(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0097501
(43) 공개일자 2025년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 81/06 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 81/06 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
(21) 출원번호 10-2023-0188850
(22) 출원일자 2023년12월21일
심사청구일자 2023년12월21일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
이진우
경상남도 창원시 성산구 토월로27번길 18
김상우
경기도 고양시 일산서구 가좌2로 22
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한상수

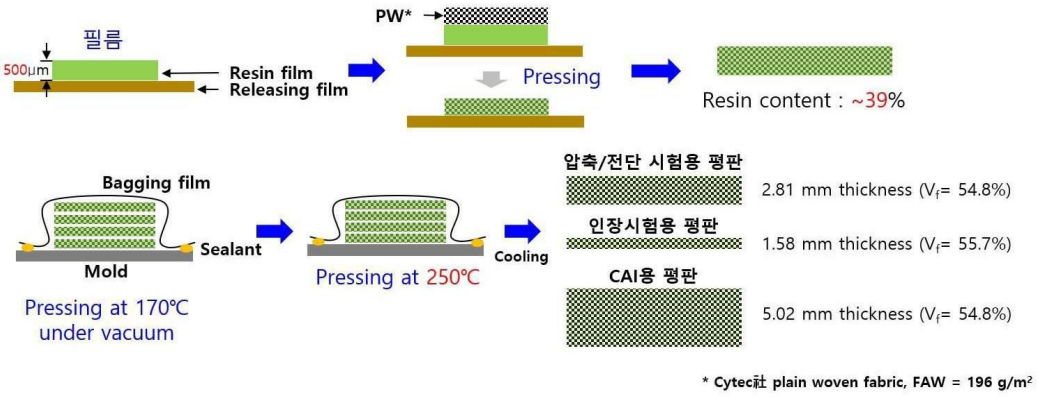
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **고내열 고접착 항공용 열가소성 수지 조성물 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예는 고내열 고접착 항공용 열가소성 수지 조성물 및 이의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 일 실시 예에 따른 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물이 포함된 복합재는 250℃ 온도에서 성형이 가능하므로 성형성이 우수하고, 계면 결합력이 우수하여 압축강도가 높은 효과가 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C08J 5/24 (2023.05)
C08L 63/00 (2013.01)
C08J 2381/06 (2013.01)
C08J 2463/00 (2013.01)
(72) 발명자
엄문광
경상남도 창원시 의창구 중동로 78
오영석
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9
이정완
경상남도 창원시 성산구 상남로 75
김정수
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711196871
과제번호 PNK9030
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국재료연구원
연구사업명 한국재료연구원연구운영비지원(주요사업비)
연구과제명 열가소성-열경화성 탄소복합재 일체성형용 소재 및 공정 기술 개발(3/3)
기 여 율 70/100
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415185303
과제번호 PGMF050
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술기획평가원
연구사업명 전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명 자원순환 촉진형 수지와 재활용 탄소섬유의 표면처리 기술 개발을 통한 폐복합재 재활용 기술 및 고부가가치 응용 제품 개발(2단계)(2/3)
기 여 율 20/100
과제수행기관명 주식회사동원테크
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 3930
과제번호 POC3930
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 융합연구단사업
연구과제명 고강도·다기능 하이브리드 복합소재 부품화 기술 개발(1단계 1/3)
기 여 율 10/100
과제수행기관명 한국과학기술연구원
연구기간 2023.07.01 ~ 2024.06.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리에테르설폰(PES)을 포함하는 열가소성 수지;및

에폭시 수지를 포함하는 가소제를 포함하는 것을 특징으로 하는 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열가소성 수지는 전체 열가소성 수지 조성물 함량 대비 70 wt% 내지 98wt% 만큼 포함하는 것을 특징으로 하는 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 가소제는 전체 열가소성 수지 조성물 함량 대비 2 wt% 내지 30wt% 만큼 포함하는 것을 특징으로 하는 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 가소제는 고체 상태의 물질인 것을 특징으로 하는 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 가소제는 연화점이 26 ° C 내지 100 ° C 인 것을 특징으로 하는 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물을 포함하는 복합재는 250 ° C 내지 300 ° C 온도 범위에서 성형된 것을 특징으로 하는 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물.

청구항 7

제1항의 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물을 제조하는 제조방법에 있어서,

폴리에테르설폰(PES)을 포함하는 열가소성 수지, 에폭시 수지를 포함하는 가소제 및 첨가제를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 시트 압출기에 투입하여 가열하면서 혼련하는 단계;및

상기 혼련된 혼합물을 시트 압출기 다이를 통해 필름 형태로 압출하여 고내열 고접착 열가소성 수지 기반 섬유강화 복합재를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물 제조방법.

청구항 8

제8항에 있어서,

상기 혼합물을 제조하는 단계에서,

상기 폴리에테르설폰(PES)을 포함하는 열가소성 수지와 에폭시 수지를 포함하는 가소제와의 질량비는 70:30 내

지 98:2 인 것을 특징으로 하는 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물 제조방법.

청구항 9

제1항의 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 기지 섬유강화 복합재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고내열 고접착 특성을 가지는 항공용 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 섬유 강화 복합재료에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 복합소재(Composite)는 서로 다른 성분 및 물성을 갖는 물질을 혼합하거나 결합하여 각각의 물질 특성을 극대화하거나 단일 물질에서는 발현되지 않는 새로운 특성을 갖도록 만드는 소재를 의미한다.

[0003] 복합소재는 기본적으로 강도, 내식성, 내마모성, 내충격성, 피로수명 등 다양한 물성들이 기존 소재에 비해 월등이 우수하므로 우주 항공분야를 비롯하여 선박, 건설, 자동차, 에너지 분야 등 다양한 산업에 적용되고 있으며, 각 분야에서 복합소재의 특성을 고려한 다양한 경량화 연구들이 이루어지고 있으며, 우주 항공분야는 연비 효율성을 높이기 위해 경량화에 대한 요구가 매우 높아 실제로 많은 복합소재를 적용하고 있다.

[0004] 이때, 우주 항공 분야의 복합소재로서 열가소성 수지가 사용될 수 있는데, 상기 열가소성 수지는 항공기 내부 또는 구조부품에서 요구하는 고강도 및 경량화를 만족하기 위해 필요한 고강성을 기대하기 어려운 단점이 있다.

[0005] 이에 따라, 고내열성을 가지는 열가소성 수지인 PEEK, PEKK, LM-PAEK, PPS 또는 PEI 등 다양한 수지를 활용한 복합소재를 개발하고 있으나, 해당 수지의 경우 매우 고열에서만 가공이 가능하며, 복합소재의 주 재료인 탄소섬유와의 친화성이 좋지 않은 문제점이 있다.

[0006] 따라서, 고내열성을 가지는 열가소성 소재의 개발을 위한 여전히 많은 도전 과제가 남아 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제 10-1884606 호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 열가소성 수지 조성물로서 PES(폴리 에테르 술폰)로 구성된 고내열 열가소성 수지 및 에폭시 수지로 구성된 가소제를 포함하는 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예는 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

[0011] 본 발명의 일 실시 예에 따른 상기 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물은, 폴리에테르설폰(PES)을 포함하는 열가소성 수지;및 에폭시 수지를 포함하는 가소제를 포함할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 일 실시 예에 따르면, 상기 열가소성 수지는 전체 열가소성 수지 조성물 함량 대비 70 wt% 내지 98wt% 만큼 포함할 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 일 실시 예에 따르면, 상기 가소제는 전체 열가소성 수지 조성물 함량 대비 2 wt% 내지 30wt% 만큼 포함할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 일 실시 예에 따르면, 상기 가소제는 고체 상태의 물질일 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 일 실시 예에 따르면, 상기 가소제는 연화점이 26 ° C 내지 100 ° C 일 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 일 실시 예에 따르면, 상기 열가소성 수지 조성물이 포함된 복합재는 250 ° C 내지 300 ° C 온도 범위에서 성형될 수 있다.

[0018] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 다른 실시예는 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물 제조방법을 제공한다.

[0019] 본 발명의 일 실시 예에 따른 상기 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물은 다양한 방법으로 제조 될 수 있으며, 본 발명은 폴리에테르설폰(PES)을 포함하는 열가소성 수지, 에폭시 수지를 포함하는 가소제 및 첨가제를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 시트 압출기에 투입하여 가열하면서 혼련하는 단계;및 상기 혼련된 혼합물을 시트 압출기 다이를 통해 필름 형태로 압출하여 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 일 실시 예에 따르면, 상기 혼합물을 제조하는 단계에서, 상기 폴리에테르설폰(PES)을 포함하는 열가소성 수지와 에폭시 수지를 포함하는 가소제와의 질량비는 70:30 내지 98:2 일 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 일 실시 예에 따르면, 상기 액상 혼합물을 제조하는 단계에서, 상기 가열은 250° C 내지 300° C 온도 범위에서 열처리하여 액상 혼합물을 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 일 실시 예에 따른 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물이 포함된 복합재는 250℃ 온도에서 성형이 가능하므로 성형성이 우수하고, 계면 결합력이 우수하여 압축강도가 높은 효과가 있다.

[0023] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도1은 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물, 이를 이용한 프리프레그 및 섬유강화 복합재 제조 공정을 나타내는 모식도이다.

도2는 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물을 이용한 필름 제조 공정을 나타내는 사진이다.

도3은 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물의 인장시험 결과를 나타내는 그래프이다.

도4는 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물의 유리전이온도 결과를 나타내는 그래프이다.

도5은 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물을 이용한 프리프레그 및 복합재 사진이다.

도6은 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물의 복합재 인장시험, 압축시험 및 전단시험 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0026] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연

결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0027] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0029] 이하에서는, 본 명세서에 제시된 도면을 참고하여 본 발명을 설명하고자 한다. 참고로, 도면은 본 발명의 특징을 설명하기 위하여 일부 과장되게 표현될 수도 있다. 이 경우, 본 명세서의 전 취지에 비추어 해석되는 것이 바람직하다.

[0031] 종래의 열가소성 수지는 항공기 내부 또는 구조부품에서 요구하는 고강도 및 경량화를 만족하기 위해 필요한 고강성을 기대하기 어려울 뿐 아니라 항공 규제에서 반드시 필요한 난연성을 확보하지 못하는 단점이 있었고, 고내열성을 가지는 열가소성 수지인 PEEK, PEKK, LM-PAEK, PPS, PEI 등 다양한 수지를 활용한 복합재를 개발하고 있으나, 해당 수지의 경우 매우 고열에서만 가공이 가능하며, 복합재의 주 재료인 탄소섬유와의 친화성이 좋지 않은 문제가 있었다. 이에 따라 본 발명은 비교적 저온에서 가공이 가능하며, 고내열성이고, 섬유와의 친화성이 좋은 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

[0033] 본 발명의 일 실시 예에 따른 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물을 설명한다.

[0034] 본 발명의 일 실시 예에 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물을 도시한 순서도이다.

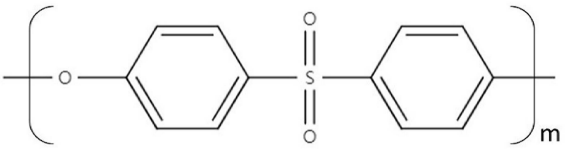
[0035] 본 발명의 일 실시 예에 따른 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물은, 폴리에테르설폰(PES)을 포함하는 열가소성 수지;및 에폭시 수지를 포함하는 가소제를 포함할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시 예에 따른 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물은, 폴리에테르설폰(PES)을 포함하는 열가소성 수지를 포함할 수 있다.

[0037] 본 발명은 폴리에테르설폰(PES)을 포함하는 열가소성 수지를 포함할 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시 예에 따른 열가소성 수지는 하기 화학식1로 표시되는 폴리에테르설폰(PES)를 포함할 수 있다.

[0039] [화학식1]

[0040] 

[0041] 상기 m은 10 내지 500인 정수이다.

[0042] 상기 화학식 1로 표시되는 폴리에테르설폰(PES)은 투명한 비결정성 열가소성 수지로서, 밀도가 1.37g/cm^3 이다.

[0043] 또한, 폴리에테르설폰(PES)은 70MPa 이상의 우수한 인장강도를 가지며, 220 ° C 이상의 내열성을 가지고, 내화학성, 내수성을 가지는 특성이 있다.

[0044] 또한, 우수한 인성과 난연성을 보유하므로 항공 분야뿐만 아니라 다양한 분야의 부품의 재료로 적합하다.

[0045] 본 발명의 일 실시 예에 따른 열가소성 수지는 전체 열가소성 수지 조성물 함량 대비 70 wt% 내지 98wt% 만큼 포함할 수 있다.

[0046] 이때, 상기 열가소성 수지의 함량이 전체 수지 조성물 함량 대비 70 wt% 미만인 경우 물성과 내열성이 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 98wt% 초과하여 포함하는 경우 접착성과 성형성이 떨어지는 문제가 있을 수 있다.

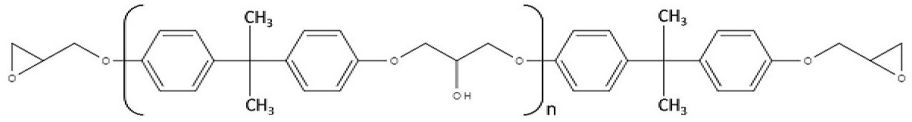
[0047] 하지만, 폴리에테르설폰은(PES) 성형 온도가 300° C 이상이므로 높은 성형 온도를 필요로 하고, 탄소 섬유와 계면 결합력이 부족한 문제가 있었다.

[0048] 이에 따라, 본 발명의 일 실시 예에 따른 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물은, 에폭시 수지를 포함하는 가소제를 포함할 수 있다.

[0049] 이에 따라, 본 발명은 성형온도를 낮추고, 탄소 섬유와 계면 결합력을 향상시킬 수 있는 에폭시 수지를 포함하는 가소제를 포함할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시 예에 따른 가소제는 하기 화학식2로 표시되는 에폭시 수지를 포함할 수 있다.

[0051] [화학식2]

[0052] 

[0053] 이때, 상기 n은 0.1 내지 300인 정수일 수 있다.

[0054] 본 발명에서 사용되는 상기 화학식2로 표시되는 에폭시 수지는 우수한 기계적 특성을 가지고, 우수한 접착성을 가지며, 우수한 내화학성, 내수성을 가지는 물질이므로 복합재료의 기지수지, 접착제, 코팅제로 활발히 사용되고 있다.

[0055] 이때, 상기 에폭시 수지는 액상, 반고체, 고체 형태로 존재할 수 있으며, 본 발명에서는 고체 형태의 에폭시 수지를 사용할 수 있다.

[0056] 본 발명에서 고체 형태의 에폭시 수지를 사용하는 이유는, 액상의 에폭시 수지를 사용하는 경우 유리전이온도가 감소하므로 항공용 복합재료로 사용하기에는 부적절하다.

[0057] 이때, 본 발명에서 고체 형태의 에폭시 수지를 사용하는 경우, 연화점이 26 ° C 내지 100 ° C 의 온도범위에 있는 에폭시 수지를 사용할 수 있으며, 바람직하게 30 ° C 내지 80 ° C 일 수 있다.

[0058] 상기 연화점이 30 ° C 내지 80 ° C 의 온도범위에 있는 에폭시 수지를 사용하는 이유는, 상기 연화점이 80 ° C 를 초과하는 경우 가소화 효과가 떨어져 본 발명의 열가소성 수지의 성형 온도가 너무 높아지는 문제가 있을 수 있고, 상기 연화점이 30 ° C 미만인 경우 유리전이 온도가 감소하는 문제가 있을 수 있기 때문이다.

[0059] 따라서, 본 발명에서 사용되는 에폭시 수지는 성형 온도를 감소시키고 유리전이온도를 증가시키는 고체 형태이며 연화점이 30 ° C 내지 80 ° C 의 온도범위에 있는 물질을 사용하는 것이 바람직하다.

[0060] 또한, 본 발명에서 사용되는 에폭시 수지는 전체 열가소성 수지 조성물 함량 대비 2 wt% 내지 30wt% 만큼 포함할 수 있으며, 바람직하게 10 wt% 내지 20wt% 만큼 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0061] 이때, 상기 에폭시 수지를 전체 열가소성 수지 조성물 함량 대비 2 wt% 미만 포함하는 경우 성형 온도가 높아지고 섬유와의 친화성이 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 30 wt% 초과하여 포함하는 경우 물성과 내열성이 떨어지는 문제가 있을 수 있다.

[0062] 이때, 상기 에폭시 수지가 포함되는 경우 성형온도가 감소하는 원리는 연화점이 낮은 에폭시 수지가 PES 분자들 사이에 위치하여 PES 분자간 강한 결합력을 떨어뜨려 주기 때문이다.

[0063] 또한, 상기 에폭시 수지가 포함되는 경우 섬유와의 계면 결합력이 증가하는 원리는 에폭시 수지에 포함되어 있는 에폭시기는 접착성이 높고 반응성이 높기 때문이다.

[0064] 이로써, 본 발명의 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물은 계면 결합력이 우수하여 압축강도가 높은 효과가 있다.

[0065] 이때, 상기 열가소성 수지 조성물의 복합재 압축강도는 381(MPa) 내지 611(MPa) 인 것을 특징으로 한다.

[0066] 자세한 열가소성 수지 조성물의 압축강도에 대한 설명은 하기 실험예에서 후술하기로 한다.

[0068] **본 발명의 다른 실시 예에 따른 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물 제조방법을 설명한다.**

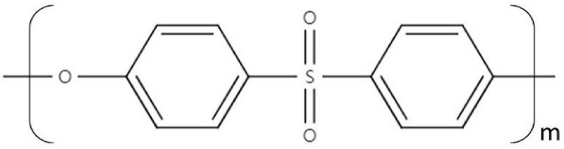
[0069] 본 발명의 일 실시 예에 따른 상기 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물은 다양한 방법으로 제조될 수 있으며,

[0070] 본 발명은 폴리에테르설폰(PES)을 포함하는 열가소성 수지, 에폭시 수지를 포함하는 가소제 및 첨가제를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 시트 압출기에 투입하여 가열하면서 혼련하는 단계;및 상기 혼련된 혼합물을 시트 압출기 다이를 통해 필름 형태로 압출하여 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0071] 첫째 단계에서, 폴리에테르설폰(PES)을 포함하는 열가소성 수지 및 에폭시 수지를 포함하는 가소제를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0072] 본 발명의 일 실시 예에 따른 열가소성 수지는 하기 화학식1로 표시되는 폴리에테르설폰(PES)를 포함할 수 있다.

[0073] [화학식1]

[0074] 

[0075] 상기 m은 10 내지 500인 정수이다.

[0076] 상기 화학식 1로 표시되는 폴리에테르설폰(PES)은 투명한 비결정성 열가소성 수지로서, 밀도가 1.37g/cm^3 이다.

[0077] 또한, 폴리에테르설폰(PES)은 70MPa 이상의 우수한 인장강도를 가지며, 220 ° C 이상의 내열성을 가지고, 내화학성, 내수성을 가지는 특성이 있다.

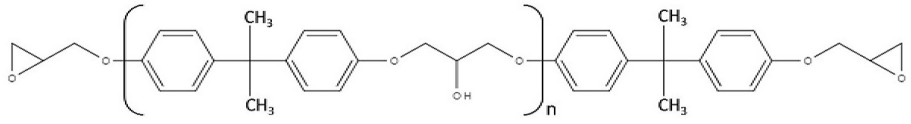
[0078] 또한, 우수한 인성과 난연성을 보유하므로 항공 분야뿐만 아니라 다양한 분야의 부품의 재료로 적합하다.

[0079] 이때, 상기 폴리에테르 설폰은(PES) 성형온도가 300 ° C 이상이므로 높은 성형온도를 필요로 하고, 탄소 섬유와 계면 결합력이 부족한 문제가 있었다.

[0080] 이에 따라, 본 발명은 성형온도를 낮추고, 탄소 섬유와 계면 결합력을 향상시킬 수 있는 에폭시 수지를 포함하는 가소제를 포함할 수 있다.

[0081] 본 발명의 일 실시 예에 따른 가소제는 하기 화학식2로 표시되는 에폭시 수지를 포함할 수 있다.

[0082] [화학식2]

[0083] 

[0084] 이때, 상기 n은 0.1 내지 300인 정수일 수 있다.

[0085] 본 발명에서 사용되는 상기 화학식2로 표시되는 에폭시 수지는 우수한 기계적 특성을 가지고, 우수한 접착성을 가지며, 우수한 내화학성, 내수성을 가지는 물질이므로 복합재료의 기지수지, 접착제, 코팅제로 활발히 사용되고 있다.

[0086] 이때, 상기 에폭시 수지는 액상, 반고체, 고체 형태로 존재할 수 있으며, 본 발명에서는 고체 형태의 에폭시 수지를 사용할 수 있다.

[0087] 본 발명에서 고체 형태의 에폭시 수지를 사용하는 이유는, 액상의 에폭시 수지를 사용하는 경우 유리전이온도가 감소하므로 항공용 복합재료로 사용하기에는 부적절하다.

[0088] 이때, 본 발명에서 고체 형태의 에폭시 수지를 사용하는 경우, 연화점이 26 ° C 내지 100 ° C 의 온도범위에 있

는 에폭시 수지를 사용할 수 있으며, 바람직하게 30 ° C 내지 80 ° C 일 수 있다.

[0089] 상기 연화점이 30 ° C 내지 80 ° C 의 온도범위에 있는 에폭시 수지를 사용하는 이유는, 상기 연화점이 80 ° C 를 초과하는 경우 가소화 효과가 떨어져 본 발명의 열가소성 수지의 성형 온도가 너무 높아지는 문제가 있을 수 있고, 상기 연화점이 30 ° C 미만인 경우 유리전이 온도가 감소하는 문제가 있을 수 있기 때문이다.

[0090] 따라서, 본 발명에서 사용되는 에폭시 수지는 성형 온도를 감소시키고 유리전이온도를 증가시키는 고체 형태이며 연화점이 30° C 내지 80° C 의 온도범위에 있는 물질을 사용하는 것이 바람직하다.

[0091] 이때, 상기 폴리에테르설폰(PES)을 포함하는 열가소성 수지와 에폭시 수지를 포함하는 가소제와의 질량비는 70:30 내지 98:2 인 것을 특징으로 한다.

[0092] 이때, 상기 폴리에테르설폰(PES)을 포함하는 열가소성 수지와 에폭시 수지를 포함하는 가소제와의 질량비가 70:30미만인 경우 물성과 내열성이 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 98:2초과하는 경우, 접착성과 성형성이 떨어지는 문제가 있을 수 있다.

[0093] 또한 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 윤활제 이외에 난연제, 가공조제, 충격보강제, 열안정제, 산화방지제 등 다양한 첨가제와 무기 필러 들이 포함될 수 있다.

[0094] 둘째 단계에서, 상기 혼합물을 시트 압출기에 투입하여 가열하면서 혼련하는 단계를 포함할 수 있다.

[0095] 상기 가열은 예를 들어 310° C 온도에서 열처리할 수 있다.

[0096] 셋째 단계에서, 상기 혼련된 혼합물을 시트 압출기 다이를 통해 필름 형태로 압출하여 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0098] **이하, 본 발명의 다른 실시 예에 따른 열가소성 기지 섬유강화 복합재를 설명한다.**

[0099] 본 발명의 일 실시 예에 따른 열가소성 기지 섬유강화 복합재는, 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물 및 섬유를 포함할 수 있다.

[0100] 이때, 상기 열가소성 수지 조성물은 전체 열가소성 기지 섬유강화 복합재 함량 대비 10 내지 90 wt%만큼 포함할 수 있다.

[0101] 상기 열가소성 수지 조성물의 함량이 전체 열가소성 기지 섬유강화 복합재 함량 대비 10 wt% 미만인 경우 섬유강화 복합재를 제조하기 어려운 문제가 있을 수 있고, 90 wt% 초과하여 포함된 경우 섬유강화 복합재의 기계적 특성이 떨어지는 문제가 있을 수 있다.

[0102] 또한, 본 발명의 섬유로서 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 세라믹 섬유, 현무암 섬유, 금속 섬유, 나노탄소 섬유 및 폴리올레핀 섬유로 구성된 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0103] 또한 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 윤활제 이외에 난연제, 가공조제, 충격보강제, 열안정제, 산화방지제 등 다양한 첨가제와 무기 필러 들이 포함될 수 있다.

[0104] 이때, 본 발명의 일 실시 예에 따른 상기 열가소성 기지 섬유강화 복합재를 제조하기 위해 프리프레그를 제조할 수 있다.

[0105] 이때, 상기 프리프레그란, 섬유와 수지를 주성분으로 조합되어 제조되는 섬유강화 복합재 중간재이다.

[0106] 탄소섬유와 수지로 구성되는 탄소 섬유강화복합재료는 기계적 강도 특성이 우수하고, 스포츠, 항공우주, 자동차 차체 등 일반 산업용도에 넓게 이용되고 있다. 상기 복합 재료는 전형적으로 두 개의 주요 성분으로서 연속 수지 매트릭스 및 보강 섬유로 구성된다. 복합 재료는 흔히 복합 부품의 물리적 제한 및 특징이 결정적으로 중요한 항공 우주 분야와 같은, 까다로운 환경에서 작업을 수행하기 위해 필요하다.

[0107] 사전-함침된 복합 재료(프리프레그)는 복합 부품들의 제조에 광범위하게 사용된다. 일반적으로 프리프레그는 비경화된 수지 매트릭스 및 섬유 보강재의 조합물이며, 이는 최종 복합 부품으로 성형하고 경화 또는 고화시키기 쉬운 형태이다.

[0108] 섬유 보강재를 수지로 사전-함침시킴으로써, 제조자는 섬유 네트워크로 함침되는 수지의 양과 위치를 주의하여 조절 해야 한다.

[0109] 본 발명의 일 실시 예에 따른 열가소성 기지 섬유강화 복합재는 상기 프리프레그를 적층하여 가열·가압하여 수지를 고화시켜 성형품으로 형성될 수 있다.

[0110] 자세한 열가소성 기지 섬유강화 복합재 제조방법은 하기 제조예2에서 설명하도록 한다.

[0111] 또한, 상기 섬유는 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 세라믹 섬유, 현무암 섬유, 금속 섬유, 나노탄소 섬유 및 폴리올레핀 섬유로 구성된 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0112] 이때, 상기 섬유로서 복합재의 물성을 향상시키는 특성을 가지는 경우 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 세라믹 섬유, 현무암 섬유, 금속 섬유, 나노탄소 섬유 및 폴리올레핀 섬유 이외에 제한없이 사용할 수 있다.

[0113] 또한, 본 발명의 일 실시 예에 따른 열가소성 수지 조성물은 섬유와 계면 결합력이 우수하므로 본 조성물을 포함한 섬유강화 복합재의 인장 강도가 300MPa 내지 3000MPa 이고, 압축 강도는 200MPa 내지 2500MPa 이며, 층간 전단 강도는 60MPa 내지 95MPa인 효과가 있다.

[0114] 이로써, 본 발명의 일 실시 예에 따른 열가소성 기지 섬유강화 복합재는 종래의 열가소성 기지 섬유강화 복합재의 문제를 해결하여 항공용 고내열성, 친환경, 내충격성이 우수한 효과가 있을 수 있다.

[0116] 이하, 제조예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 제조예 및 실험예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 제조예 및 실험예에 의해 제한되지 않는다.

[0118] **제조예1 : 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물 제조**

[0119] 먼저, 하기 표1의 함량분석표에 따라 폴리에테르설폰(PES)을 포함하는 열가소성 수지, 에폭시 수지를 포함하는 가소제 및 첨가제를 혼합하여 혼합물을 준비하였다.

[0120] 다음으로, 상기 준비된 혼합물을 시트 압출기에 투입하여310° C 온도로 가열하면서 혼련하였다.

[0121] 다음으로, 상기 혼련된 혼합물을 시트 압출기 다이를 통해 필름 형태로 압출하여 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물(실시예1 내지 실시예16)을 제조하였다.

[0123] 하기 표1은 후술할 실험예 그래프의 토대가 되는 열가소성 수지 조성물의 함량분석표이다.

표 1

[0124]

수지조성(무게비)	열가소성 수지	가소제					윤활제
	PES	고상에폭시 수지(연화점 30)	액상 에폭시 수지	고상에폭시 수지(연화점 50)	고상에폭시 수지(연화점 60)	고상에폭시 수지(연화점 100)	EBA
실시예1	100						
실시예2	90	10					
실시예3	87	13					
실시예4	85	15					
실시예5	80	20					
실시예6	70	30					
실시예7	90		10				
실시예8	80		20				
실시예9	70		30				
실시예10	90			10			
실시예11	80			20			
실시예12	90				10		
실시예13	80				20		
실시예14	90					10	
실시예15	80					20	
실시예16	87	13					0.7

[0125] 상기 물질에서 실시예1 내지 실시예16는 본 발명의 일 실시 예에 따른 열가소성 수지 조성물의 예시이다.

[0126] 상기 가소제는 화학식 2의 에폭시 수지로, 고상에폭시 수지(연화점 30)는 고상이며 연화점 30 ° C 이고, 액상에폭시 수지는 액상이고, 고상에폭시 수지(연화점 60)은 고상이고 연화점 60 ° C, 고상에폭시 수지(연화점 50)은 고상이고 연화점 50 ° C 이고, 고상에폭시 수지(연화점 100)은 고상이고 연화점 100 ° C 인 에폭시 수지이다.

[0128] **제조예2: 열가소성 수지 조성물을 포함한 프리프레그 제조**

[0129] 본 발명의 열가소성 수지 조성물과 이를 이용한 프리프레그는 다양한 방법으로 제조 될 수 있으며 본 발명에서는 도1에서 제시한 방법으로 제조하였다. (S10)

[0130] 먼저, 제조예1에서 제조된 필름형 열가소성 수지 조성물을 이형 필름 위에서 놓고 섬유 보강재 (섬유 면 중량(FAW)이 196g/m^2)를 겹친 후 압력을 가하여 섬유 보강재 내부에 수지를 함침 시켜 열가소성 수지 조성물이 39% 함유된 프리프레그를 제조하였다. (S20)

[0132] **제조예3: 열가소성 기지 섬유강화 복합재 제조**

[0133] 도1을 참조하여, 열가소성 기지 섬유강화 복합재 제조방법을 설명한다.

[0134] 먼저, 상기 제조예2에서 제조된 프리프레그를 8장 (인장시편) 또는 14장 (압축시편) 적층한 후 배깅 필름으로 감싼 후 170 ºC 에서 진공압으로만 압축하였다. (S30)

[0135] 다음으로, 250~300 º 에서 프레스로 1~2 MPa압력으로 압축하여, 두께가 2.81mm인 압축시편/전단시편, 두께가 1.58mm인 인장시편 및 두께가 5.02mm 인 CAI (충격후 압축강도) 시편을 제조하였다. (S40)

[0137] 하기 표2와 실험예는 상기 표1의 실시예1 내지 16을 토대로 다양한 실험을 수행한 결과를 나타내는 표이다.

표 2

[0139]

구분	수지 물성					성형성	섬유강화 복합재 물성			
	인장강도 (MPa)	인장 탄성률 (GPa)	파단 신율 (%)	유리 전이 온도 (℃)	용융 점도 (250℃, Pa.s)	가공온도 (압축성형) (℃)	인장 강도 (MPa)	압축 강도 (MPa)	층간 전단 강도 (MPa)	충격 후 압축강도 (MPa)
실시예1	86	2.86	22.8	222.7	55000	300	842	396	41.7	265
실시예2	95	3.15	7.54	198.1	2300	300	970	560	80.2	328
실시예3	99.5	3.32	7.54	193.1	2100	270	995	602	82.4	330
실시예4	84.4	3.15	4.47	191.6	1900	250	878	511	70.3	300
실시예5	65	3.33	2.26	174.6	1300	250	855	409	55.9	230
실시예6	52.2	3.12	1.54	155.9	320	250	797	399	45.5	210
실시예7	81	2.59	8.99	176.7	1900	300	841	581	69.3	
실시예8	62	2.1	3.1	146.9	380	250	848	419	56.9	
실시예9	46	1.66	1.8	119	100	250	790	381	46.5	
실시예10	94	3.22	5.87	195.1	2600	300	960	550	79.2	
실시예11	65	3.32	2.36	178.1	1500	250	845	399	54.9	
실시예12	94	3.45	6.98	196.6	3200	300	965	555	78.5	
실시예13	63	3.44	2.65	177.4	2400	250	812	423	54.4	
실시예14	91	3.96	4.55	200	30000	300	876	496	63.3	
실시예15	52	3.98	1.1	185.5	25000	300	791	466	48.3	
실시예16	98.6	3.18	8.83	184	1500	250	991	611	84.9	

[0140] **실험예: 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물의 특성 확인 실험**

[0141] 본 발명의 일 실시 예에 따른 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물의 기계적 특성, 내열성 및 접착성을 확인하고자 수지 조성물 자체와 이를 이용한 복합재의 성능을 평가하는 실험을 진행하였다.

[0142] 실시예 1~6에 의하면 가소제인 에폭시 수지의 함량이 증가할수록 성형온도는 감소하고 수지 인장강도는 증가하다가 최적 함량을 기준으로 다시 감소함을 알 수 있다.

[0143] 도2는 실시예에 따른 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물을 이용하여 필름을 제조하는 공정과 제조된 필름의 사진이다.

[0144] 도 3은 실시예에 따른 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물의 인장강도를 나타내는 그래프이다.

[0145] 상기 도 3과 실시예 1~6의 수지 조성물을 이용한 복합재의 성능을 참조하면 가소제인 에폭시 수지의 함량을 조절하여 성형온도를 낮추면서 수지 자체의 인장강도와 내열도를 최적화 하고 이를 통해 복합재의 인장강도와 압축강도가 크게 향상됨을 알 수 있다. 더하여 높은 접착성에 의해 전단강도와 충격후 압축강도 역시 증가함을 확인 할 수 있다.

[0146] 실시예 7~15에 의하면 가소제는 다양한 연화점을 보유한 에폭시 수지를 사용할 수 있으며 그 효과 역시 최적화를 통해 구현할 수 있음을 확인 할 수 있다.

[0147] 도4은 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물의 DMA의 측정된 유리전이온도를 나타내는 그래프이다.

[0148] 상기 도4 와 실시예 16에 의하면 윤활제를 투입하여 고내열 고접착 열가소성 수지 조성물의 접착성, 내열성, 및 인장강도의 저하를 최소화 하고 이를 적용한 복합재의 성능 또한 우수한 것을 확인 할 수 있다.

[0149] 도 5는 실시예의 열가소성 수지 조성물을 이용하여 제조된 프리프레그와 복합재의 사진이다.

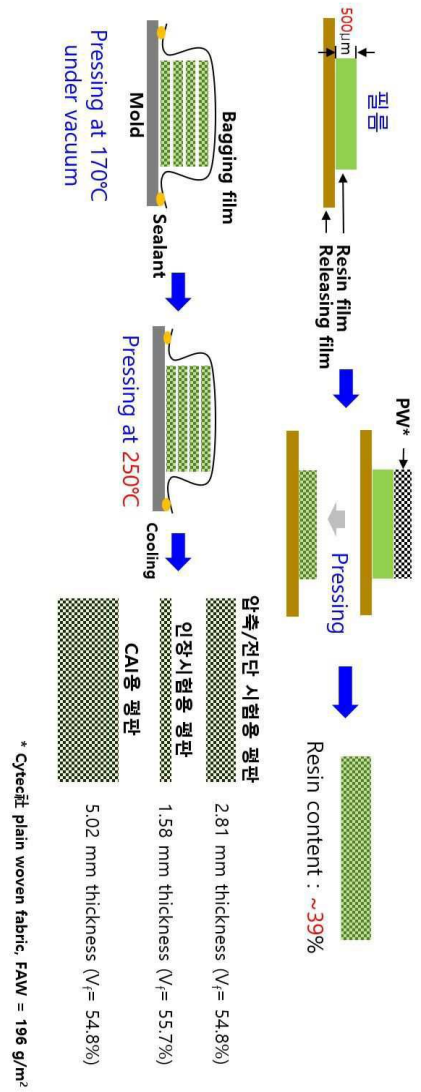
[0150] 도 6은 실시예의 열가소성 수지 조성물을 이용하여 제조된 복합재의 인장, 압축 및 전단 시험 결과를 나타내었다.

[0152] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

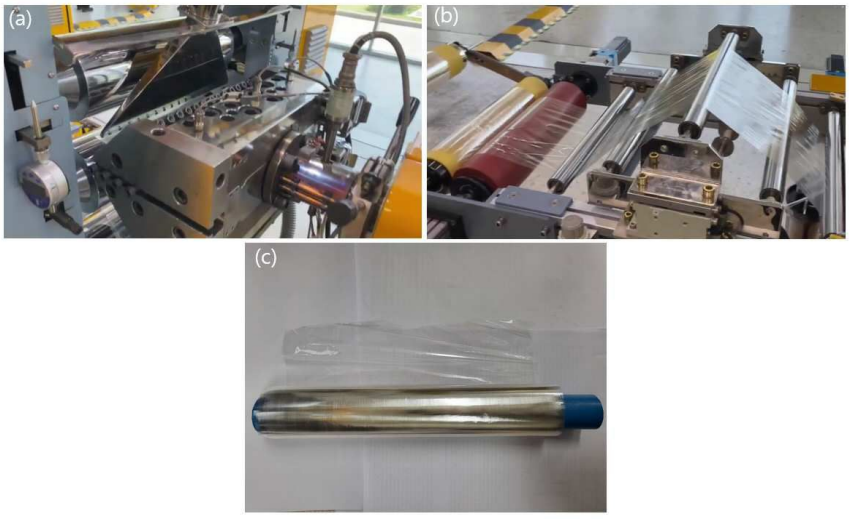
[0153] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

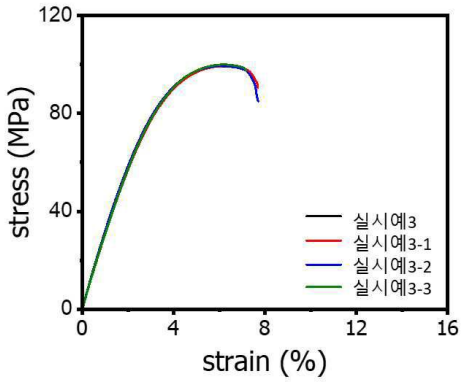
도면1


500μm
필름
Resin film
Releasing film
PW*
Pressing
Resin content : ~39%
Bagging film
Mold
Sealant
Pressing at 170°C
under vacuum
Pressing at 250°C
Cooling
압축/전단 시험용 평판
2.81 mm thickness (V_f= 54.8%)
인장시험용 평판
1.58 mm thickness (V_f= 55.7%)
CAI용 평판
5.02 mm thickness (V_f= 54.8%)
* Cytec社 plain woven fabric, FAW = 196 g/m²

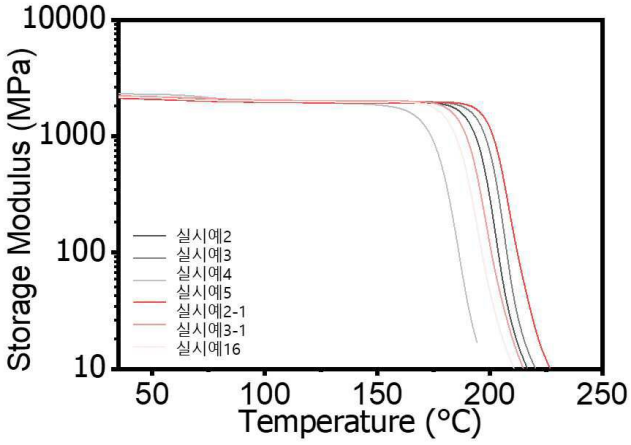
도면2


(a)
(b)
(c)

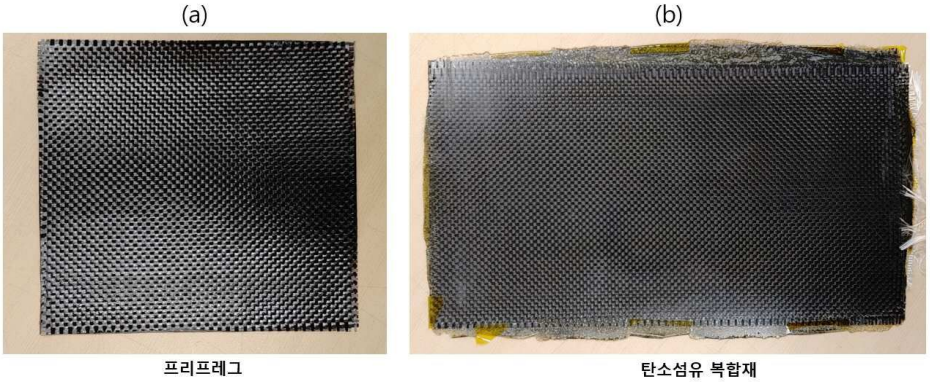
도면3


120
80
40
0
stress (MPa)
0
4
8
12
16
strain (%)
실시예3
실시예3-1
실시예3-2
실시예3-3

도면4


10000
1000
100
10
Storage Modulus (MPa)
50
100
150
200
250
Temperature (°C)
실시예2
실시예3
실시예4
실시예5
실시예2-1
실시예3-1
실시예16

도면5

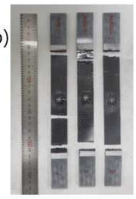

(a)
(b)
프리프레그
탄소섬유 복합재

도면6

(a) 인장강도_실시예16

Specimen	Width	Thickness	Max load	Strength	Modulus	Poisson's ratio
No.	(mm)	(mm)	(N)	(MPa)	(GPa)	(-)
1	25.1	1.58	39700	1001	69.1	0.0725
2	25.0	1.55	38300	988	69.1	0.0924
3	25.1	1.57	38900	986	67.5	0.0550
Ave.	25.1	1.57	38900	991.7	68.6	0.0733

(b)



(c) 압축강도_실시예16

Specimen	Width	Thickness	Max load	Strength	Modulus
No.	(mm)	(mm)	(N)	(MPa)	(GPa)
1	25.1	2.71	42300	622	61.4
2	25.1	2.71	41600	612	53.2
3	25.1	2.72	41600	609	60.0
4	25.1	2.73	41200	601	61.6
Ave.	25.1	2.72	41700	611	59.0

(d)



(e) 전단강도_실시예16

Specimen	Width	Thickness	Max load	Strength
No.	(mm)	(mm)	(N)	(MPa)
1	5.06	2.73	1564	84.9
2	5.08	2.73	1583	85.6
3	5.05	2.74	1574	85.3
4	5.08	2.75	1589	85.3
5	5.12	2.73	1569	84.2
6	5.06	2.73	1549	84.1
Ave.	5.08	2.73	1571	84.9

(f)

