지용액에 함침시켜 그리프레그를 제조한 후 50℃에서 1분간 선 열처리를 실시하고, 일방향 프리프레그를 적층한 다음 적층된 프리프레그는 열압착기를 이용하여 진공분위기 하에서 7.35 MPa의 압력을 가해 150℃에서 2시간 경화하였다.

[0033] **실시예 2.**

[0034] 열경화성 고분자 수지 용액을 Epon-826 100 g, HN2200 100 g 및 BDMA 0.1 g의 조성으로 제조하여 70℃에서 10분간 선 열처리한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 탄소섬유 강화 복합재료를 제조하였다.

[0035] **실시예 3.**

[0036] 열경화성 고분자 수지 용액을 Epon-826 100 g, HN2200 150 g 및 BDMA 0.1 g의 조성으로 제조하여 100℃에서 30분간 선 열처리한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 탄소섬유 강화 복합재료를 제조하였다.

[0037] **실시예 4.**

[0038] 열경화성 고분자 수지 용액을 Epon-826 100 g, HN2200 100 g 및 BDMA 0.5 g의 조성으로 제조하여 130℃에서 10분간 선 열처리한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 탄소섬유 강화 복합재료를 제조하였다.

[0039] **실시예 5.**

[0040] 열경화성 고분자 수지 용액을 Epon-826 100 g, HN2200 100 g 및 BDMA 1.0 g의 조성으로 제조하여 130℃에서 20분간 선 열처리한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 탄소섬유 강화 복합재료를 제조하였다.

[0041] **실시예 6.**

[0042] 열경화성 고분자 수지 용액을 Epon-826 100 g, HN2200 100 g 및 BDMA 2.0 g의 조성으로 제조하여 130℃에서 30분간 선 열처리한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 탄소섬유 강화 복합재료를 제조하였다.

[0043] **실시예 7.**

[0044] 열경화성 고분자 수지 용액을 Epon-826 100 g, HN2200 100 g 및 BDMA 5.0 g의 조성으로 제조하여 130℃에서 60분간 선 열처리한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 탄소섬유 강화 복합재료를 제조하였다.

[0045] **비교예 1.**

[0046] 열경화성 고분자 수지 용액을 Epon-826 100 g, HN2200 30 g 및 BDMA 0.01 g의 조성으로 제조하여 130℃에서 60분간 선 열처리한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 탄소섬유 강화 복합재료를 제조하였다.

[0047] **비교예 2.**

[0048] 열경화성 고분자 수지 용액을 Epon-826 100 g, HN2200 100 g 및 BDMA 2.0 g의 조성으로 제조하여 35℃에서 60분간 선 열처리한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 탄소섬유 강화 복합재료를 제조하였다.

[0049]

[0050] 본 발명에 있어 각각의 특성 값은 다음 방법에 의해 측정하였다.

[0051] **실험예 1. 상온 점도 측정**

[0052] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 열경화성 고분자 수지 용액의 상온(30℃) 점도는 Brookfield 점도계를 사용하여 측정하고(No. 62 spindle, 30 rpm), 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0053] **실험예 2. 수지함유율 측정**

[0054] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 탄소섬유 강화 복합재료 내부의 수지 함유율을 측정하기 위하여, 질소 분위기 로(furnace)에서 열경화성 고분자 수지 용액을 모두 기화시킨 후 잔류 섬유량을 측정하고, 전체 무게에서 잔류 섬유량을 제한 값을 수지함유율로 계산하였다. 그 결과는 하기 표 1과 같다.

[0055] **실험예 3. 기계적 강도 측정**

[0056] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 탄소섬유 강화 복합재료의 기계적 강도는 3점 굴곡강도 측정법 중 하나인 ILSS(interlaminar shear stree)법을 이용하여 측정하였으며, 그 결과는 표 1에 나타내었다.

표 1

[0057]

	Epon-826 (g)	HN2200 (g)	BDMA (g)	열처리 온도(℃)	시간 (분)	상온점도 (cps)	수지 함유율(%)	ILSS (MPa)
실시예1	100	50	0.1	50	1	400	38	30
실시예2	100	100	0.1	70	10	450	42	42
실시예3	100	150	0.1	100	30	500	44	48
실시예4	100	100	0.5	130	10	550	47	55
실시예5	100	100	1.0	130	20	630	48	62
실시예6	100	100	2.0	130	30	780	50	70
실시예7	100	100	5.0	130	60	800	52	65
비교예1	100	30	0.01	130	60	320	12	17
비교예2	100	100	2.0	35	60	380	15	21

[0058] 단, 상기 결과는 10회 이상 측정한 결과를 평균한 값이다.

[0059] 이상, 본 발명의 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 의하여 정의된다고 할 것이다.