(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월11일
(11) 등록번호 10-1767699
(24) 등록일자 2017년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/40 (2006.01) *C08G 59/50* (2006.01)
C08G 65/40 (2006.01) *C08G 75/23* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *C08L 81/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7015766
(22) 출원일자(국제) 2010년12월16일
심사청구일자 2015년09월17일
(85) 번역문제출일자 2012년06월18일
(65) 공개번호 10-2012-0116417
(43) 공개일자 2012년10월22일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/060730
(87) 국제공개번호 WO 2011/084583
국제공개일자 2011년07월14일
(30) 우선권주장
61/287,632 2009년12월17일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20060252334 A1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
사이텍 테크놀러지 코포레이션
미국 델라웨어 19801 윌밍턴 오렌지 스트리트 1209
(72) 발명자
맥그레일, 패트릭, 테렌스
영국 노스 요크셔 티에스13 5엘엑스 솔트번 미클비 더 레인 12 화이트 홀 팜
크로스, 폴, 마크
영국 요크 와이오24 2엔에스 드링하우시스 노스 레인 51
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
차윤근

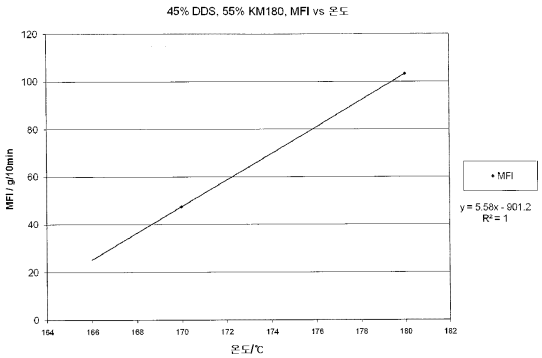
전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 **엔지니어링 열가소성 물질 중의 다작용기성 첨가제**

(57) 요 약

복합재를 제조하는데 사용하기 위한 강인화제(toughening agent)는 에폭시 경화제와 열가소성 물질을 포함한다. 이러한 강인화제를 함유하는 조성물, 복합재, 및 이러한 강인화제를 제조 및 사용하는 관련 방법들도 개시된다.

대 표 도 - 도1a



(72) 발명자

프라이스, 리차드, 토마스

미국 캘리포니아 92882 코로나 루럴 서클 3331

폰솔, 도미니크

미국 미네소타 55987 위노나 가빈 하이츠 로드 142 이.

(56) 선행기술조사문헌

EP0525418 A

EP0723994 A

US4999238 A

US6265498 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

3,3'-디아미노디페닐설폰, 4-,4'-디아미노디페닐설폰, 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 제1 에폭시 경화제, 및

상기 제1 에폭시 경화제와 혼합물을 형성하는 열가소성 다방향족 중합체(polyaromatic polymer)

를 혼합하고,

이 혼합물로부터 섬유를 형성함에 의해 생산되는,

중합체 섬유 형태의 열가소성 중합체 강인화 물질로서,

상기 열가소성 중합체 강인화 물질은 에폭시 수지를 포함하지 않으며,

제1 에폭시 경화제 없이 열가소성 중합체 강인화 물질이 필요로 하는 용해 온도보다 낮은 온도에서도 에폭시 수지 내에서 가용성인

열가소성 중합체 강인화 물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 혼합물이 제2 에폭시 경화제로서 디시아노디아미드(DICY)를 추가로 포함하는 열가소성 중합체 강인화 물질.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 열가소성 다방향족 중합체가

X $PhSO_2Ph$ X$PhSO_2Ph$(PES), X$(Ph)_a$X$PhSO_2Ph$(PEES), 또는 이들 모두

(여기서, X는 O 또는 S이고, Ph는 페닐렌이며, a는 1 내지 4이다)

를 포함하는, 열가소성 중합체 강인화 물질.

청구항 5

제4항에 있어서, 열가소성 다방향족 중합체가 PES 대 PEES의 비가 10:90 내지 80:20인 PES 및 PEES의 공중합체인 열가소성 중합체 강인화 물질.

청구항 6

하나 이상의 에폭시 경화제, 및 상기 에폭시 경화제와 혼합물을 형성하는 열가소성 다방향족 중합체를 혼합하고,

이 혼합물로부터 중합체 섬유를 형성함에 의해 생산되는

중합체 섬유 형태의 열가소성 중합체 강인화 물질로서,

상기 열가소성 중합체 강인화 물질은 에폭시 수지를 포함하지 않으며,

에폭시 경화제 없이 열가소성 중합체 강인화 물질이 필요로 하는 용해 온도보다 낮은 온도에서도 에폭시 수지 내에서 가용성인

열가소성 중합체 강인화 물질.

청구항 7

제6항에 있어서, 열가소성 다방향족 중합체가

X $PhSO_2Ph$ X$PhSO_2Ph$(PES), X$(Ph)_a$X$PhSO_2Ph$(PEES), 또는 이들 모두

(여기서, X는 O 또는 S이고, Ph는 페닐렌이며, a는 1 내지 4이다)

를 포함하는, 열가소성 중합체 강인화 물질.

청구항 8

제6항에 있어서, 2 이상의 서로 상이한 에폭시 경화제가 열가소성 다방향족 중합체와 혼합되어 혼합물을 형성하고,

상기 에폭시 경화제 중 하나는 다른 하나의 에폭시 경화제의 존재없이 열가소성 다방향족 중합체와 비혼화성이고, 다른 하나의 에폭시 경화제는 열가소성 다방향족 중합체와 혼화성인, 열가소성 중합체 강인화 물질.

청구항 9

제7항에 있어서, 열가소성 다방향족 중합체가 PES 및 PEES의 공중합체인 열가소성 중합체 강인화 물질.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시의 양태들은 복합재 제조를 위한 수지 주입 및 중합체 가공처리에 관한 것이며, 특히 에폭시 경화제와 엔지니어링 열가소성 물질의 배합에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 섬유-보강된 중합체 매트릭스 복합재(PMC)는 공격적 환경에 대한 내성, 고 강도 및/또는 저 중량을 필요로 하는 이용분야에 일반적으로 사용되는 고성능 구조 재료이다. 이러한 이용분야의 예로는 항공기 부품(예, 꼬리, 날개, 연료주입구 및 프로펠러), 고성능 자동차, 보트 선체 및 자전거 뼈대를 포함한다. PMC는 중합체 수지와 같은 매트릭스 물질과 함께 결합된 구조 보강 섬유의 층을 포함한다. 구조 보강 섬유는 매트릭스를 보강하여 복합재가 지지하는 하중의 대부분을 견디는 반면, 매트릭스는 복합재가 지지하는 하중의 소량을 견디며 파손된 섬유로부터 온전한 섬유로 하중을 전달한다. 이러한 방식으로 PMC는 매트릭스나 섬유가 단독으로 지지할 수 있는 것보다 더 큰 하중을 지지할 수 있다. 더욱이, 구조 보강 섬유를 특정 기하형태 또는 배향으로 맞추면, 복합재는 강도와 성능을 최대화하면서 중량과 부피는 최소화되게 효과적으로 설계할 수 있다.

[0003] PMC의 제조 방법에는 수많은 방법이 개발되었다. 그 예로는 액체 성형(LM) 및 예비함침된 프리프레그(프리프레그)를 포함한다.

[0004] 종래의 프리프레그는 매트릭스 수지에 의해 습윤화, 함침된 구조 보강 섬유의 시트를 합병한다. 이 프리프레그는 그 다음 툴(tool)에서 특정 배향으로 서로 적층되어 적층체를 형성하고, 그 다음 오토클레이브에서 열과 압력으로 처리되어 프리프레그 레이업(layup)을 최종 복합재로 경화시킨다.

[0005] 액체 성형 접근법은, 건조한 구조 보강 섬유를 주형 공동 또는 다른 망형 툴링용 기구에 놓고 매트릭스 수지를 상기 구조 보강 섬유 내로 사출 또는 주입시키는 점에서 종래 프리프레그와는 다르다. 액체 성형(LM)은 수지 전이 성형(RTM), 액체 수지 주입(LRI), 유연 툴링 하의 수지 주입(RIFT), 진공 보조된 수지 전이 성형(VARTM), 수지 필름 주입(RFI) 및 이의 유사 기술과 같은 가공처리 기술을 포함하는 일반명이다. 종래의 프리프레그 경로보다 LM의 잠재적 이점은 적층 시간의 감소, 프리프레그 점착성과 드레이프에 있어서의 독립성 및 저장 수명 증가를 포함한다. 사실상, LM 기술의 최대 용도는 복잡한 복합재 구조(다 구성부재)가 필요하한 특수 작업, 주형 내 탄소 섬유의 선택적 분포에 의해 국소적으로 강화된 구조가 필요한 특수 작업, 및 거대 구조에 대한 요구가 필요한 경우(예, 선박 이용분야)에 사용되는 것이다.

[0006] 수지 필름 주입(RFI)은 LM 기술을 종래의 프리프레그와, 예컨대 RTM 또는 RFI 오토클레이브 경화에서 조합한 기술로서, 각 프리프레그는 규정된 배향으로 적층되어 적층체를 형성하고, 이 적층체가 부드러운 금속판 위에 놓이고, 후속 다공성 Teflon® 층, 블리더 패브릭 및 진공 백으로 덧씌워진다. 통합 압력이 적층체에 적용되어 각각의 층들을 통합시키고 남아 있는 임의의 휘발성 물질의 기포를 압축시킨다.

[0007] 하지만, 오토클레이브의 사용은 생산 가능한 구성부재의 크기를 제한시킨다. 따라서, 예를 들어 보트 선체, 항공기 날개 또는 연료주입구 또는 다리와 같은 큰 구조물을 오토클레이브를 사용하여 제작하는 것은 막대한 자본 비용과 운영비를 추가하는 마찬가지로 거대한 오토클레이브를 필요로 할 것이기 때문에 불가능하다.

[0008] VARTM은 단면 주형만을 사용하고 프리폼의 압축에 진공 배깅 기술을 사용하여 경질 주형 RTM을 단순화한 기술이다. 하지만, 수지가 전부 충전하기 전에 경화되지 않는다면 주형 충전 시간이 지나치게 너무 길어질 수 있다.

[0009] RIFT는 훨씬 빠른 충전 시간을 제공한다. 분포 매질, 즉 흐름 저항이 매우 낮은 다공성 층은 비교적 쉬운 흐름 경로를 보유한 사출된 수지를 제공한다. 이 수지는 적층체의 상단에 놓인 분포 매질을 통해 빠르게 흐른 다음, 프리폼의 두께를 통해 아래로 흐른다. 수지 주입을 위해 채널을 만들기 위한 섬유의 사용에 대해서는 공지되어 있으나(WO 0102146A1(Plastech), 미국 특허 5,484,642(Brochier), 미국 특허 5,326,462(Seemann)), 이 채널들은 탈기 및 경화 단계 동안 제거되거나 남아있다면, 경화 후 온전한 상태를 유지한다.

[0010] 매트릭스 수지는 강도 및 인성을 비롯한 최종 복합재에서 다양한 기계적 성질을 요구한다. 대부분의 열경화성

중합체는 충분한 강도를 산출하지만, 종종 무르기도 하고 손상에 대한 인성 또는 내성이 낮다. 결과적으로, 인성을 증가시키기 위해 수년 동안 수많은 방법이 이용되었으며, 그 예로는 매트릭스 수지에 인성의 열가소성 물질을 혼입시키는 방법이 있다. 종래의 프리프레그 시스템에서 열가소성 물질은 매트릭스 수지에 직접 첨가된 다음 구조 보강 섬유 내로 함침될 수 있다. 하지만, 열가소성 물질은 매트릭스의 점도를 증가시켜 프리프레그 제작의 어려움을 증가시킨다. 또한, 증가된 매트릭스 수지 점도는 고 점도의 수지가 구조 보강 섬유 내로 사출되기 어렵게 하기 때문에, 열가소성 물질로 강인화된 매트릭스 수지를 이용하는 LM을 다루기 어렵게 한다.

[0011] 또한, 많은 열가소성 물질은 인성, 전성(ductile) 재료이지만, 여러 가지 이유로 인해 항공기 구조 재료에는 최소로 사용되고 있다. 첫째, 많은 열가소성 물질은 요구가 많은 항공우주 이용분야에 필요한 내용매성, 열안정성 및 높은 연화점이 없다. 둘째, 고온 엔지니어링 열가소성 물질은 가공 처리하기가 어렵고; 종종 허용할 수 있는 탄소 섬유 보강된 복합 부품을 생산하는데 높은 온도와 압력을 필요로 한다. 따라서, 열가소성 중합체는 고온 분해되기 쉽기 때문에 열가소성 물질이 분해되는 온도와 가공처리 온도 사이의 가공처리 온도 창이 좁다.

[0012] 또한, 수지 주입 이용분야에서 수지에 열가소성 물질의 혼입 어려움으로 인해, 유익한 열가소성 강인화 부재를 수지와 분리하는 다양한 시도가 이루어졌다. 그 예로는 프리폼 내에 합병된 열가소성 베일, 섬유 및 매트의 사용을 포함하며, 이로써 주입된 수지는 열가소성 물질을 함유하지 않게 되거나, 또는 사실상 함유하지 않게 된다. 이와 같이 프리폼 내에 혼입된 열가소성 강인화 부재는 수지가 주입될 때 불용성 또는 가용성일 수 있다.

[0013] 수지 가용성 열가소성 물질이 프리폼 내에 혼입된 경우, 열가소성 물질은 수지계가 가용성 섬유의 용해 온도로 가열될 때에만 주입된 수지 매트릭스 내로 용해될 것이다. 또한, 가용성 섬유의 용해 온도가 높을 수 있기 때문에, 가용성 섬유의 분해를 유발할 수 있는 온도에 도달할 수도 있다.

[0014] 액체 성형 수지 주입 기술의 다른 단점은 종래 수지계의 매트릭스 수지가 에폭시 수지 열경화계를 위한 경화제를 함유해야 한다는 점이다. 수지 자체에 에폭시 경화제를 필요로 하기 때문에, 수지와 에폭시 경화제의 배합물은 주입성 수지의 가사 시간(pot life)을 단축시킨다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 따라서, 당업계는 수지의 가사 시간이 증가되고, 수지 점도가 사출을 위해 더 저하되고 가용성 열가소성 섬유의 용해 온도가 수지 중에서 낮춰진 액체 성형 수지 주입 기술을 필요로 한다. 또한, 분해를 피하는 가공처리 창을 넓힐 수 있는, 가용성 섬유 가공처리 온도도 더 저하될 필요가 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명은 제1 에폭시 경화제가 열가소성 물질과 혼합물로 존재하는, 제1 에폭시 경화제와 열가소성 물질의 조성물이다.

[0017] 또한, 본 발명은 제1 에폭시 경화제와 열가소성 물질을 사용한 프리폼의 안정성이 에폭시 경화제 없이 열가소성 물질을 함유하는 열가소성 강인화제를 포함한 프리폼의 안정성보다 큰 복합재 구조를 구체화한다.

[0018] 또한, 본 발명은 에폭시 수지를 사용하고, 에폭시 경화제 없이 열가소성 물질의 강인화제가 필요로 하는 용해 온도보다 낮은 온도에서 에폭시 경화제와 열가소성 강인화제를 에폭시 수지에 용해시키는 복합재 제조 방법을 지지할 수 있다. 복합재 제조 방법은 또한 열가소성 물질과 혼합물로 에폭시 수지와 에폭시 경화제를 포함하는 조성물이 필요로 하는 온도보다 낮은 온도에서 조성물을 가공처리하는 것을 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1a는 3'3 및 4'4 디아미노디페닐 설폰(DDS)의 50:50 공융 블렌드 45 중량%와 KM180 PES:PEES 공중합체 55%인 샘플의 온도(℃) 대비 열가소성 강인화제의 용융 지수(MFI)(g/10 min)를 도시한 차트이다.

도 1b는 3'3 및 4'4 DDS의 50:50 공융 블렌드 25%와 KM180 PES:PEES 공중합체의 샘플이 나타내는 온도(℃) 대비 열가소성 강인화제의 용융 지수(MFI)(g/10 min)를 도시한 차트이다.

도 1c는 3'3 및 4'4 DDS의 50:50 공융 블렌드 35%와 KM180 PES:PEES 공중합체의 샘플이 나타내는 온도(℃) 대비 열가소성 강인화제의 용융 지수(MFI)(g/10 min)를 도시한 차트이다.

도 1d는 3'3 및 4'4 DDS의 50:50 공융 블렌드 25%, 35% 및 45%(중량 기준)인 샘플이 나타내는 온도(℃) 대비

열가소성 강인화제의 용융 지수(MFI)(g/10 min)를 도시한 차트이다.

도 2는 3'3 및 4'4 DDS의 50:50 공융 블렌드 및 KM180 PES:PEES 공중합체를 함유하는 섬유에서, 섬유 조성물 대비 공정 온도(℃) 간에 실질적으로 선형인 관계를 도시한 차트이다.

도 3은 3'3 및 4'4 DDS의 50:50 공융 블렌드 및/또는 DICY 및 KM180 PES:PEES 공중합체를 함유하는 섬유의 조성물에서 충전제의 중량 기준 농도 % 대비 공정 온도(℃) 사이에 실질적으로 선형인 관계를 도시한 차트이다.

도 4는 3'3 및 4'4 DDS의 50:50 공융 블렌드와 KM180 PES:PEES 공중합체를 경화제 존재 및 부재 하에 이작용기성/삼작용기성 에폭시 수지의 블렌드 중에 포함하는 섬유의 조성물(중량 기준)과 초기 용해 온도(℃) 간에 실질적 선형 관계를 도시한 차트이다.

도 5는 3'3 및 4'4 DDS의 50:50 공융 블렌드와 PES를 경화제 존재 및 부재 하에 이작용기성/삼작용기성 에폭시 블렌드 중에 포함하는 섬유의 조성물(중량 기준)과 초기 용해 온도(℃) 간에 실질적 선형 관계를 도시한 차트이다.

도 6은 3'3 및 4'4 DDS의 50:50 공융 블렌드와 KM180 PES:PEES 공중합체를 경화제를 함유하는 이작용기성/삼작용기성 에폭시 블렌드 중에 5%, 10% 및 15% 용해율로 포함하는 섬유의 조성물(중량 기준)과 용해 온도(℃) 간에 실질적 선형 관계를 도시한 차트이다.

도 7은 3'3 및 4'4 DDS의 50:50 공융 블렌드와 KM180 PES:PEES 공중합체를 경화제 부재 하의 이작용기성/삼작용기성 에폭시 수지의 블렌드 중에 5%, 10% 및 15% 용해율로 포함하는 섬유의 조성물(중량 기준)과 용해 온도(℃) 간에 실질적 선형 관계를 도시한 차트이다.

도 8은 KM 180 PES: PEES 공중합체, 3'3 및 4'4 DDS의 50:50 공융 블렌드 25%와 KM 180 PES: PEES 공중합체, 및 3'3 및 4'4 DDS의 50:50 공융 블렌드 24% 및 8% DICY와 함께 KM 180 PES: PEES 공중합체를 각각 경화제 없이 이작용기성/삼작용기성 에폭시 블렌드 중에 포함하는 섬유들의 용해율을 비교한 차트로서, 열가소성 섬유의 상대적 직경 대 온도(℃)를 나타낸 것이다.

도 9는 KM 180 PES: PEES 공중합체, 3'3 및 4'4 DDS의 50:50 공융 블렌드 25%와 KM 180 PES: PEES 공중합체, 및 3'3 및 4'4 DDS의 50:50 공융 블렌드 45%와 KM 180 PES: PEES 공중합체를 각각 경화제 없이 이작용기성/삼작용기성 에폭시 블렌드 중에 포함하는 섬유들의 용해율을 비교한 차트로서, 열가소성 섬유의 상대적 직경 대 온도(℃)를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 특정 양태에서, 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질의 섬유와 혼직(interweave)된 탄소 섬유 직물과 같은 구조 보강 섬유를 함유하는 프리폼 내로 에폭시 수지가 사출되도록 하는, 가용성 중합체 섬유 형태의 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질이 개시된다. 한 양태에서, 상기 열가소성 중합체 강인화 물질은 에폭시 경화제를 포함한다. 이 에폭시 경화제는 최종 경화된 복합재에 존재하는 에폭시 경화제의 일부이거나 또는 전체 총 부피일 수 있다. 다른 양태에서, 매트릭스 수지는 에폭시 경화제를 포함하지 않는다.

[0021] 에폭시 경화제는 프리폼 내의 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질의 가용성 섬유 내에 존재하여, 에폭시 매트릭스 수지가 복합 성형 부품 내로 주입 사출되게 할 수 있다.

[0022] 에폭시 경화제는 주입성 매트릭스 수지로부터 분리시켜 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질에 배치하면, 주입성 매트릭스 수지 점도는 감소하고 주입성 매트릭스 수지의 가사 시간이 증가하며 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질의 용해 온도가 감소하고 용적 감소와 함께 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질의 가공처리 창이 확대된다.

[0023] 한 양태에서, 경화제로서 3'3 및/또는 4'4 DDS는 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질에 첨가된다. 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질은 폴리에테르 설폰(PES) 또는 폴리에테르 에테르 설폰(PEES) 또는 PES/PEES 중합체의 배합물일 수 있다.

[0024] 추가 양태에서, 3'3 및/또는 4'4 DDS와 같은 에폭시 경화제는 PES/PEES 중합체와 같은 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질에 첨가된다. 이것은 주입성 매트릭스 수지의 가사 시간을 증가시킨다. 본원에 사용된 "가사 시간"이란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 주입성 매트릭스 수지의 예비겔화(pre-gelling) 시간을 포함한다. 즉, 가사 시간은 액체 성형 수지 주입에 실용적인 점도를 초과하는 특정 점도에 수지가 도달하기

전인 시간의 양을 포함한다. 바람직한 점도는 약 500 cps 미만이다.

[0025] 에폭시 매트릭스 수지의 "초기 점도" 또는 "사출성 수지의 점도"는 사출을 통해서와 같이, 에폭시 매트릭스 수지와 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질을 함유하는 혼합물을 형성하기 위해 배합되기 전 에폭시 매트릭스 수지의 점도를 포함한다. 초기 점도는 500 cps 미만이다.

[0026] 한 양태에서, 사출성 에폭시 매트릭스 수지는 실질적인 양의 에폭시 경화제를 포함하지 않고, 오히려 에폭시 경화제는 중합체 섬유 또는 베일 형태인 열가소성 중합체와 같은 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질과 배합된다. 사출성 에폭시 매트릭스 수지로부터 필수 경화제의 일부 또는 실질적 전량의 배제는, 경화제 전부 또는 경화제 거의 전부를 함유하는 사출성 매트릭스 수지에 비해 수지의 가사 시간을 엄청나게 증가시킨다.

[0027] 제작 장점은 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질에 3'3 및/또는 4'4 DDS와 같은 에폭시 경화제의 첨가로부터 나타난다. 제작 장점은 에폭시 경화제의 존재가 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질의 가공처리 온도를 감소시킴에 따른 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질의 가공처리 창의 증가이다. 따라서, 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질의 가공처리 온도와 분해 온도 사이의 허용되는 가공처리 온도 범위가 유익하게 확대된다. 또 다른 양태에 따르면, 3'3 및/또는 4'4 DDS와 같은 에폭시 경화제의 첨가는 또한 놀랍게도 에폭시 경화제를 포함하지 않는 동일한 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질에 비해, 에폭시 매트릭스 수지 내로 주입되는 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질의 초기 용해 온도를 감소시킨다.

[0028] 본원에 사용된 "초기 용해 온도" 또는 "용해 온도"란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질이 에폭시 매트릭스 수지와 접촉했을 때 처음으로 용해되는 온도를 포함한다. 한 양태에서, 초기 용해 온도는 약 30℃ 이하 정도, 예컨대 Cytec KM 열가소성 중합체의 경우 약 80℃에서 약 50℃로 감소할 수 있다. 다른 양태에서, 초기 용해 온도는 약 25℃ 이하, 약 20℃ 이하, 약 15℃ 이하, 약 10℃ 이하 또는 약 5℃ 이하 정도 감소할 수 있다. 이러한 용해 온도의 감소 및 이에 따른 용해 시간은 섬유에 포함된 3'3 및/또는 4'4 DDS와 같은 에폭시 경화 수지의 수준에 따라 맞춰질 수 있다.

[0029] 또한, 3'3 및/또는 4'4 DDS와 같은 에폭시 경화제와 배합된 PES/PEES 중합체와 같은 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질은 복합 부품의 제작에 도움을 줄 수 있다. 수지 주입용 프리폼은 열가소성 베일의 사용을 통해 안정화된 프리폼 형태의 탄소 섬유 구조 물질을 포함할 수 있다. 3'3 및/또는 4'4 DDS와 같은 에폭시 경화제를 포함하는 베일 형태의 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질은 저하된 용융 온도를 나타낼 것이다. 이로써, 안정화용 베일을 용융시키기 위해 프리폼을 가열해야만 하는데 필요한 온도는 훨씬 저하된다. 더욱이, 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질은 에폭시 경화제를 포함하지 않는 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질보다 탄소 직물에 더 많이 함침될 것이다.

[0030] 본원에 사용된 "안정성"이란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 프리폼의 비틀림 내성을 포함하며 유지되는 섬유 각도와 두께에 의해 측정된다. 프리폼의 안정성은 에폭시 경화제 없이 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질을 함유하는 프리폼의 안정성에 비해, 본원에 기술된 에폭시 경화제를 함유하는 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질을 사용하는 경우 더욱 크다.

[0031] 본원에 사용된 "안정화 온도"란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 프리폼화(preforming) 또는 열 경화(heat setting)를 포함한다. 안정화 온도는 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질의 용융 온도이다. 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질이 에폭시 경화제를 포함하는 본 발명은 프리폼을 안정화시키는데 필요한 용융 온도의 저하를 나타낼 것이다.

[0032] 본원에 사용된 프리폼 등의 탄소 섬유 다발에 강인화제의 함침과 관련하여 사용된 "함침"이란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 탄소 섬유 전반에 분포된 하나 이상의 섬유 사이로 또는 섬유 인접으로 강인화제가 침투한 정도를 의미한다. 함침은 열과 압력 중 하나 이상을 적용함으로써 촉진될 수 있다. 예를 들어, 프리폼에 강인화제의 함침은 에폭시 경화제를 함유하지 않는 강인화제보다 더 클 수 있다.

[0033] 본원에 사용된 "주형"은 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 예컨대 공동(cavity), 다이 헤드(die head) 또는 툴링(tooling)을 포함한다. 일반적으로, 액체 주입 공정 동안, 주형은 이 주형 내로 사출되는 수지에 의해 습윤화되는 섬유를 함유하고 있다. 한 양태에서, 주형은 섬유, 예컨대 탄소 섬유 및 강인화제를 함유한다.

[0034] 본원에 사용된 "대략", "약" 및 "실질적으로"란 용어는 기술된 양에 근접하면서 원하는 기능을 여전히 수행하거나 원하는 결과를 달성하는 양을 나타낸다. 예를 들어, "대략", "약" 및 "실질적으로"란 용어는 기술된 양의

10% 미만, 5% 미만, 1% 미만, 0.1% 미만 및 0.01% 미만인 양을 의미할 수 있다.

[0035] 본원에 사용된 "적어도 일부"란 용어는 전체를 포함할 수 있는 전량을 포함하는 전체 중의 양을 나타낸다. 예를 들어, "일부"란 용어는 전체의 0.01% 초과, 0.1% 초과, 1% 초과, 10% 초과, 20% 초과, 30% 초과, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과, 90% 초과, 95% 초과, 99% 초과 및 100%인 양을 의미할 수 있다.

[0036] 본원에 사용된 "프리프레그"란 용어는 전술한 바와 같이 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것이다. 프리프레그는 이의 부피 중 적어도 일부 내에, 매트릭스 물질로 함침된 섬유 시트 또는 라미나(lamina)을 포함할 수 있다. 매트릭스는 부분 경화된 상태로 존재할 수 있다. 한 양태에서, 조성물은 프리프레그를 포함하지 않는다.

[0037] 본원에 사용된 "경화시키다" 및 "경화"란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 중합 및/또는 가교 공정을 포함할 수 있다. 경화는 가열, 자외선 노출 및 방사선 노출을 포함하되, 이에 국한되지 않는 공정들에 의해 수행될 수 있다. 특정 양태에서, 경화는 매트릭스 내에서 일어날 수 있다. 경화 전에, 매트릭스는 추가로 대략 실온에서 액체, 반고체, 결정형 고체 및 이의 배합물인 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 또 다른 양태에서, 프리프레그 내의 매트릭스는 선택 점착도 또는 점착성을 나타내도록 부분 경화시킬 수 있다. 특정 양태에서, 주입 및 경화는 단일 공정으로 수행할 수 있다.

[0038] 본원에 사용된 "경화제"는 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 융화성 매트릭스 수지와 촉매로서 작용하는 임의의 열경화 경화제를 포함할 수 있다. 한 양태에서, 경화제는 본원에 참고인용된 EP-A-0 311 349, EP-A- 91310167.1, EP-A-0 365 168 또는 PCT/GB95/01303에 개시된 에폭시 경화제로서, 예컨대 아미노 기당 분자량이 500 이하인 아미노 화합물, 예를 들어 방향족 아민 또는 구아니딘 유도체이다. 특별한 예는 3,3'- 및 4,4'-디아미노디페닐설폰(판매원에서 "3'3 또는 4'4 DDS"로서 입수할 수 있음), 메틸렌디아닐린, 비스(4-아미노-3,5-디메틸페닐)-1,4디이소프로필벤젠(셀 케미컬 컴패니에서 EPON 1062로서 입수할 수 있음); 비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠(셀 케미컬 컴패니에서 EPON 1061로서 입수할 수 있음); 및 4-클로로페닐-N,N-디메틸-우레아, 예, Monuron; 3,4-디클로로페닐-N,N-디메틸-우레아, 예, Diuron이다. 다른 양태에서, 중합체와 일반적으로 융화성이 아닌(비혼화성) 경화제/촉매가 포함될 수도 있다. 예를 들어, 에폭시 경화제, 예컨대 PES/PEES 중합체와 혼화성이 아닌 디시아노디아미드(DICY)(파시픽 앵커 케머컬에서 "Amicure CG 1200"으로 입수용이함)는 혼화성 에폭시 경화제, 예컨대 3'3 및/또는 4'4 DDS가 비-혼화성 에폭시 경화제에 첨가될 때 사용되어, 강인화제의 섬유 형성에 적합한 균질 블렌드를 형성할 수 있다.

[0039] 한 양태에서, 3'3 DDS와 4'4 DDS의 공융 혼합물은 경화제로서, 예컨대 10:90 내지 90:10, 20:80 내지 80:20, 30:70 내지 70:30, 40:60 내지 60:40 또는 약 50:50의 비율로 사용된다. 원한다면, 다른 표준 에폭시 경화제, 예컨대 지방족 디아민, 아미드, 카르복시산 무수물, 카르복시산, 우레아, 및 페놀을 사용할 수도 있다.

[0040] 본원에 사용된 "엔지니어링 열가소성 물질", "열가소성 중합체" 또는 "가용성 열가소성 중합체 강인화 물질"은 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 다방향족 중합체(polyaromatic polymer)를 포함할 수 있다. 한 양태에서, 다방향족 중합체는 하기 화학식으로 표시되는 동일하거나 다른 반복 단위를 포함한다:

[0041] $-X-Ar_1-A_1-Ar-X-$

[0042] A_1은 SO_2, 직접 결합, 산소, 황, -CO- 또는 2가 탄화수소 라디칼 중에서 선택되고;

[0043] X는 동일하거나 상이할 수 있는 A_1로 정의된 2가 기, 또는 비페닐렌과 같은 2가 방향족 기이고; Ar_1은 방향족 2가 기 또는 방향족 고리의 임의의 하나 이상의 치환체 R을 포함하는 다가 기이다. 각 R은 독립적으로 수소, C_{1-8} 분지쇄 또는 직쇄 지방족 포화 또는 불포화 지방족 기 또는 모이어티로서, 경우에 따라 활성 수소를 제공하는 O, S, N 또는 하나 이상의 할로겐, 예컨대 Cl 또는 F 기 중에서 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 것, 예컨대 OH, NH_2, NHR_1- 또는 -SH이며, R_1-은 8개 이하의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소 기, 또는 에폭시, (메트)아크릴레이트, 시아네이트, 이소시아네이트, 비닐, 알릴, 또는 말레이미드에서와 같은 아세틸렌 또는 에틸렌, 무수물, 옥사졸린 및 포화를 함유하는 단량체와 같이 다른 가교 활성을 제공하는 기이다.

[0044] 적어도 하나의 다방향족은 추가로 반응성 측기 및/또는 말단기를 포함하고, 한 양태에 따르면 R과 관련하여 앞에서 논한 바와 같은 반응성 헤테로원자, 헤테로원자 함유 기 또는 가교 기 중에서 선택되는 것이다.

[0045] 한 양태에서, 적어도 하나의 다방향족은 에테르-결합된 반복 단위를 포함하고, 경우에 따라 추가로 티오에테르-결합된 반복 단위를 포함하는 적어도 하나의 다방향족 설폰을 포함하며, 상기 단위는 화학식 $-(PhA_2Ph)_n-$ 및

경우에 따라 추가로 -$(Ph)_a$-로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 것으로, 여기서 A_2는 CO 또는 SO_2이고, Ph는 페닐렌이며, n은 1 내지 2 사이의 수이고, 분수일 수 있으며, a는 1 내지 4 사이의 수, 예컨대 1, 2 또는 3이고 분수일 수 있다. 1을 초과할 때, 페닐렌은 단일 화학결합 또는 -CO- 또는 -SO_2- 외에 다른 2가 기를 통해 선형으로 결합되거나 또는 직접 또는 환형 모이어티, 예컨대 산 알킬 기, (헤테로) 방향족 또는 환형 케톤, 아미드, 이미드, 이민 등을 통해 함께 융합된다.

[0046] 한 양태에서, 다방향족은 폴리에테르 설폰, 또는 폴리에테르 설폰과 폴리에테르 에테르 설폰 결합된 반복 단위의 조합(여기서 페닐렌 기는 메타- 또는 파라-, 예컨대 파라이다)을 포함한다. 페닐렌은 단일 화학 결합 또는 설폰 외에 다른 2가 기를 통해 선형으로 결합되거나, 또는 함께 융합된다. "분수"란 다양한 값의 n 또는 a를 가진 단위를 함유하는 주어진 중합체 사슬의 평균 값을 의미한다.

[0047] 한 양태에서, 반복 단위 -$(PhSO_2Ph)$-는 상기 적어도 하나의 폴리아릴설폰에, 존재하는 각 중합체 사슬에 차례로 상기 단위 -$(PhSO_2Ph)_n$-기 평균 2개 이상의 비율로 존재하고, 상기 하나 이상의 폴리아릴설폰은 반응성 측기 및/또는 말단 기를 보유한다. 다른 양태에서, 반복 단위 -$(PhSO_2Ph)$-는 상기 적어도 하나의 폴리아릴설폰에, 존재하는 각 중합체 사슬에 차례로 상기 단위 -$(PhSO_2Ph)_n$-가 평균 2개 이상의 비율로 항상 존재하고, 상기 하나 이상의 폴리아릴설폰은 반응성 측기 및/또는 말단 기를 보유한다.

[0048] 또한, 폴리아릴설폰 중합체에서 상기 반복 단위의 상대적 비율은, 평균적으로 2 이상의 $(PhSO_2Ph)_n$ 단위가, 존재하는 각 중합체 사슬에 직접 교대로 연속해서 존재하고, 예컨대 약 1:99 내지 99:1 범위 또는 약 10:90 내지 90:10 범위이다. 일반적으로, 이 비율은 약 75-50 $(Ph)_a$ 범위이고, 나머지는 $(PhSO_2Ph)_n$이다. 한 양태에서, 폴리아릴설폰에서 단위는 다음과 같다:

[0049] (I) $XPhSO_2PhXPhSO_2Ph$("PES") 및

[0050] (II) $X(Ph)_aXPhSO_2Ph$("PEES")

[0051] 여기서, X는 O 또는 S이고 단위마다 달라질 수 있다. 일부 양태에서, I 대 II의 비(각각)는 약 10:90 내지 80:20, 약 10:90 내지 55:45, 약 25:75 내지 50:50, 약 20:80 내지 70:30, 약 30:70 내지 70:30, 또는 약 33:65 내지 65:35이며, a는 1 내지 4이다.

[0052] 한 양태에서, 폴리아릴설폰의 반복 단위는 상대적 비율을 SO_2 함량의 중량%로 나타낼 수 있고, 이는 100x(SO_2 중량)/(평균 반복 단위의 중량)으로 정의될 수 있다. 다른 양태에서, SO_2 함량은 적어도 22%, 또는 23 내지 25%이다. a=1이면, 이것은 적어도 20:80, 또는 35:65 내지 65:35 범위의 PES/PEES 비율에 해당한다.

[0053] 상기 비율은 언급한 단위만을 의미할 수 있다. 이러한 단위 외에, 폴리아릴설폰은 다른 반복 단위를 50 몰% 이하, 예컨대 약 25% 이하로 포함할 수 있다. SO_2 함량 범위(사용된 경우)는 그 다음 전체 중합체에 적용된다. 이러한 단위는 예컨대 다음 화학식으로 표시될 수 있다:

[0054] -Ar_2-A_1-Ar_2-

[0055] 여기서, A_1은 직접 결합, 산소, 황, -CO- 또는 2가 탄화수소 라디칼이다. 폴리아릴설폰이 친핵성 합성의 산물일 때, 이 단위는 예컨대 하이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시비페닐, 레조시놀, 디하이드록시나프탈렌 (2,6 및 다른 이성질체), 4,4'-디하이드록시벤조페논, 2,2'디(4-하이드록시페닐)프로판 및 -메탄 중에서 선택되는 하나 이상의 비스페놀 및/또는 대응하는 비스티올 또는 페놀-티올로부터 유도된 것일 수 있다.

[0056] 비스-티올이 사용되면, 동일계에서 형성될 수 있는데, 즉 예컨대 이하에 기술된 디할라이드가 알킬 설파이드 또는 폴리설파이드 또는 티오설페이트와 반응할 수 있다.

[0057] 이러한 추가 단위의 다른 예는 다음 화학식으로 표시되는 것이다:

[0058] -Ph-Q(Ar_2-O')$_n$-Ph-

[0059] Q 및 Q'는 동일하거나 상이할 수 있고, CO 또는 SO_2 중에서 선택된다.

[0060] Ar_2는 페닐렌, 비페닐렌 또는 터페닐렌 중에서 선택될 수 있는 2가 방향족 라디칼이다.

[0061] n은 0, 1, 2 또는 3이다. Q가 SO_2인 경우 n은 0이 아니다. 특별한 단위는 하기 화학식으로 표시된다:

[0062] $-Ph-Q-[-Ph)_m-Q'-]_n-Ph-$

[0063] 여기서, m은 1, 2 또는 3이다. 이 중합체가 친핵성 합성의 산물인 경우, 이러한 단위는 하나 이상의 디할라이드, 예컨대 4,4'-디할로벤조페논, 4,4'-비스(4-클로로페닐설포닐)비페닐, 1,4비스(4-비스(4-할로벤조일)벤젠 및 4,4'-비스(4-할로벤조일)비페닐 중에서 선택되는 디할라이드로부터 유도된 것일 수 있다.

[0064] 이들은 물론 대응하는 비스페놀로부터 부분적으로 유도된 것일 수도 있다.

[0065] 다방향족 중합체는 할로페놀 및/또는 할로티오페놀로부터 친핵성 합성의 산물일 수 있다. 임의의 친핵성 합성에서, 할로겐은, 염소 또는 브롬이라면, 구리 촉매의 존재에 의해 활성화될 수 있다.

[0066] 이러한 활성화는 종종 할로겐이 전자 철회기(electron withdrawing group)에 의해 활성화된다면 불필요하다. 어떤 경우에도, 플루오르화물은 염화물보다 일반적으로 더 활성적이다. 한 양태에서, 다방향족의 친핵성 합성은 하나 이상의 알칼리 금속 염, 예컨대 KOH, NaOH 또는 K_2CO_3가 화학량론보다 약 10% 이하의 몰 과량으로 존재하는 중에 수행된다.

[0067] 중합체는 일반적으로 핵자기공명(NMR) 및 겔투과크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는, M_n, 피크 MW 및 다른 기전에 의해 정의될 수 있는 MW 범위로 특징지워질 수 있다. 한 양태에서, 중합체는 강인화를 위해 70,000 이하, 예컨대 9000 내지 60,000 범위 중에서 선택되고, 이 경우에 다방향족의 수평균분자량 M_n은 약 2000 내지 25000 범위인 것이 적당하다. 다른 양태에서, 다방향족의 수평균분자량 M_n은 약 2000 내지 20000, 5000 또는 7000 내지 18000, 또는 5000 또는 7000 내지 15000 범위이다.

[0068] 다른 양태에서, 다방향족은 중합체 내의 유사하거나 다른 화학 기들과 비공유 결합을 통해 더 높은 분자량의 복합체를 형성하기 위해 자기-조립될 수 있는 사슬내 기, 측기 또는 사슬-종결 화학 기를 함유한다. 이러한 화학기들은 예컨대 수소 결합, 런던 힘(London force), 전하 전이 복합체, 이온 결합 또는 다른 물리적 결합을 형성할 수 있다. 한 양태에서, 비공유 결합은 수소 결합 또는 런던 힘으로, 이는 용액에서 해리하여 다시 비교적 저분자량의 전구체 다방향족을 생성할 수 있다.

[0069] 추가 양태에서, 다방향족은 열경화성수지 조성물에서 공유 결합을 형성하는 기와 화학적으로 반응하는 측기 또는 사슬-종결 기를 함유한다. 이러한 기는 단량체를 반응시켜 수득하거나, 또는 분리하기 전이나 분리 이후에 산물 중합체를 후속 변환시켜 수득할 수 있다. 한 양태에서, 이러한 기는 하기 화학식으로 표시되는 것이다:

[0070] $-A'-Y$

[0071] 여기서, A'는 2가 탄화수소 기, 예컨대 방향족이고, Y는 에폭사이드 기, 경화제 또는 다른 중합체 분자 상의 유사 기와 반응성인 기이다. Y의 예는 활성 수소를 제공하는 기, 예컨대 OH, NH_2, NHR' 또는 -SH(여기서, R'는 탄소 원자를 8개 이하로 포함하는 탄화수소 기이다), 또는 다른 가교 반응성을 제공하는 기, 예컨대 에폭시, (메트)아크릴레이트, 시아네이트, 이소시아네이트, 아세틸렌 또는 에틸렌(비닐 알릴 또는 말레이미드에서와 같이), 무수물, 옥사잘린 및 포화를 함유하는 단량체이다. 한 양태에서, 말단 기는 아민 및 하이드록시를 포함한다.

[0072] 한 양태에서, 가요성 중합체 요소의 중합체는 분자량이 낮을 수 있지만, GB 0020620.1(이의 내용은 본원에 참고 인용됨)에 개시된 바와 같이 경화 시에 반응하여 효과적인 강인화 등에 필요한 고분자량을 제공하도록 개조될 수 있다. 이것은 고점도의 문제를 더욱 경감시키기 때문에 특히 유익하다. 특히, 중합체는 적어도 하나의 사슬 결합 성분과 함께 적어도 하나의 방향족 중합체 사슬, 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0073] 적어도 하나의 방향족 중합체는 수평균분자량(M_n)이 약 2000 내지 11000의 제1 범위, 예컨대 3000 내지 9000인 중합체 사슬을 포함할 수 있고, 중합체 유동 온도를 특징으로 나타낼 수 있다. 적어도 하나의 다방향족 중 하나와 적어도 하나의 사슬 결합 성분은 하나 이상의 반응성 말단 기를 포함하고, 다른 것은 2개 이상의 결합 부위 반응성 말단 기 Y 및 사슬 결합 부위를 포함하며, Z는 OH, NH_2, NHR 또는 SH 중에서 선택되며, 이때 R은 탄소 원자 8개 이하를 함유하는 탄화수소 기, 에폭시, (메트)아크릴레이트, (이소)시아네이트, 이소시아네이트 에스

테르, 비닐 또는 알릴에서와 같은 아세틸렌 또는 에틸렌, 말레이미드, 무수물, 산, 옥사졸린 및 불포화를 함유하는 단량체로서, 복수의 말단 기가 중합체 유동 온도보다 높은 사슬 결합 온도에서 결합 부위와 반응하도록 개조되어, 제1 범위를 초과하는 약 9000 내지 60000, 예컨대 약 11000 내지 약 25000인 제2 범위의 수평균분자량(Mn)을 가진, 실질적으로 열가소성인 결합된 중합체 사슬을 형성한다.

[0074] 본원에 사용된 "혼합물"이란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 물질들의 조합을 포함할 수 있다. 한 양태에서, 에폭시 경화제는 열가소성 물질과 혼합물로 존재한다. 다른 양태에서, 에폭시 경화제와 열가소성 물질의 혼합물은 강인화제를 포함한다. 바람직한 양태에서, 강인화제 혼합물은 실질적으로 에폭시 수지를 함유하지 않는다. 다른 양태에서, 강인화제는 에폭시 수지와 혼합물로 존재한다. 후자의 혼합물의 한 양태에서, 에폭시 수지는 강인화제, 엔지니어링 열가소성 물질 및/또는 에폭시 경화제를 실질적으로 함유하지 않는다.

[0075] 본원에 사용된 "강인화제"란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 복합 구조를 강인화시키는 열가소성 물질 및 다른 화합물을 포함할 수 있다. 한 양태에서, 강인화제는 에폭시 경화제를 포함한다. 한 양태에서, 일반적으로 강인화제는 프리폼 내로 도입되는 에폭시 수지와 같은 수지의 실질적인 양을 포함하지 않는다. 한 양태에서, 강인화제는 균열 전파의 감소 및 내충격성의 향상을 통해 최종 복합재의 파괴 인성을 증가시킨다. 일반적으로, 인성(toughness)은 하중이 놓여있을 때 물질의 균열 확대를 유발하는데 필요한 에너지의 양, 예컨대 균열 확대 전에 물질이 흡수할 수 있는 부피당 에너지의 양을 의미한다.

[0076] 일반적으로, 내충격성은 고속으로 적용된 응력 하에 파괴에 대한 복합재의 상대적 민감성을 의미하는 것으로, 아이조드(Izod) 충격 시험, 드롭-웨이트(drop-weight) 시험 또는 인장 충격 시험을 통해 측정할 수 있다. 한 양태에서, 내충격성은, 매트릭스 종류 및 세부 섬유 배향(섬유가 광범한 평면내 등방성으로 배열되거나 또는 최악의 경우 0/90 배열이라고 가정하고)에 상관없이 종래 복합재 시스템의 마스터 곡선을 제공하는 파라미터의 조합인, 섬유 부피 분율x두께의 함수로서 관통 침투(through penetration) 충격 시험에서 흡수된 에너지를 플로팅하여 예증한다. 마스터 곡선은 무른 저온 경화 수지 및 단단한 열가소성 매트릭스를 포함하는 매우 다른 매트릭스를 가진 물질에서도 유지되는 것으로 밝혀져 있다. 에폭시 경화제에 열가소성 물질을 함유하는 강인화제를 가진 복합재는 마스터 곡선으로부터 상당한 편차로 나타나는 것처럼 인성의 놀라운 증가를 나타낸다. 이것은 또한 충격 표본의 더 큰 피해 분배에 의해 증명되기도 한다.

[0077] 본원에 사용된 "매트릭스", "수지", "에폭시 수지" 및 "매트릭스 수지"란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 열경화성 물질 및/또는 열가소성 물질을 포함하는 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 그 예로는, 비제한적으로 에폭시류, 페놀류, 페놀, 시아네이트, 이미드(예, 폴리이미드, 비스말레이미드(BMI), 폴리에테르이미드), 폴리에스테르, 벤족사진, 폴리벤즈이미다졸, 폴리벤조티아졸, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리설폰, 폴리에테르 설폰, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에테르 케톤(예, 폴리에테르 케톤(PEK), 폴리에테르 에테르 케톤(PEEK), 폴리에테르 케톤(PEKK) 및 이의 유사물), 이의 배합물 및 이의 전구체를 포함할 수 있다. 한 양태에서, 에폭시 수지는 실질적으로 강인화제를 함유하지 않는다.

[0078] 한 양태에서, 수지는 단일 부분 에폭시 수지계이다. 다른 양태에서, 수지는 저점도 단일 부분 에폭시 수지이다. 다른 양태에서, 수지는 실온에서 점도가 매우 높지만, 승온에서는 점도가 낮고 가사 시간이 길다. 이 경우, 수지의 고점도는 실온에서 수지가 프리폼 내로 유동하는 것을 방해할 수 있다. 따라서, 이 공정 동안 수지는 수지를 저 점도로 용융시켜 수지가 프리폼 내로 유동하는 온도로 가열할 수 있다.

[0079] 본원에 사용된 "주입(infusing)"이란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 프리폼 내로 수지의 도입을 포함할 수 있다. 한 양태에서, 수지 주입은 프리폼 내에 진공 창출을 통해 대기압으로 수지를 프리폼 내로 기계적으로 유도하는 것을 포함할 수 있다. 다른 양태에서, 주입은 수지 저장소에 열과 외압 중 하나 이상을 적용하여 일어날 수도 있다. 열 또는 압력의 적용은 저장소로부터 프리폼으로 수지의 이동을 촉진한다. 한 양태에서, 주입은 수지 온도 약 65℃부터 일어난다. 다른 양태에서, 주입은 대략 주위 온도의 수지 온도에서 일어난다.

[0080] 본원에 사용된 "프리폼" 또는 "섬유 프리폼"이란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 수지를 공급받을 준비가 된, 단방향 섬유 및 제직물과 같은 섬유 어셈블리를 포함할 수 있다.

[0081] 본원에 사용된 "복합재"란 용어는 전술한 바와 같이 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것이다. 복합재는 복수의 프리프레그로 제조될 수 있다. 프리프레그는 열, 진공 및 외압 중 하나 이상을 적용함으로써 복합재에 통합될 수 있다. 한 양태에서, 복합재는 섬유 함량이 복합재의 총 부피를 기준으로 55% 이상, 다른 양태에서는 60% 이상, 65% 이상, 70% 이상, 75% 이상, 80% 이상이다. 이 공정은 오토클레이브에서 제조된 종래의 복합재를 초과

하거나 달성하는 높은 섬유 부피와 낮은 공극 함량의 복합재를 산출할 수 있다. 최종 복합재는 항공우주 이용분야를 비롯한, 이에 국한되지 않는 이용분야들에 사용될 수 있다.

[0082] 본원에 사용된 "실온" 또는 "주위 온도"란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 약 16℃(60°F) 내지 32℃(90°F) 범위 내의 온도, 예컨대 약 25℃를 포함할 수 있다.

[0083] 본원에 사용된 "섬유"란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 복합재의 보강을 위해 개조된 하나 이상의 섬유성 물질을 포함할 수 있다. 섬유는 휘스커, 단섬유, 연속 섬유, 시트, 가닥(ply) 및 이의 조합인 형태일 수 있다. 연속 섬유는 또한 단방향성, 다차원성(예, 이차원 또는 삼차원), 부직, 제직, 편직, 스티치형, 권선형 및 꼰 형태, 뿐만 아니라 소용돌이 매트, 펠트 매트 및 절단 매트 구조 중 임의의 형태를 채택할 수 있다. 제직 섬유 구조는 필라멘트가 약 1000 미만, 약 3000 미만, 약 6000 미만, 약 12000 미만, 약 24000 미만, 약 48000 미만, 약 56000 미만, 약 125000 미만 및 약 125000 초과인 복수의 제직 토우(tow)를 포함할 수 있다.

[0084] 섬유 조성물은 필요에 따라 달라질 수 있다. 섬유 조성물의 양태는 유리, 탄소, 아라미드, 석영, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 폴리-p-페닐렌-벤조비스옥사졸(PBO), 붕소, 탄화규소, 폴리아미드, 탄소 및 흑연, 및 이의 배합물을 포함할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다. 한 양태에서, 섬유는 탄소, 섬유유리, 아라미드 또는 다른 열가소성 물질이다. 보강 섬유는 유기성 또는 무기성일 수 있다. 또한, 섬유는 형태가 연속성 또는 비연속성인 것을 비롯하여 직물 구조를 포함할 수 있다.

[0085] 한 양태에서, 강인화제 및/또는 열가소성 물질은 섬유 형태이다. 섬유는 또한 베일 형태, 예컨대 부직 베일 형태일 수 있고, 이는 본원에 참고인용된 미국 특허 6,902,800에 기술되어 있다.

[0086] 본원에 사용된 "레이업"이란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 서로 인접 위치하는 하나 이상의 가닥을 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 레이업 내의 가닥들은 서로 선택된 배향으로 위치할 수 있다. 추가 양태에서, 가닥들은 경우에 따라 선택된 배향으로부터 상대적 움직임을 저지하기 위해 실 재료로 함께 스티치할 수 있다. 다른 양태에서, "레이업"은 여기서 논하는 바와 같이 완전 함침된 가닥, 부분 함침된 가닥 및 천공된 가닥의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 레이업은 수동 레이업, 자동 테이프 레이업(ATL), 어드밴스드 섬유 배치(AFP) 및 필라멘트 권선을 포함할 수 있지만, 이에 국한되지는 않는 기술들로 제조할 수 있다.

[0087] 본원에 사용된 "통합(consolidation)"이란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 수지 또는 매트릭스 물질이 섬유 내의 공극 공간 및 섬유 간의 공극 공간을 채우기 위해 흐르는 과정을 포함한다. 예를 들어, "통합"은 섬유 및 가닥 사이 및 섬유 및 가닥 내, 천공부 사이 및 천공부 내 등의 공극 공간 내로의 매트릭스 흐름을 포함할 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. "통합"은 또한 열, 진공 및 적용된 압력 중 하나 이상의 작용 하에 일어날 수도 있다.

[0088] 본원에 사용된 "액체 주입 처리"란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미인 것으로, 종래 액체 주입 처리를 포함할 수 있다. 액체 주입 공정은 보강 섬유를 먼저 건조 조건에서 주형 강, 다이 헤드 또는 임의의 다른 망형 툴링에 넣고, 그 다음 수지성 매트릭스로 습윤화시킨 뒤 경화시키는 임의의 공정을 포함할 수 있다.

[0089] 이 공정은 많은 다른 처리 전략, 예컨대 RTM, RFI, VARTM, RTM Light, 인발(pultrusion), SCRIMP, RIM, SQUIRTM 및 액체 주입 과정의 변형들인 다른 다수의 공정들로 달성할 수 있다. 이러한 종래의 각 공정들은 장점과 단점이 있다. 이 공정들 대부분 사이의 주요 차이는 툴링의 정확도와 비용 및 수지가 프리폼으로 제공되는 방식에 관한 것이다.

[0090] 종래의 RTM 및 밀폐된 주형 공정들인 경우, 툴링의 입수 및 유지는 비용이 많이 들지만 툴링은 이 공정의 가장 핵심 부분이다. 이 기전은 구성부재의 최종 형태와 표면 조절을 결정하고, 수지를 충전하는 방식 및 수지 내에 포위된 건조 섬유를 습윤화시키는 방식을 결정하는데 있어서 유효한 역할을 한다. 통상적으로, 이러한 밀폐된 주형 공정으로 제조된 구성부재의 크기와 형태는 툴링이 다루기 어려워지기 때문에 제약이 있다. 툴링 외에, 수지를 온도 및 고압, 예컨대 3 내지 25 bar에서 사출시키는데 필요한 종래의 장치, 프레스 및 사출기도 역시 구입 및 유지하는데 많은 비용이 들 수 있다. 이에 저가 툴링을 이용하고 수지 사출계를 없앤, 밀폐 주형 공정들에는 약간의 변형이 있었지만, 이 역시 일반적으로 다른 액체 주입 공정들보다 비용이 더 많이 든다. 하지만, 이 공정들은 일반적으로 필요한 높은 섬유 부피와 항공우주 등급의 적층체에 필요한 최소 공극을 생산한다.

[0091] 또한, 액체 주입 처리는 밀폐 주형 공정의 변형인 단면 액체 주입 공정을 포함한다. 2면 툴 대신에, 이 공정에는 대향면에 가요성 백이 사용되는 단면 툴이 사용된다. 이 과정은 단면 주형만을 필요로 하고 이 공정을 지원하는데 최소의 추가 장치를 필요로 하며 제약이 매우 적기 때문에 밀폐 주형 공정의 저가형이다. 이 공정은 건

조 섬유를 습윤화하는 수지를 공급하고 충전하기 위해 진공(대기압)만을 이용한다. 적층체에 진공 압력을 유지하는 적당한 주입 기술과 저점도 수지 재료를 사용함으로써, 항공우주 등급의 적층체가 제작될 수 있다.

[0092] 다른 종래의 액체 주입 공정은 인발로서, 이는 다른 액체 주입 공정들에 비해 제약이 매우 많다. 인발 방법은 특정한 횡단면을 가진 다이에 건조 섬유를 도입시킨 뒤, 일단 자리를 잡으면 수지를 도입시킨 다음 경화시킨다. 이 공정은 일반적으로 전형적인/일정한 횡단면을 가진, 긴 연속 구성부재를 제작하는데 사용된다.

[0093] 건조 섬유를 공급 및 습윤화하는데 진공(예, 대기압)에만 의존하는 전술한 종래의 단면 액체 주입 방법은 이하에 더 상세하게 논의된다. 프리폼의 건조 섬유를 공급 및 습윤화하는데 있어서 주요 원동력으로서 진공(대기압)을 사용하는 건조 섬유의 종래 액체 주입법은 당해 산업에 잘 알려져 있다. 이 공정에 대한 수많은 특허가 허여되어 있고, 그 처음은 1940년대와 1950년대에 처음 사용된 Marco 방법(미국 특허 2,495,640) 및 Smith(미국 특허 2,913,036)로부터 시작해서, 최근 특허인 Palmer(미국 특허 4,942,013) 및 Seeman(미국 특허 4,902,215) 방법이 있다. 또한, 수지를 건조 섬유에 도입 및 분포시키는 방법을 기술하는 기술 프레젠테이션 및 저널에 상세히 설명된 방법에는 다수의 변법도 있다.

[0094] 실시예

[0095] KM/3'3 또는 4'4 DDS 섬유는 약 25:1 L/D 배럴, 약 0-300 RPM 회전속도, 약 0.75 kW 모터, 배럴 온도 약 400℃ 이하 및 압력 범위 약 0 내지 100 bar인 PRISM 압출기에서 기본 방식으로 제조했다. 비율은 약 25 wt% DDS부터 최고 약 45wt% DDS 범위이고 나머지는 KM 중합체로 하여 조사했다. PES/DDS 섬유는 약 25% DDS로 제조했다. 또한, KM/DDS/DICY 섬유는 약 68% KM, 24% DDS, 8% DICY의 비율로 제조했다. DICY와 KM의 블렌드는 DICY 상이 중합체로부터 분리되었을 때 비효과적이었다.

[0096] 섬유는 실험실 규모의 압출기에서 압출 온도 약 170℃ 내지 290℃ 하에 제조했다. 이 시스템에서 DDS의 양을 증가시키면 처리 온도는 감소시켰다(순수 KM 중합체는 약 290℃ 정도에서 처리했고, 45% DDS는 약 170 내지 180℃ 정도에서 처리했으며, 75% PES/25% DDS는 약 250℃ 내지 290℃에서 처리했고, DICY 함유 포뮬레이션은 약 150℃ 내지 200℃에서 처리했다(분해 방지를 위해). 예컨대, 도 2를 참조한다.

[0097] 실시예 1 - 25% DDS/KM의 제조

[0098] 약 25% 경화제(3'3 및 4'4 DDS의 50:50 혼합물)와 75% KM 중합체의 예비혼합 분말을 준비하고 압출기 호퍼에 넣기 전에 강력하게 혼합했다. 압출기에 5개의 가열 구역은 호퍼 아래는 약 230℃로, 배럴을 따라 다른 4개의 구역은 약 240℃로 설정했다. 다이 헤드 온도는 약 231℃이고, 이축은 무시할 수 있는 배압을 제공하는 약 3RPM으로 설정했다. 보빈에서의 권선 속도는 섬유가 적당한 직경으로 인출되도록 하는 약 280 RPM으로 설정했다. 수집한 섬유는 그 다음 공극, 섬유 직경의 균일성 또는 임의의 포함물을 조사하기 위해 광학현미경으로 검사했다.

[0099] 실시예 2 - 68% KM, 24% 3'3/4'4 DDS, 8% DICY의 제조

[0100] 50:50 3'3:4'4 DDS와 DICY(용융 배합됨) 거친 분말의 용융 혼합물을 KM 중합체에 첨가하고, 압출기의 호퍼에 넣었다. 압출기의 가열 구역은 호퍼 이하는 150℃, 그 다음 약 190℃, 200℃, 200℃ 및 200℃(호퍼부터 다이쪽으로)로 설정했다. 다이 온도는 약 195℃이고 이축은 약 12 RPM으로 설정했다. 시스템의 배압은 약 23 PSI였고, 보빈의 권선 속도는 약 800 RPM으로 설정했다. 최종 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질 섬유는 그 다음 공극, 섬유 직경의 균일성 또는 임의의 포함물에 대해 조사하기 위해 광학 현미경으로 검사했다.

[0101] 이러한 기계에서 생산된 최초 섬유는 직경이 일반 시판 섬유보다 큰 약 40 내지 약 140 미크론이었다.

[0102] 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질 섬유에 대한 용해 연구는 50:50 3'3:4'4 DDS 혼합물의 수준이 증가할 때 주어진 에폭시 수지계에서 섬유의 초기용해 온도가 저하되어, DDS 혼합물의 부하량이 약 45%인 경우 약 20 내지 35℃의 용해 온도가 떨어진다는 것을 보여주었다. DDS 혼합물의 함량이 증가할수록 용해 온도는 대략 선형 저하되었다. 이러한 용해 연구는 KM 섬유를 에폭시 수지에 넣고, 수지를 가열한 뒤, 섬유가 용해할 때 섬유 직경을 현미경으로 측정하여 수행했다. 예컨대, 도 4 내지 9를 참조한다.

[0103] 이 공정은 부직 매트의 제조에도 시도했다. 이 시도는 KM/DDS 함유 섬유의 감소된 기계적 성질을 완화시킬 것으로 예상되었다(섬유가 얇을수록 일반적으로 덜 무르다). 시도는 KM 중합체와 4'4-DDS, 3'3-DDS 및 3'3-DDS와 4'4-DDS의 50:50 블렌드를 사용하여 수행했다. DDS의 첨가량은 다른 시판계에 부합하도록 40%로 설정했다.

[0104] 공정 설명

[0105] KM 180 중합체는 DDS와 펠릿화하여(3'3-DDS와 KM, 및 4'4-DDS와 KM 중합체) 부직 공정을 위한 공급원료를 제조

했다. 이 공정의 최적화는 2 성분의 균질 블렌드를 제공하도록 완성했다. 표준 조건은 호퍼에서 280℃이고 다이에서 약 150℃로 떨어지는 베일 압출기의 온도 프로필을 포함한다. 이 과정은 1가닥 다이를 사용했고 배럴과 용융물에 기체 포켓을 줄이기 위해 배럴을 탈기시켰다.

[0106] 그 다음, 2가지 공급원료를 사용하여 부직 재료를 준비하여 여러 비율의 3'3 및 4'4-DDS를 함유하는 다양한 베일을 제조했다. 온도 프로필은 약 320℃ 내지 약 420℃이고 방사구 다이 직경은 0.018 내지 0.025 in였다. 다이 홀의 수는 약 120개였고, 다이 헤드의 공기 온도는 약 10 내지 25 psi에서 약 400 내지 460℃ 정도였다. 이러한 베일의 기계적 성질을 증가시키기 위해 그 다음 베일을 캘린더링했다.

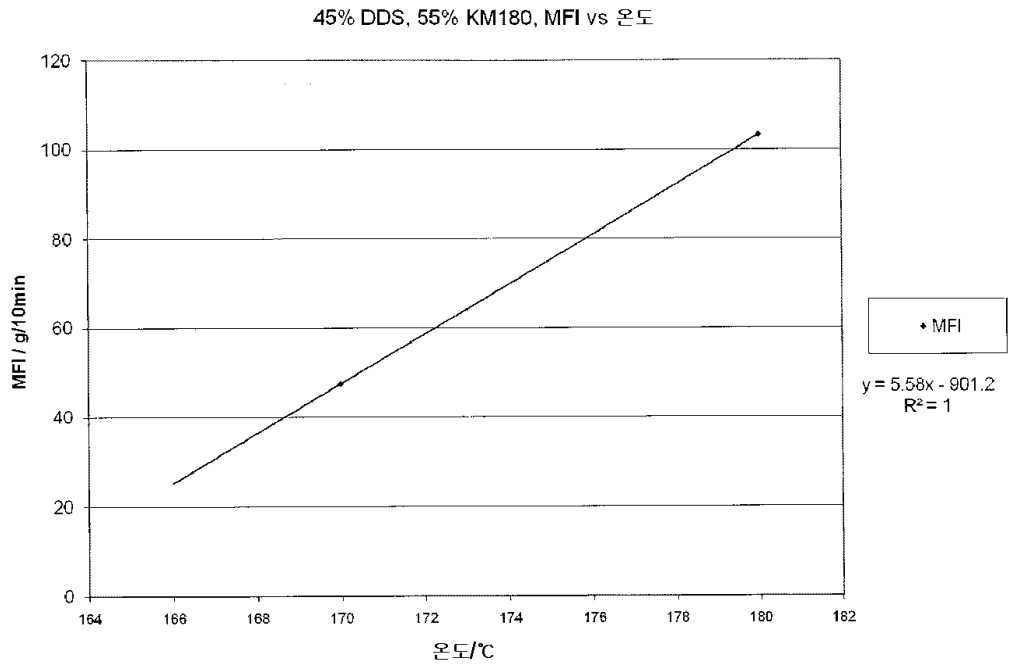
[0107] 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질을 이용한 프리폼의 안정화는 통용되며, DDS를 함유하는 부직 베일의 조사는 안정화 온도 및 시간의 유의적인 저하를 나타냈다. 표준 안정화 공정은, 안정화 온도가 약 160℃로 약 5h인 것으로 알고 있지만, 40% DDS를 함유한 베일에 필요한 온도는 약 15분 동안 약 140℃였다.

[0108] DDS 함유 가용성 열가소성 중합체 강인화 물질의 또 다른 이점은 직물 내로의 함침이 크게 증가되어 최종 물질에 더 얇은 가닥 두께를 남긴다는 점이다. 이러한 경우에 함침 수준은 프리폼이 뻣뻣하고 딱딱해질 정도로 너무 컸지만, DDS의 수준을 약 10%로 낮추면 취급성이 양호한 잘 함침된 프리폼을 제공했다.

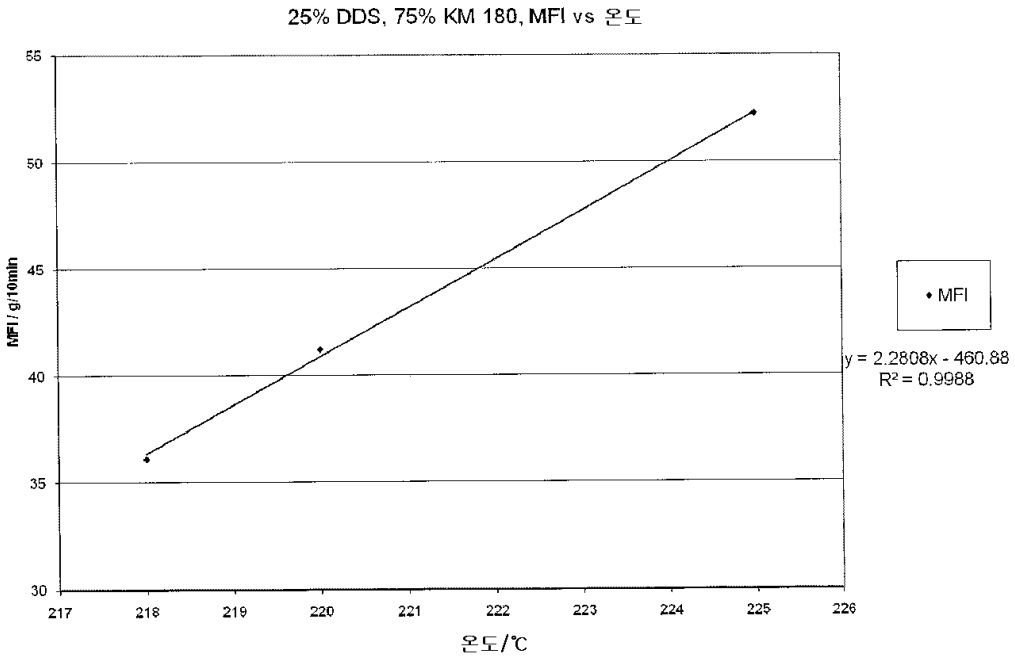
[0109] 당업자는 본 발명과 실시예에 변형이 이루어질 수 있다는 것을 잘 알고 있다. 기술된 방법, 조성물 및 본 서류에 제공된 실시예는 본 발명을 그 방법들에 제한하지 않으며, 기본 개념은 모든 가능한 변형에 적용된다. 본 발명은 공정들의 임의의 그룹에 제한되지 않고, 모든 액체 주입 방법들에 적용할 수 있다.

도면

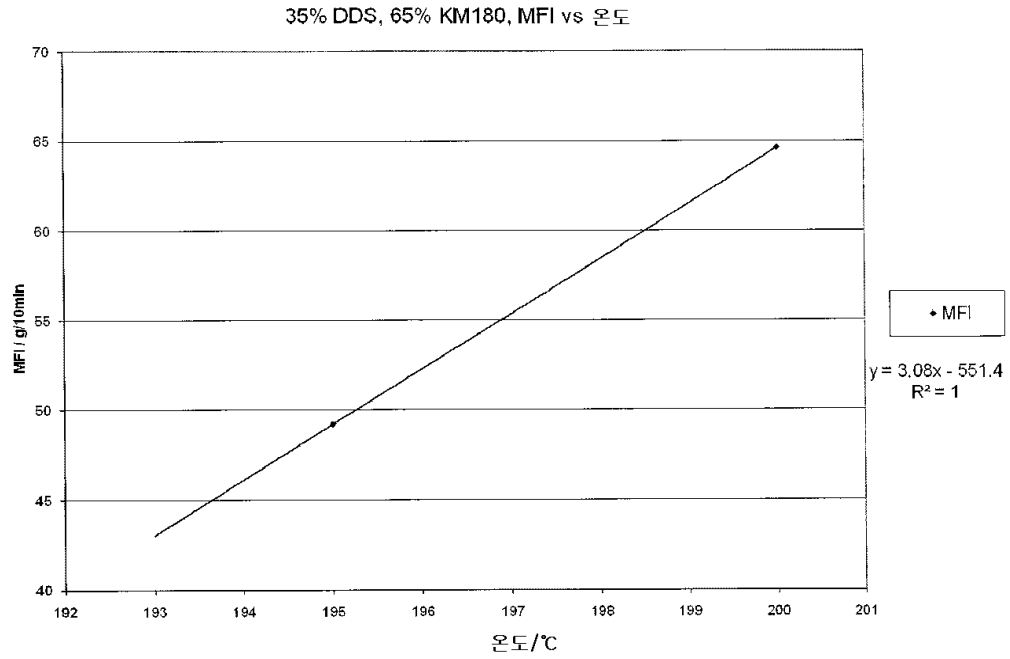
도면1a



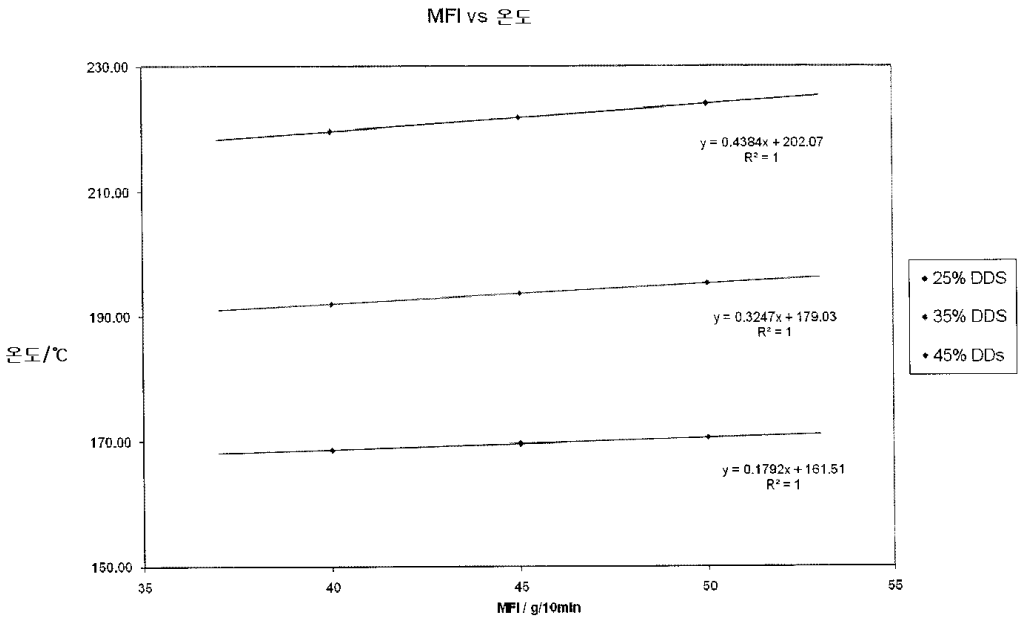
도면1b


25% DDS, 75% KM 180, MFI vs 온도
MFI / g/10min
55
50
45
40
35
30
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
온도/℃
MFI
y = 2.2808x - 460.88
R² = 0.9988

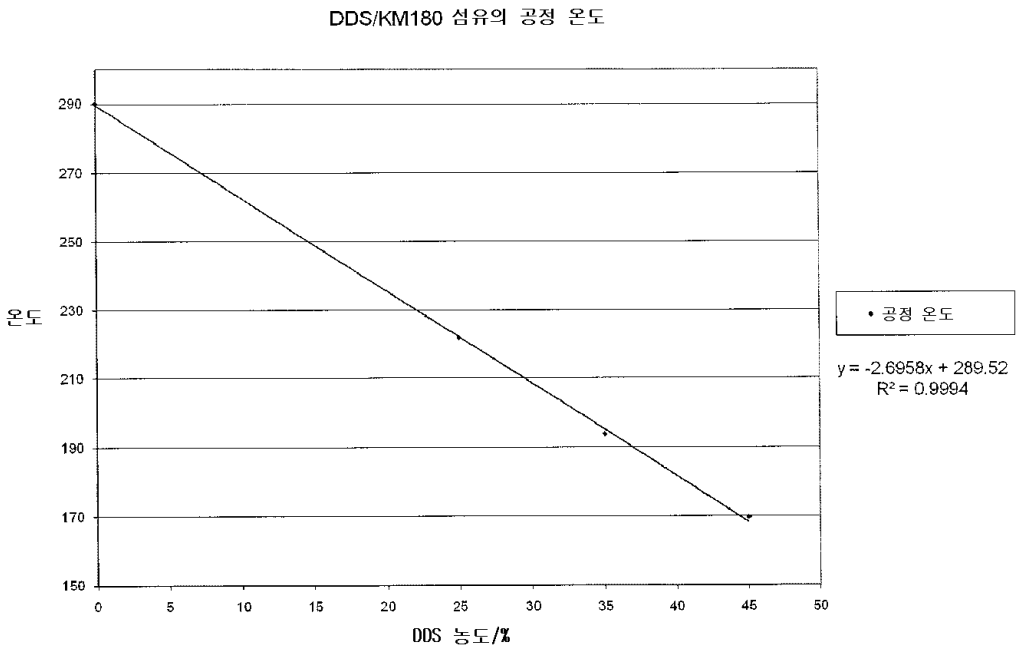
도면1c


35% DDS, 65% KM180, MFI vs 온도
MFI / g/10min
70
65
60
55
50
45
40
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
온도/℃
MFI
y = 3.08x - 551.4
R² = 1

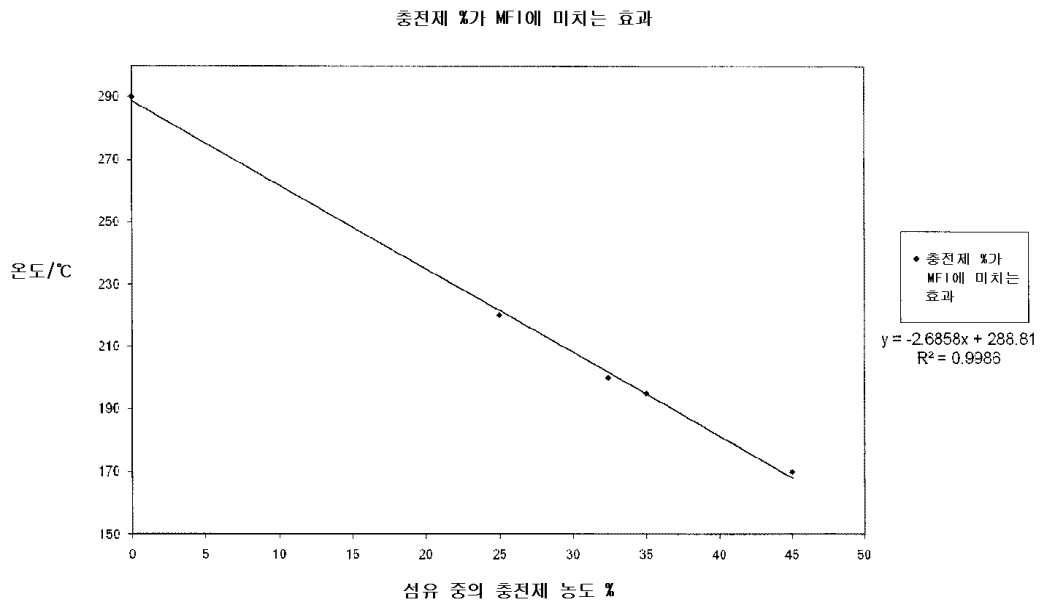
도면1d


MFI vs 온도
230.00
210.00
190.00
170.00
150.00
온도/℃
35
40
45
50
55
MFI / g/10min
y = 0.4384x + 202.07
R² = 1
y = 0.3247x + 179.03
R² = 1
y = 0.1792x + 161.51
R² = 1
• 25% DDS
• 35% DDS
• 45% DDs

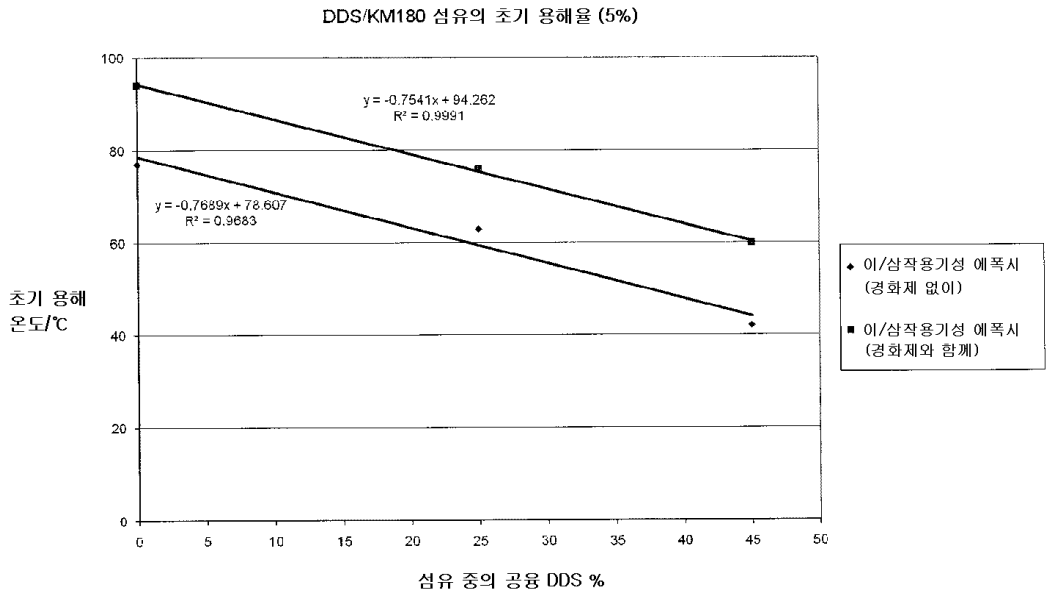
도면2


DDS/KM180 섬유의 공정 온도
290
270
250
230
210
190
170
150
온도
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
DDS 농도/%
• 공정 온도
y = -2.6958x + 289.52
R² = 0.9994

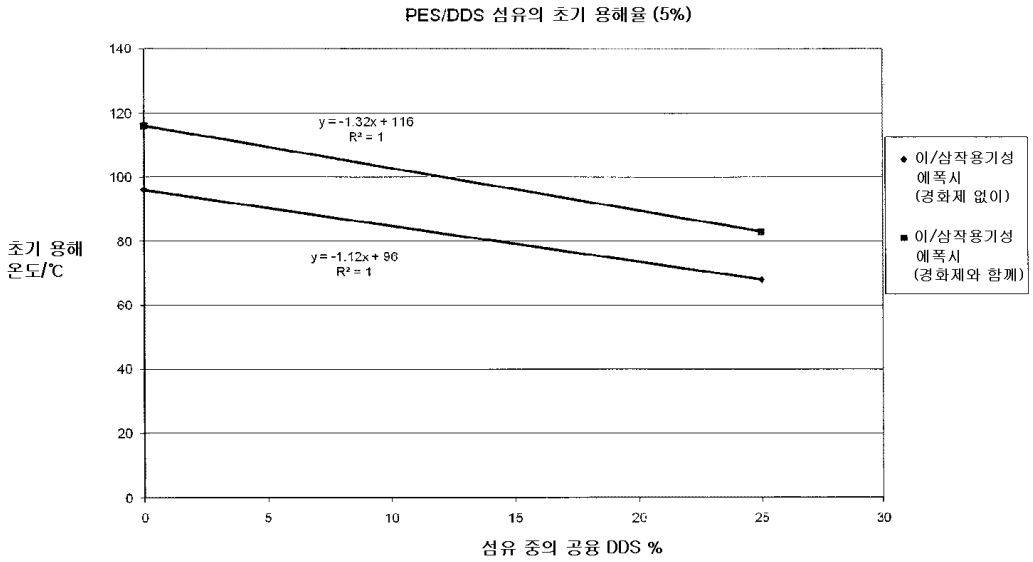
도면3


충전제 %가 MFI에 미치는 효과
온도/℃
290
270
250
230
210
190
170
150
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
섬유 중의 충전제 농도 %
◆ 충전제 %가 MFI에 미치는 효과
y = -2.6858x + 288.81
R² = 0.9986

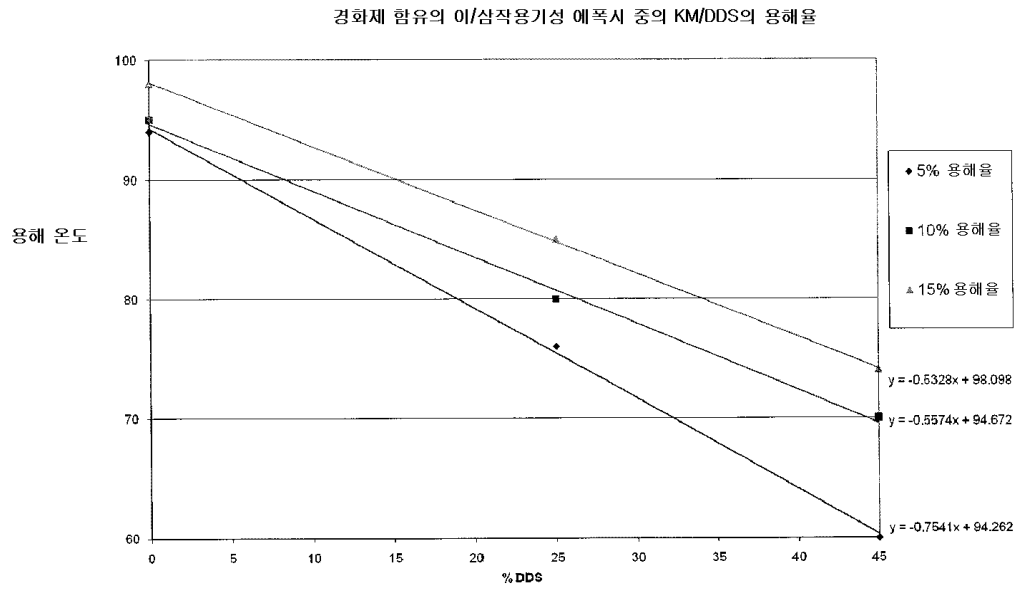
도면4


DDS/KM180 섬유의 초기 용해율 (5%)
초기 용해 온도/℃
100
80
60
40
20
0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
섬유 중의 공융 DDS %
y = -0.7541x + 94.262
R² = 0.9991
y = -0.7689x + 78.607
R² = 0.9683
◆ 이/삼작용기성 에폭시 (경화제 없이)
■ 이/삼작용기성 에폭시 (경화제와 함께)

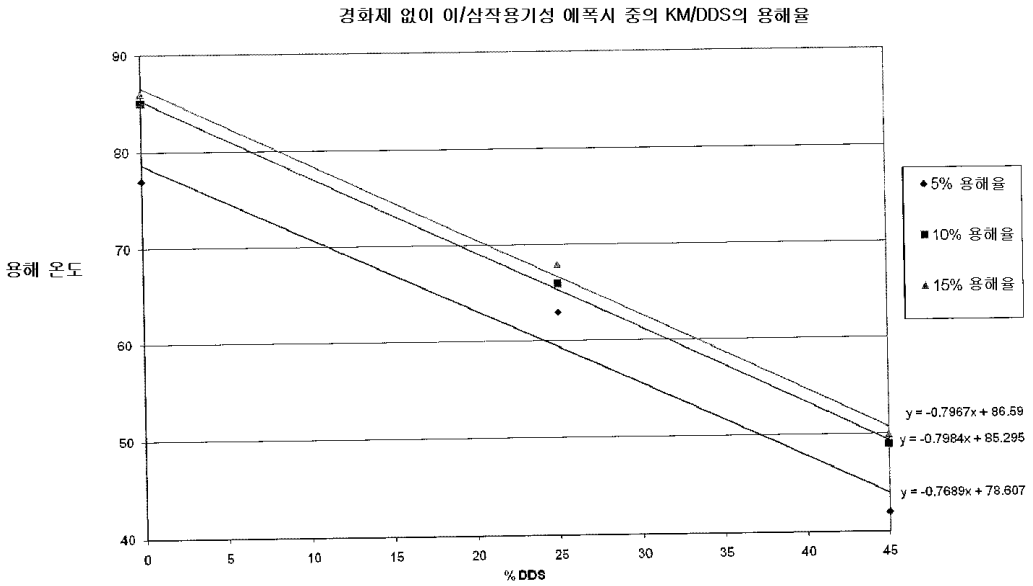
도면5


PES/DDS 섬유의 초기 용해율 (5%)
초기 용해 온도/℃
y = -1.32x + 116
R² = 1
y = -1.12x + 96
R² = 1
이/삼작용기성 에폭시 (경화제 없이)
이/삼작용기성 에폭시 (경화제와 함께)
섬유 중의 공융 DDS %

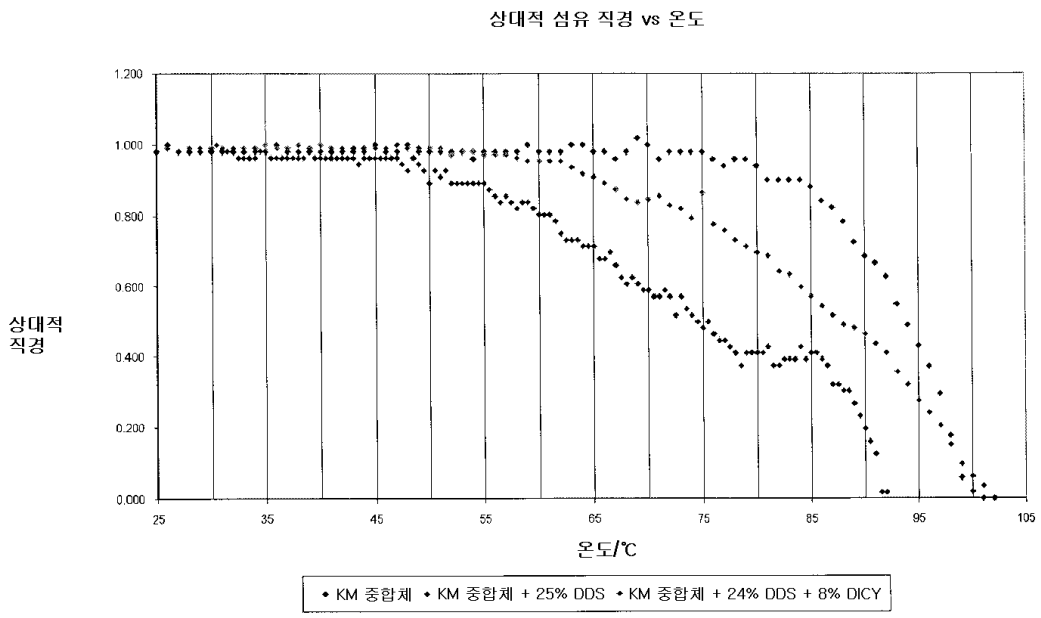
도면6


경화제 함유의 이/삼작용기성 에폭시 중의 KM/DDS의 용해율
용해 온도
5% 용해율
10% 용해율
15% 용해율
y = -0.5328x + 98.098
y = -0.5574x + 94.672
y = -0.7541x + 94.262
%DDS

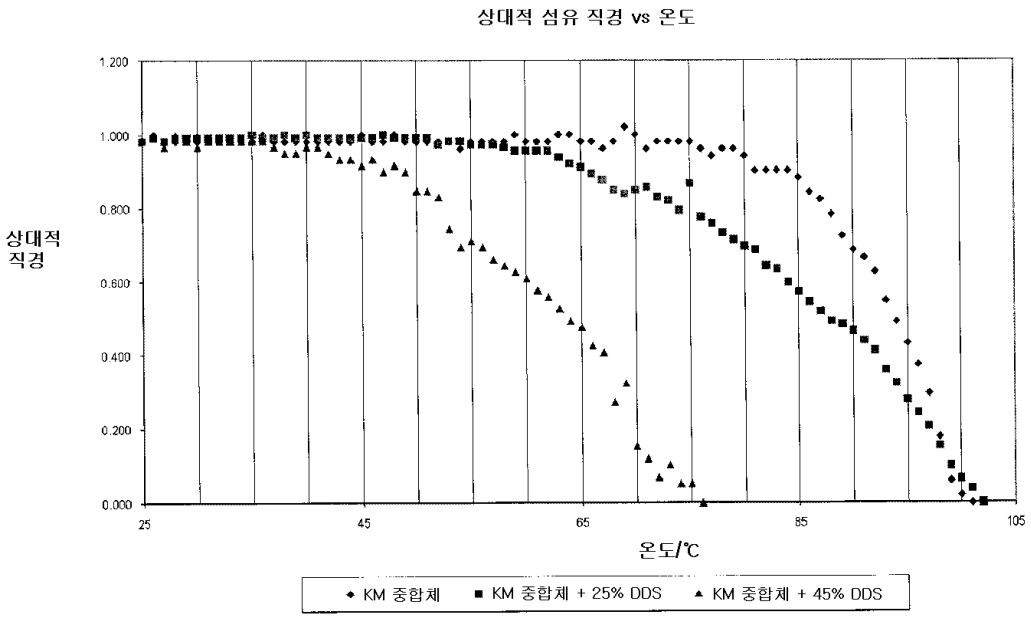
도면7


경화제 없이 이/삼작용기성 에폭시 중의 KM/DDS의 용해율
용해 온도
90
80
70
60
50
40
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
% DDS
◆5% 용해율
■10% 용해율
▲15% 용해율
y = -0.7967x + 86.59
y = -0.7984x + 85.295
y = -0.7689x + 78.607

도면8


상대적 섬유 직경 vs 온도
상대적 직경
1.200
1.000
0.800
0.600
0.400
0.200
0.000
25
35
45
55
65
75
85
95
105
온도/℃
◆ KM 중합체 ◆ KM 중합체 + 25% DDS ◆ KM 중합체 + 24% DDS + 8% DICY

도면9


상대적 섬유 직경 vs 온도
상대적 직경
1.200
1.000
0.800
0.600
0.400
0.200
0.000
25
45
65
85
105
온도/℃
KM 중합체
KM 중합체 + 25% DDS
KM 중합체 + 45% DDS