



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월03일
(11) 등록번호 10-2462899
(24) 등록일자 2022년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 70/22 (2006.01) B29C 70/02 (2006.01)
B29C 70/48 (2018.01) C08J 5/04 (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B29C 70/22 (2013.01)
B29C 70/021 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0082535
(22) 출원일자 2021년06월24일
심사청구일자 2021년06월24일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020180104314 A*
JP2021041667 A*
WO2010147116 A1
JP2004244609 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
남상용
경상남도 사천시 정동면 반룡1로 52, 127동 702호(사천 KCC 스위트)
박종만
경상남도 진주시 진주대로815번길 11, 118동 704호(주약동, 주약현대아파트)
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 9 항

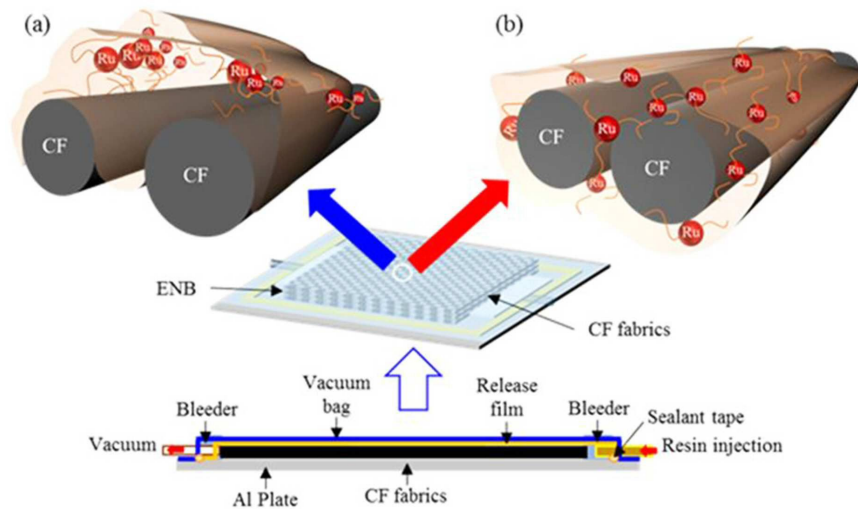
심사관 : 신상훈

(54) 발명의 명칭 섬유강화 복합재 제조방법

(57) 요약

본 발명은 섬유강화 복합재 제조방법에 관한 것으로, 개환중합 촉매를 수지와 혼합하여 주입하지 않고, 강화섬유의 표면을 개환중합 촉매로 코팅한 후 수지 전구체를 주입함으로써, 강화섬유 표면에서부터 고분자 중합이 이루어지기 때문에, 섬유강화 복합재료에 보이드 등이 생성되지 않고, 수지가 섬유 표면에 균일하게 형성되므로, 섬유강화 복합재의 기계적 물성이 향상되는 효과를 갖는다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B29C 70/48 (2013.01)

C08J 5/04 (2021.05)

C08J 5/042 (2021.05)

C08K 7/02 (2013.01)

(72) 발명자

권동준

대구광역시 북구 침산로21길 10, 203동 1705호(침산동, 대한동아침산2차무지개아파트)

김중현

경상남도 창원시 의창구 소계로 101, 310호(소계동, 수정맨션)

공재민

경상남도 진주시 진주대로 501, 공대 403동 112호(가좌동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345332009
과제번호	2020R1A6A1A03038697
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	그린에너지융합연구소
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 강화섬유를 일정하게 배향하여 적층하여 섬유매트를 제조하는 단계;
- b) 상기 섬유매트에 촉매를 포함하는 제1용액을 도포하는 단계;
- c) 상기 촉매가 담지된 섬유매트에 수지 전구체를 포함하는 제2용액을 주입하여 섬유강화 복합재를 성형하는 단계; 및
- d) 상기 단계 c의 섬유강화 복합재를 경화하는 단계;를 포함하고,

상기 촉매는 개환중합 촉매로서, 텅스텐(W)계, 몰리브데늄(Mo)계, 루테튬(Ru)계, 티타늄(Ti)계, 및 크롬(Cr)계로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 섬유강화 복합재의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 강화섬유는 탄소섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 보론 섬유, PBO 섬유, 고강력 폴리에틸렌 섬유, 알루미늄 섬유 및 탄화규소 섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 섬유강화 복합재의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 강화섬유의 평균 길이 3 내지 100 mm인 것을 특징으로 하는 섬유강화 복합재의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1용액은 용매를 더 포함하고, 상기 용매는 톨루엔, 자일렌, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 벤젠, 아세톤, 메틸에틸케톤, 테트라히드로 퓨란, 디메틸포름알데히드, 시클로헥산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 섬유강화 복합재의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 b의 제1용액은 촉매와 용매의 혼합 중량비가 1 : 1 내지 100인 것을 특징으로 하는 섬유강화 복합재의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 b는 스프레이 코팅 또는 딥 코팅 기법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 섬유강화 복합재의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 c는, 레진트랜스퍼몰딩(Resin transfer molding, RTM)으로 수행되는 것을 특징으로 하는 섬유강화 복합재의 제조방법.

청구항 9

복수개의 강화섬유로 구성된 섬유매트;

상기 강화섬유의 표면에는 담지된 촉매로 구성된 촉매층; 및

상기 섬유매트로부터 중합되어 형성된 매트릭스 수지;를 포함하고,

상기 촉매는 개환중합 촉매로서, 텅스텐(W)계, 몰리브데늄(Mo)계, 루테튬(Ru)계, 티타늄(Ti)계, 및 크롬(Cr)계에 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 섬유강화 복합재.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 강화섬유와 촉매층 사이에, 나노입자로 구성된 보강층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 섬유강화 복합재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 섬유강화 복합재 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 섬유 표면에 개환중합 촉매를 코팅하여 섬유 표면에서부터 고분자 중합을 형성하여 복합재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 섬유강화 복합재(Fiber Reinforced Plastic)는 가볍고, 고강도이며, 내열성과 내식성이 우수하고, 성형성 등이 좋아 로켓부품, 항공기부품, 자동차부품, 의료용품, 스포츠용품에 널리 사용된다.

[0003] 섬유강화 복합재는 생산량이 매년 증가하였으며, 덩달아 폐기물의 양도 증가하여 폐섬유강화 복합재의 처리·처분 및 재활용 기술개발이 시급한 실정이다.

[0004] 현재 섬유강화 복합재는 열경화성 수지 또는 열가소성 수지가 섬유 직물에 주입된 후 경화되어 만들어지기 때문에, 섬유의 기계적 물성치가 수지보다 훨씬 높더라도 섬유들이 수지 안에서 충분히 코팅되거나 섬유 다발 틈을 매워야하는 수지의 최적의 양이 존재하기 때문에, 섬유의 부피비의 한계는 30~40%이다. 다만 정교하고 정밀한 공법을 통해 섬유의 부피비를 최대 70%까지 높일 수 있으나, 이는 공정 시간이 길고 정밀해야 하기 때문에 항공 우주산업 같은 분야에서만 한정적으로 사용하고 있다.

[0005] 즉, 섬유강화 복합재는 필수 구성요소인 섬유와 수지가 불균일한 재료이기 때문에, 이들의 구조, 배열방향 및 제조방법에 따라 물성에 큰 차이가 존재하므로, 다양한 제조방법들이 개발되어 왔다.

[0006] 섬유강화 복합재료와 관련된 선행기술로, 유기 장섬유가 제직준비공정에서 꼬임이 부여된 연사 코드로 구성되는 직물 혹은 편물에 상기 열가소성 수지를 복합화하여 제조된 복합재료(특허문헌 1)가 개시되었으나, 열가소성 수지를 이용하여 함침공정을 진행할 때 용융된 수지가 원단 내부로 원활하게 함침되지 못하여, 최종 제품에서의 물성을 저하하는 문제점이 있다.

[0007] 또한 시트상으로 형성된 복수의 보강 섬유가 사이징제 등에 의해 흩어지지 않도록 집속하고 있는 보강 섬유 속을 복수개, 시트상으로 가지런히 하여 형성된 보강 섬유 시트재의 편면에 열가소성 수지 시트재가 부착하여 구성된 열가소성 수지 보강 시트재가 적층된 상태로 일체화된 열가소성 수지 복합 재료 성형품(특허문헌 2)이 개시되었다. 이 역시 수지와 섬유의 균일함 함침이 원활하지 않고, 발포공정을 이용한 호제의 제거 공정에서 원단에 손상이 가해져 물성 저하가 야기되는 문제점이 있다.

[0008] 이렇듯, 종래 섬유강화 복합재의 제조방법은 섬유와 수지의 분산도가 불량하고 원단 내부로의 함침성이 떨어져, 섬유강화 복합재의 공극 즉 보이드(void) 생성이 증가하고, 조금이라도 함침되도록 하기 위해서는 오랜 공정 시간이 요구되며, 이에 따라 성형 후 섬유강화 복합재의 기계적 물성이 저하되는 문제가 있다.

[0009] 이에 종래 문제점을 해결하기 위하여, 섬유강화 복합재의 기계적 물성을 개선할 수 있는 섬유강화 복합재의 제

조방법의 개발이 절실하게 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 대한민국 공개특허공보 제10-2012-0114275호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2. 대한민국 등록특허공보 제10-1321651호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은 강화섬유에 대한 수지의 분산도를 개선하고, 보이드 발생을 억제하여, 우수한 기계적 물성을 가지는 섬유강화 복합재의 제조방법 및 이를 통해 제조된 섬유강화 복합재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명에 따른 섬유강화 복합재 제조방법은, a) 강화섬유를 일정하게 배향하여 적층하여 섬유매트를 제조하는 단계; b) 상기 섬유매트에 촉매를 포함하는 제1용액을 도포하는 단계; c) 상기 촉매가 담지된 섬유매트에 수지 전구체를 포함하는 제2용액을 주입하여 섬유강화 복합재를 제조하는 단계; 및 d) 상기 단계 c의 섬유강화 복합재에 가압 또는 가열하여 성형하는 단계를 포함한다.
- [0013] 상기 강화섬유는 탄소섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 보론 섬유, PBO 섬유, 고강력 폴리에틸렌 섬유, 알루미늄 섬유 및 탄화규소 섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0014] 상기 강화섬유의 평균 길이 3 내지 100 mm일 수 있다.
- [0015] 상기 촉매는 개환중합 촉매로서, 텅스텐(W)계, 몰리브덴계, 루테튬(Ru)계, 티타늄(Ti)계, 및 크롬(Cr)계로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0016] 상기 제1용액은 용매를 더 포함하고, 상기 용매는 톨루엔, 자일렌, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 벤젠, 아세톤, 메틸에틸케톤, 테트라히드로 퓨란, 디메틸포름알데하이드, 시클로헥산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0017] 상기 단계 b의 제1용액은 촉매와 용매의 혼합 중량비가 1 : 1 내지 100일 수 있다.
- [0018] 상기 단계 b는 스프레이 코팅 또는 딥 코팅 기법으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0019] 상기 수지 전구체가, DCPD(dicyclopentadiene), 사이클로부텐(cyclobutene), 사이클로펜타디엔(cyclopentadiene), 노르보르넨(norbornene) 및 노르보트나디엔(norbornadiene)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0020] 상기 단계 d는, 레진트랜스퍼몰딩(Resin transfer molding, RTM)으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명은 복수개의 강화섬유로 구성된 섬유매트; 상기 강화섬유의 표면에는 담지된 금속 촉매로 구성된 촉매층; 및 상기 섬유매트로부터 중합되어 형성된 매트릭스 수지;를 포함하는 것을 특징으로 하는 섬유강화 복합재를 제공한다.¶
- [0022] 상기 강화섬유와 촉매층 사이에, 나노입자로 구성된 보강층을 더 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 섬유강화 복합재는, 개환중합 촉매를 수지와 혼합하여 주입하지 않고, 강화섬유의 표면을 개환중합 촉매로 코팅한 후 수지 전구체를 주입함으로써, 강화섬유 표면에서부터 고분자 중합이 이루어지기 때문에, 섬유강화 복합재료에 보이드 등이 생성되지 않고, 수지가 섬유 표면에 균일하게 형성되므로, 섬유강화 복합재의 기계적 물성이 향상되는 효과를 갖는다.
- [0024] 본 발명에 따른 섬유강화 복합재는, 한 번의 공정으로 균일한 매트릭스 수지를 형성할 수 있으므로, 섬유강화

복합재의 성형시간이 크게 단축됨으로써 생산성이 크게 증가하는 효과를 갖는다.

[0025] 본 발명에 따른 섬유강화 복합재의 제조방법은 섬유강화 복합재의 제조 시 최종 제조되는 섬유강화 복합재의 성형속도의 제어가 용이하고, 제조 시 촉매의 위치가 랜덤하게 이루어져 균질성이 달라지는 문제를 최소화할 수 있으며, 공정이 쉽고 용이하여 불량률을 최소화할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 섬유강화 복합재의 제조과정을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 섬유강화 복합재(CF/ENB 복합재, ENB) 및 종래방법으로 제조된 섬유강화 복합재(비교예 1, ENB+catalyst)의 코팅 및 중합과정을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 3은 실시예로부터 제조된 CF/ENB 복합재(b) 및 비교예로부터 제조된 CF/ENB 복합재(a)의 중합과정을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 5는 제조예로부터 제조된 촉매가 코팅된 탄소섬유 직물(RTM 성형 전, 우측)의 FE-SEM 및 EDS 결과를 나타낸 도면이다.

도 6은 제조예로부터 제조된 촉매가 코팅된 탄소섬유(catalyst coated to CF)와 비교예로부터 제조된 CF/ENB 복합재(Catalyst mixed in ENB)에 대한 계면전단강도(Interfacial shear strength)를 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 6의 그래프 하단 사진은 미세액적(microdroplet) 인발 시험의 결과이다.

도 7은 제조예로부터 제조된 촉매가 코팅된 탄소섬유(catalyst coated to CF)와 비교예로부터 제조된 CF/ENB(Catalyst mixed in ENB)를 준비하고, 이를 ENB 미세액적(microdroplet)으로부터 빼내었을 때, 미세액적(microdroplet)을 FE-SEM으로 측정하여 나타낸 사진이다.

도 8은 실시예로부터 제조된 CF/ENB 복합재와 비교예로부터 제조된 CF/ENB에 대한 박리강도를 측정하기 위한 ER 장치와 측정원리를 개략적으로 구비한 도면이다.

도 9는 실시예로부터 제조된 CF/ENB 복합재와 비교예로부터 제조된 CF/ENB에 대한 ILSS, IFSS, 박리강도(peel load) 및 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 10은 실시예로부터 제조된 CF/ENB 복합재(b)와 비교예로부터 제조된 CF/ENB 복합재(a)에 대한 박리강도(peel strength)를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 11은 실시예로부터 제조된 CF/ENB 복합재(b)와 비교예로부터 제조된 CF/ENB 복합재(a)의 박리실험에 의해 파손된 표면(fracture surface)을 FE-SEM로 촬영한 이미지이다.

도 12는 실시예로부터 제조된 CF/ENB 복합재(b)와 비교예로부터 제조된 CF/ENB 복합재(a)의 인장응력(tensile load)에 의해 파손된 단면(fracture surface)을 FE-SEM로 촬영한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 섬유강화 복합재의 제조방법을 상세히 설명한다.

[0028] 본 명세서에 기재되어 있는 도면은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 상기 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.

[0029] 본 명세서에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0030] 본 명세서에서 사용되는 용어의 단수 형태는 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 해석될 수 있다.

[0031] 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 %의 단위는 별다른 정의가 없는 한 중량%를 의미한다.

[0032] 본 명세서에서 언급되는 "층" 또는 "막"의 용어는 각 재료가 연속체(continuum)를 이루며 폭과 길이 대비 두께가 상대적으로 작은 디멘전(dimension)을 가짐을 의미하는 것이다. 이에 따라, 본 명세서에서 "층" 또는 "막"의

용어에 의해, 2차원의 편평한 평면으로 해석되어서는 안 된다.

- [0033] 종래까지의 섬유강화 복합재는 강화섬유에 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 주입하여 복합화함으로써, 섬유와 수지가 균일하게 분산되지 못하는 단점이 있어, 보이드(void) 발생과 균일성 제어가 어려웠으며, 제조된 섬유강화 복합재의 기계적 물성이 저하되는 문제가 있었다.
- [0034] 이에, 본 발명에서는 강화섬유 상에 촉매를 코팅하여 촉매층을 형성한 후, 수지 전구체를 주입하여 열가소성 수지가 섬유 표면에서부터 중합되도록 함으로써, 섬유와 수지의 분산성을 현저히 높여 기계적 물성을 크게 향상시키고, 초기 높은 굴곡탄성율, 충격강도, 인장강도 등의 기계적 물성이 장기간 유지될 수 있는 현저히 우수한 섬유강화 복합재의 제조 방법을 제공한다.
- [0035] 이하, 본 발명에 따른 섬유강화 복합재의 제조방법을 구체적으로 설명한다.
- [0036] 본 발명에 따른 섬유강화 복합재의 제조방법은, a) 강화섬유를 일정하게 배향하여 적층하여 섬유매트를 제조하는 단계; b) 상기 섬유매트에 촉매를 포함하는 제1용액을 도포하는 단계; c) 상기 촉매가 담지된 섬유매트에 수지 전구체를 포함하는 제2용액을 주입하여 섬유강화 복합재를 성형하는 단계; 및 d) 상기 단계 c의 섬유강화 복합재를 경화하는 단계;를 포함한다.
- [0037] 우선, 단계 a는 강화섬유를 일정하게 배향하여 적층하여 섬유매트를 제조하는 단계이다. 상기 단계 a를 통해 강화섬유를 특정방향이나 무작위 방향으로 배치하여 섬유매트를 제조한다.
- [0038] 상기 강화섬유는 섬유의 형태나 배열에 대해서는 한정되지 않고, 일방향으로 정렬된 장섬유, 단일의 토우(tow), 직물, 니트, 매트 및 끈 끈 등의 섬유 구조물이 이용된다. 상기 강화섬유는 탄소섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 보론 섬유, PBO 섬유, 고강력 폴리에틸렌 섬유, 알루미늄 섬유 및 탄화규소 섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 강화섬유일 수 있으며, 바람직하게는 탄소섬유일 수 있다.
- [0039] 상기 유리 섬유로는, 유리 섬유 로빙, 유리 섬유 부직포, 유리 섬유 직물, 유리 섬유 편물 및 유리 섬유 테이프 등을 사용할 수 있고, 유리 섬유 mild 파이버 등의 유리 섬유 단섬유를 포함하고 있어도 된다. 이와 같은 유리 섬유로서, 예를 들어, E 유리, S 유리, C 유리 등을 들 수 있고, 그 중에서도 E 유리가 바람직하다. 또한, 유리 섬유 모노필라멘트의 단면은 원형이어도 되고, 타원형 등의 편평 형상이어도 된다.
- [0040] 상기 탄소섬유로서는, 구체적으로는 아크릴계, 피치(pitch)계 및 레이온계 등의 탄소섬유를 들 수 있고, 특히 인장강도가 높은 아크릴계의 탄소섬유가 바람직하게 이용된다.
- [0041] 상기 아크릴계 탄소섬유는, 예를 들면, 다음에 서술하는 공정을 거쳐 제조할 수 있다. 아크릴로니트릴을 주성분으로 하는 모노머로부터 얻어지는 폴리아크릴로니트릴을 포함하는 방사 원액을 습식 방사법, 건습식방사법, 건식 방사법 또는 용융 방사법에 의해 방사한다. 방사 후의 응고 실은 제사(製絲) 공정을 거쳐 프리커서로 하고, 이어서 내염화 및 탄화 등의 공정을 거쳐 탄소섬유를 얻을 수 있다.
- [0042] 탄소섬유의 형태로는 유연사(有撚絲), 해연사(解撚絲) 및 무연사(無撚絲) 등을 사용할 수 있지만, 유연사의 경우는 탄소섬유를 구성하는 필라멘트의 배향이 평행하지 않기 때문에 얻어지는 탄소섬유 강화 복합 재료의 역학 특성이 저하되는 원인이 되기 때문에, 탄소섬유 강화 복합 재료의 성형성과 강도 특성의 밸런스가 좋은 해연사 또는 무연사를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0043] 상기 섬유매트는 상기 강화섬유로 구성된 것으로, 수지를 포함하지 않고 연속 또는 불연속인 강화섬유로 구성되는 면상체이다. 상기 섬유매트는 면 내에서 강화섬유가 랜덤한 방향으로 배양되거나 특정 방향으로 배향되어 적층되어 형성될 수 있다.
- [0044] 본 발명에서 사용되는 강화섬유의 섬유길이는, 섬유매트에서의 강화섬유의 섬유길이를 측정해서 구한 평균 섬유길이를 표현할 수 있다. 평균 섬유길이의 측정 방법으로는 무작위로 추출한 100개의 섬유의 섬유길이를, 버니어캘리퍼스 등을 사용하여 1mm 단위까지 측정하고, 그 평균을 구하는 방법을 들 수 있다.
- [0045] 상기 강화섬유의 평균 길이는 3 내지 100 mm일 수 있고, 바람직하게는 5 내지 100 mm일 수 있고, 보다 바람직하게는 5 내지 80 mm일 수 있고, 보다 더 바람직하게는 8 내지 60 mm일 수 있고, 더욱 바람직하게는 10 내지 30 mm일 수 있다, 섬유길이의 분포는 단일 또는 2종류 이상의 혼합일 수 있다.
- [0046] 상기 강화섬유는, 최종 제조되는 섬유강화 복합재의 사용용도나 목적에 따라 적절한 횟수로 적층하여 섬유매트를 제조할 수 있으며, 1회 이상 적층이 가능하다. 바람직하게 단계 a의 적층 횟수는 1 내지 20회 수행될 수 있고, 바람직하게는 1 내지 10회 수행될 수 있으며, 보다 바람직하게는 2 내지 6회 수행될 수 있으며 더욱 바람직

하계는 4 내지 6회 수행될 수 있다. 상기 적층 횟수의 범위를 초과할 경우에는 강화섬유의 단일 가닥 표면에 촉매의 담지가 어려워지기 때문에 원하는 목적을 달성할 수 없고, 상기 적층 횟수 미만으로 수행할 경우에는 섬유 강화 복합재의 강도가 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.

- [0047] 종래에는 강화섬유와 수지와의 접착성을 향상시키기 위해 기상 산화, 액상 산화 등을 통해 강화섬유의 표면을 개질하거나, 사이징제를 처리하는 등의 공정이 필요로 하였다. 그러나 본 발명에서는 이러한 추가 공정없이 촉매에 의한 빠른 반응으로 강화섬유와 수지의 결합력을 개선하면서 성형공정시간을 단축할 수 있고, 균일한 매트릭스 수지를 섬유매트에 형성할 수 있으므로, 섬유강화 복합재의 생산성과 범용성을 강화할 수 있다.
- [0048] 다음, 단계 b를 통해 상기 섬유매트에 촉매를 포함하는 제1용액을 도포하여, 각각의 강화섬유 표면에 촉매층을 담지시킨다.
- [0049] 상기 촉매는 개환중합 촉매라면 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 텅스텐(W)계, 몰리브데늄(Mo)계, 루테튬(Ru)계, 티타늄(Ti)계, 및 크롬(Cr)계로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 보다 바람직하게는 루테튬계 촉매일 수 있다.
- [0050] 상기 제1용액에는 용매를 더 포함할 수 있으며, 상기 용매는 촉매를 분산시킬 수 있는 용액이라면 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 톨루엔, 자일렌, 프로필렌글리콜모노메틸 에테르 아세테이트, 벤젠, 아세톤, 메틸에틸케톤, 테트라히드로퓨란, 디메틸포름알데히드, 디메틸포름아미드, 시클로헥산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0051] 상기 제1 용액은 상기 촉매와 용매의 혼합 중량비가 1 : 1 내지 500일 수 있으며, 바람직하게는 1 : 10 내지 100일 수 있다.
- [0052] 상기 단계 b는 스프레이 코팅 또는 딥 코팅 기법으로 수행될 수 있다. 상기 스프레이 코팅 기법으로 수행될 경우, 촉매의 농도가 낮은 것이 바람직하고, 스프레이 코팅 기법으로 수행될 경우, 촉매의 농도가 높은 것이 바람직하므로, 수행 기법에 따라 제1용액에서의 촉매와 용매의 혼합 중량비를 적절히 선택할 수 있다.
- [0053] 다만, 촉매의 비율이 상기 범위를 벗어날 경우, 급격하게 경화되는 문제가 발생할 수 있으므로, 강화섬유와 촉매의 혼합 중량비에 맞춰 제1용액을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0054] 상기 제1용액에는 본 발명의 목적을 훼손하지 않는 범위에서 유기섬유 또는 무기섬유의 각종 섬유상 또는 비섬유상 필러, 난연제, 내UV제, 안료, 이형제, 연화제, 가소제, 계면활성제의 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0055] 상기 단계 b를 통해 제조된 촉매가 담지된 섬유매트는 프리폼으로서 그대로 최종 형태의 섬유강화 복합재 성형체를 얻는 데에 사용되어도 되고, 수지 전구체를 주입하여 중합된 프리프레그로 제조되고 나서 최종 형태의 성형체를 얻는 데에 사용할 수도 있다.
- [0056] 이후, 단계 c는 상기 촉매가 담지된 섬유매트에 수지 전구체를 포함하는 제2용액을 주입하여 섬유강화 복합재를 성형하는 단계이다.
- [0057] 상기 수지 전구체는 촉매와 반응하여 중합반응이 진행되어 경화되는 수지를 형성할 수 있는 단량체라면 특별히 제한되지 않으나, 본 발명에서는 전기 특성, 기계적 특성, 내충격 특성, 내후성(耐候性) 등이 우수하여 광범위한 분야에서 실용적으로 사용되고 있는 사이클로올레핀계 폴리머(COP)를 사용하였다.
- [0058] 본 발명에서 사용하는 사이클로올레핀계 폴리머(COP) 수지는 사이클로올레핀 단량체로부터 얻어질 수 있고, 특히 사이클로 올레핀 단량체를 복분해 중합 촉매와 함께 고리열림중합(ring-opening polymerization)함으로써 얻는 것이 수지의 제조와 동시에 얻어져, 생산성이 우수할 뿐 아니라, 양호한 물성을 나타내기 때문에 바람직하다. 상기 사이클로올레핀계 폴리머(COP) 수지의 제조에 사용하는 사이클로올레핀 단량체는 분자내에 지환식 구조를 갖는 올레핀이다. 지환식 구조로서는 단환 구조, 다환 구조, 축합 다환 구조, 가교환 구조 및 이들의 조합 다환 구조 등을 들 수 있다. 지환식 구조를 구성하는 탄소수에 특별한 제한은 없지만, 보통 4 내지 30 개, 바람직하게는 5 내지 20개, 보다 바람직하게는 5 내지 15개이다. 사이클로올레핀 단량체로서는 모노사이클로올레핀 단량체 및 노보넨계 단량체(다이사이클로펜타다이엔류, 테트라사이클로도데센류, 노보넨류) 등을 들 수 있다. 이들은 알킬기, 알켄일기, 알킬리덴기, 아릴기 등의 탄화수소기 또는 극성기에 의해 치환될 수 있다. 또한, 사이클로올레핀은 노보넨환의 2중 결합 이외에 다른 2중 결합을 가질 수 있다. 모노사이클로올레핀 단량체로서는 사이클로부텐, 사이클로펜텐, 사이클로옥텐, 사이클로도데센, 1,5-사이클로옥타다이엔 등을 들 수 있다. 노보넨계 단량체의 구체예로서는 다이사이클로펜타다이엔, 메틸다이사이클로펜타다이엔 등의 다이사이클로펜타다이엔류; 테트라사이클로[6.2.1.13,6.02,7]도데카-4-엔, 9-에틸리덴테트라사이클로[6.2.1.13,6.02,7]도데

카-4-엔, 9-페닐테트라사이클로[6.2.1.13,6.02,7]도데카-4-엔, 테트라사이클로[6.2.1.13,6.02,7]도데카-9-엔-4-카복실산, 테트라사이클로[6.2.1.13,6.02,7]도데카-9-엔-4,5-다이카복실산 무수물 등의 테트라사이클로도데센류; 2-노보넨, 5-에틸리덴-2-노보넨, 5-바이닐-2-노보넨, 5-페닐-2-노보넨, 아크릴산 5-노보넨-2-일, 메타크릴산 5-노보넨-2-일, 5-노보넨-2-카복실산, 5-노보넨-2,3-다이카복실산, 5-노보넨-2,3-다이카복실산 무수물 등의 노보넨류; 7-옥사-2-노보넨 및 5-에틸리덴-7-옥사-2-노보넨 등의 옥사노보넨류; 테트라사이클로[9.2.1.02,10.03,8]테트라데카-3,5,7,12-테트라엔(1,4-메타노-1,4,4a, 9a-테트라하이드로-9H-플루오렌이라고도 함), 펜타사이클로[6.5.1.13,6.02,7.09,3]펜타데카-4,10-다이엔, 펜타사이클로[9.2.1.14,7.02,10.03,8]펜타데카-5,12-다이엔 등의 4환 이상의 환상 올레핀류 등을 들 수 있다. 본 발명에서 수지 전구체로 바람직하게는 5-에틸리덴-2-노보넨을 사용하였으나, 특별히 이에 제한되지 않는다.

[0059] 이상과 같이, 상기 촉매가 담지된 섬유매트에 수지 전구체를 포함하는 제2용액을 주입하여 섬유강화 복합재를 제조할 수 있다. 상기 단계는 복합재에 적용가능한 방법이라면 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 RTM(resin transfer molding), 인발공정일 수 있고, 가장 바람직하게는 RTM 공정을 거쳐 섬유강화 복합재로 제조될 수 있다.

[0060] 상기 RTM 방법 중 수지의 고속 주입을 고려하여 다중 주입 시스템(multi-injection system)을 구비하는 VARTM(Vacuum Assisted Resin Transfer Molding) 방법을 이용할 수 있다. VARTM 방법은 위, 아래 두 개의 금형 몰드를 이용하는 통상의 RTM과 달리 하나의 금형 위를 진공 백으로 덮어 진공을 이용하여 섬유매트 내로 수지가 투입되게 하는 성형 공정이다. 이 방법은, 고속으로 경화 반응이 진행되는 촉매와 수지의 빠른 반응 속도에 부합하는 시스템으로, 주입되는 수지의 양을 조절할 수 있으므로 경화 시간 내 수지의 공급이 용이하게 된다. 이 방식은 수지와 촉매의 고속 경화와 더불어, 복합 재료의 제조 시간을 더욱 줄일 수 있어 대량 생산에 유용하게 사용될 수 있다.

[0061] 상기 단계 c는 질소 분위기 하에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0062] 상기 제2용액은 용매를 더 포함할 수 있으며, 이때 사용 가능한 용매는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸 등의 지방족 탄화수소계 용매, 벤젠, 모노클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소계 용매, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 디클로로에탄, 트리클로로에탄 등의 할로겐화 지방족 탄화수소 용매를 사용할 수 있으며, 바람직하기로 헥산/톨루엔 혼합 용매일 수 있다.

[0063] 추가적으로 상기 단계 c의 섬유강화 복합재를 가압 또는 가열하여 추가 성형하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 추가 성형 단계는 레진트랜스퍼몰딩(Resin transfer molding, RTM), 압축성형(Compression molding), 시트 몰딩컴파운드(Sheet Molding Compound, SMC), 벌크몰딩컴파운드(Bulk Molding Compound, BMC)를 사용할 수 있다. 상기 추가 성형 단계는 섬유강화 복합재에 입체구조 형상을 위한 부가적인 공정이고, 사용목적에 따라 생략하여 일원화시킬 수도 있다.

[0064] 상기 단계 c의 섬유강화 복합재를 경화하는데, 경화단계에서는 수지에 따라 별도의 발열장치를 이용하여 경화할 수 있다. 수지의 온도변화를 실시간으로 측정하고 수지의 온도가 연화점 이하로 반경화 상태에 이르면 금형으로부터 섬유강화 복합재를 탈리할 수 있다.

[0065] 상기와 같이 제조된 섬유강화 복합재는 기계적 물성이 향상되며, 수지가 섬유강화 복합재료 제조용 섬유매트 표면에서부터 중합되므로, 성형시간이 짧아지게 됨으로써 생산성이 크게 증가하는 효과를 갖는다.

[0066] 본 발명에서의 섬유강화 복합재의 형상은 특별히 한정되지 않는다. 해당 형상으로서, 예를 들면, 시트상, 판상이어도 되고, 곡면부를 갖고 있어도 되며, 단면(斷面)이 T자형, L자형, 그자형, 모자형이라는 입면부(立面部) 등을 갖는 것이어도 되고, 이들을 포함하는 3차원 형상의 것이어도 된다.

[0067] 본 발명에 따른 섬유강화 복합재에 기능성을 부가하기 위하여, 상기 단계 b 이전에 단계 a의 강화섬유에 별도로 나노입자를 코팅 또는 바인딩하거나 섬유 상태에서 나노입자를 포함하는 용액에 함침하여 물리적 또는 바인더를 이용하여 나노입자를 섬유에 부착하는 단계;를 추가할 수 있다.

[0068] 상기 나노입자는 형태상 구형일 필요는 없지만, 동등한 구형 직경으로 약 0.1 내지 약 100 나노미터의 크기를 가지는 입자를 언급한다. 나노입자는 미세 입자 또는 벌크 물질에서 관찰되는 것과는 구별되는 사이즈 관련 특징을 나타낼 수 있다. 본 발명의 나노입자는 강화섬유 표면에 담지되어 강화섬유에서 추가의 나노 구조체 성장을 위한 촉매로서 기능할 수 있거나, 강화섬유의 전기전도성 및/또는 열전도성 등을 제공할 수 있는 것이라면 특별히 이에 제한되지 않는다.

- [0069] 구체적으로, 본 발명에서 사용 가능한 나노입자는 약 1 nm 내지 약 800 nm의 입자 직경, 바람직하게는 약 1 nm 내지 약 100 nm의 입자 직경, 보다 바람직하게는 약 1 nm 내지 약 30 nm의 입자 직경을 가지는 나노미터 크기 입자일 수 있다.
- [0070] 상기 나노입자는 탄소나노튜브(CNT) 또는 다중벽 나노튜브(multiwalled nanotube)일 수 있고, 이는 열전도성 적용 및/또는 전기전도성 적용에 유용할 수 있다. 또한 상기 나노입자는 나노입자 형태의 전이금속일 수 있다. 상기 전이금속은 산화물, 탄화물 및 질화물을 포함하고, 특별히 제한되지 않으나, Ni, Fe, Co, Mo, Cu, Pt, Au, Ag 및 이들의 염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 전이금속 나노입자는 CNT, 나노로드(nanorod) 및 나노와이어(nanowire)와 같은 나노 구조체 성장을 위한 촉매로서 기능할 수 있다.
- [0071] 이외에 상기 나노입자로 구조적인 도펀트(dopant)로 사용가능한 Ti, 전자기 차폐 전도성 적용(EMI shielding conductivity application)을 위한 Al, 배터리(battery) 또는 캐퍼시터(capacitor)에서의 전극을 위한 전해질로서 Mg 및 Mn도 사용할 수 있다.
- [0072] 이렇게 만들어진 섬유강화 복합재는 동일한 재료를 이용하여 제조된 종래 섬유강화 복합재와 달리 인성, 박리강도 등 기계적 물성이 현저히 향상되고, 제조시 매트릭스 수지의 형성에 따른 변형이나 비틀림이 없다는 장점이 있다.
- [0073] 또한, 상기 섬유강화 복합재는 프레스 가공 등 다양한 가공 방법을 통해 다양한 형상으로 가공됨으로써, 자동차 산업, 항공산업, 우주산업, 국방산업, 건축업, 조선업, 전자산업, 스포츠산업 및 기타 제조업 등 매우 다양한 분야의 최종 섬유 복합소재 제품으로 만들어질 수 있다.
- [0074]
- [0075] 본 발명의 다른 측면은 복수개의 강화섬유로 구성된 섬유매트; 상기 섬유매트를 구성하는 각각의 강화섬유 표면에 담지된 촉매로 구성된 촉매층; 및 상기 섬유매트로부터 중합되어 형성된 매트릭스 수지;를 포함하는 섬유강화 복합재에 관한 것이다.
- [0076] 상기 강화섬유와 촉매층 사이에, 나노입자로 구성된 보강층을 더 포함할 수 있다. 상기 나노입자는 형태상 구형일 필요는 없지만, 동등한 구형 직경으로 약 0.1 내지 약 100 나노미터의 크기를 가지는 입자를 언급한다. 나노입자는 미세 입자 또는 벌크 물질에서 관찰되는 것과는 구별되는 사이즈 관련 특징을 나타낼 수 있다. 본 발명의 나노입자는 강화섬유 표면에 담지되어 강화섬유에서 추가의 나노 구조체 성장을 위한 촉매로서 기능할 수 있거나, 강화섬유의 전기전도성 및/또는 열전도성 등을 제공할 수 있는 것이라면 특별히 이에 제한되지 않는다.
- [0077] 구체적으로, 본 발명에서 사용 가능한 나노입자는 약 1 nm 내지 약 800 nm의 입자 직경, 바람직하게는 약 1 nm 내지 약 100 nm의 입자 직경, 보다 바람직하게는 약 1 nm 내지 약 30 nm의 입자 직경을 가지는 나노미터 크기 입자일 수 있다.
- [0078] 상기 나노입자는 탄소나노튜브(CNT) 또는 다중벽 나노튜브(multiwalled nanotube)일 수 있고, 이는 열전도성 적용 및/또는 전기전도성 적용에 유용할 수 있다. 또한 상기 나노입자는 나노입자 형태의 전이금속일 수 있다. 상기 전이금속은 산화물, 탄화물 및 질화물을 포함하고, 특별히 제한되지 않으나, Ni, Fe, Co, Mo, Cu, Pt, Au, Ag 및 이들의 염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 전이금속 나노입자는 CNT, 나노로드(nanorod) 및 나노와이어(nanowire)와 같은 나노 구조체 성장을 위한 촉매로서 기능할 수 있다.
- [0079] 이외에 상기 나노입자로 구조적인 도펀트(dopant)로 사용가능한 Ti, 전자기 차폐 전도성 적용(EMI shielding conductivity application)을 위한 Al, 배터리(battery) 또는 캐퍼시터(capacitor)에서의 전극을 위한 전해질로서 Mg 및 Mn도 사용할 수 있다.
- [0080] 본 발명에 따른 섬유강화 복합재는 그 용도에 따라 당업자가 그 길이, 폭, 두께 및 형태 등을 자유롭게 선택할 수 있다.
- [0081] 상기 섬유매트는 상기 강화섬유가 반복적인 패턴을 이루고 있거나, 일정한 패턴없이 무작위로 배향되어 있는 부분을 전부 또는 일부 포함하는 것일 수 있고, 상기 반복적인 패턴은 편물 또는 직물 형태일 수 있고, 무작위로 배향된 것은 부직포 형태일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 강화섬유는 탄소섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 보론 섬유, PBO 섬유, 고강력 폴리에틸렌 섬유, 알루미늄 섬유 및 탄화규소 섬유로 이루어진 군으

로부터 선택되는 어느 하나 이상의 강화섬유일 수 있으며, 바람직하게는 탄소섬유일 수 있다.

- [0082] 상기 섬유매트는 복수의 강화섬유가 1층, 2층, 3층, 4층, 5층 내지 그 이상의 층으로 적층되어 형성된 것일 수 있다.
- [0083] 상기 섬유 매트는 복수의 강화섬유를 포함하는 것으로, 각 단일 섬유의 표면에 금속 촉매가 담지되어 있는 것일 수 있다.
- [0084] 상기 강화섬유의 전체 직경(상기 단일섬유의 중심부를 포함하는 직경)은 0.1 내지 100 μm 일 수 있고, 바람직하게는 0.1 내지 10 μm 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 1 내지 5 μm 일 수 있다.
- [0085] 상기 촉매는 상기 섬유매트에서 강화섬유의 적어도 일부의 표면부에 분산 또는 담지되어 있는 것일 수 있다. 상기 섬유매트는 각각의 단일 강화섬유의 표면의 전부 또는 일부에, 수지 전구체로부터 수를 중합하기에 충분한 양의 금속 촉매를, 상기 강화섬유 표면부에 포함하고 있을 수 있다.
- [0086] 상기 매트릭스 수지는 사이클로올레핀계 폴리머(COP) 수지일 수 있다. 상기 사이클로올레핀계 폴리머(COP) 수지는 사이클로올레핀 단량체로부터 얻어질 수 있고, 특히 사이클로 올레핀 단량체를 복분해 중합 촉매와 함께 고리열림중합(ring-opening polymerization)함으로써 얻는 것이 수지의 제조와 동시에 얻어져, 생산성이 우수할 뿐 아니라, 양호한 물성을 나타내기 때문에 바람직하다. 상기 사이클로올레핀계 폴리머(COP) 수지의 제조에 사용하는 사이클로올레핀 단량체는 분자내에 지환식 구조를 갖는 올레핀이다. 지환식 구조로서는 단환 구조, 다환 구조, 축합 다환 구조, 가교한 구조 및 이들의 조합 다환 구조 등을 들 수 있다. 지환식 구조를 구성하는 탄소수에 특별한 제한은 없지만, 보통 4 내지 30개, 바람직하게는 5 내지 20개, 보다 바람직하게는 5 내지 15개이다. 사이클로올레핀 단량체로서는 모노사이클로올레핀 단량체 및 노보넨계 단량체(다이사이클로펜타다이엔류, 테트라사이클로도데센류, 노보넨류) 등을 들 수 있다. 이들은 알킬기, 알켄일기, 알킬리덴기, 아릴기 등의 탄화수소기 또는 극성기에 의해 치환될 수 있다. 또한, 사이클로올레핀은 노보넨환의 2중 결합 이외에 다른 2중 결합을 가질 수 있다. 모노사이클로올레핀 단량체로서는 사이클로부텐, 사이클로펜텐, 사이클로옥텐, 사이클로도데센, 1,5-사이클로옥타다이엔 등을 들 수 있다. 노보넨계 단량체의 구체예로서는 다이사이클로펜타다이엔, 메틸다이사이클로펜타다이엔 등의 다이사이클로펜타다이엔류; 테트라사이클로[6.2.1.13,6.02,7]도데카-4-엔, 9-에틸리덴테트라사이클로[6.2.1.13,6.02,7]도데카-4-엔, 9-페닐테트라사이클로[6.2.1.13,6.02,7]도데카-4-엔, 테트라사이클로[6.2.1.13,6.02,7]도데카-9-엔-4-카복실산, 테트라사이클로[6.2.1.13,6.02,7]도데카-9-엔-4,5-다이카복실산 무수물 등의 테트라사이클로도데센류; 2-노보넨, 5-에틸리덴-2-노보넨, 5-바이닐-2-노보넨, 5-페닐-2-노보넨, 아크릴산 5-노보넨-2-일, 메타크릴산 5-노보넨-2-일, 5-노보넨-2-카복실산, 5-노보넨-2,3-다이카복실산, 5-노보넨-2,3-다이카복실산 무수물 등의 노보넨류; 7-옥사-2-노보넨 및 5-에틸리덴-7-옥사-2-노보넨 등의 옥사노보넨류; 테트라사이클로[9.2.1.02,10.03,8]테트라테카-3,5,7,12-테트라엔(1,4-메타노-1,4,4a, 9a-테트라하이드로-9H-플루오렌이라고도 함), 펜타사이클로[6.5.1.13,6.02,7.09,3]펜타테카-4,10-다이엔, 펜타사이클로[9.2.1.14,7.02,10.03,8]펜타테카-5,12-다이엔 등의 4환 이상의 환상 올레핀류 등을 들 수 있다. 본 발명에서 수지 전구체로 바람직하게는 5-에틸리덴-2-노보넨을 사용하였으나, 특별히 이에 제한되지 않는다.
- [0087] 상기 섬유강화 복합재는 종래 기술에 의한 섬유강화 복합재보다 크게 향상된 기계적 물성을 갖는다. 구체적으로, 향상된 기계적 물성이라 함은, 수지와 섬유의 결합력 및 접촉면적을 증가시켜, 보이드(void) 생성을 억제함으로써, 기계적 물성을 크게 향상시키는 효과를 갖는다.
- [0088] 강화섬유와 수지를 통해 향상된 기계적 물성을 갖는 섬유강화 복합재료를 개발할 수 있다는 것은 당업계에 잘 알려진 사실이라 할 것이다. 다만, 일반적인 섬유강화 복합재 제조방법만으로는 섬유와 수지의 완벽한 포물레이션을 이룩할 수 없으므로, 이를 산업적으로 이용하기 위해서는 더 높은 섬유와 수지의 분산성을 확보할 필요가 있다.
- [0089] 본 명세서에서 제공되는 섬유강화 복합재의 제조방법과 이로부터 제조된 섬유강화 복합재는 종래 섬유강화 복합재에 비해 높은 기계적 물성을 보이는데, 이는 강화섬유의 표면에 금속 촉매를 담지함으로써 얻어지는 강화섬유와 수지의 효율적인 접촉 효율의 영향에 기인한다.
- [0090] 구체적으로 도 3을 참조하면, 종래 섬유강화 복합재는 수지와 촉매의 조성물을 섬유매트에 주입하여 함침시키기 때문에, 강화섬유의 일 표면에 비균일하게 경화되어 복합재가 형성된다(B). 이에 반해 본 발명에서는 강화섬유 표면 각각에 촉매를 담지시킴으로써(A), 섬유와 수지와의 접촉효율을 높이므로, 상기 강화섬유의 질량 대비 수지 분포의 균일성을 높이고, 결과적으로 섬유강화 복합재의 매트릭스의 모폴로지의 균일성을 높일 수 있는 것이

다. 이를 통해 높은 굴곡성, 고인장강도와 같은 기계적 물성을 얻을 수 있고, 나노입자의 효과를 용이하게 도입할 수 있으므로 고전도성 등과 기능성을 확보하기 쉬우며, 성형시간이 크게 단축됨으로써 생산성이 크게 증가하는 효과를 가질 수 있다.

[0091] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0092] **제조예. 촉매가 코팅된 탄소섬유 또는 탄소섬유 직물**

[0093] 탄소섬유(T700SC, woven, 24K, Toray Co., Ltd., Japan) 직물을 사용하였다. 촉매로는 Ru 촉매(Grubbs Catalyst[®] M102, Merck Co., Ltd., USA)를 사용하였다.

[0094] 우선, Ru 촉매와 테트라히드로퓨란(THF, Deajeong Chemical Co., Ltd., Korea)을 용매로 1 : 10 중량비로 용해하여 제1용액을 준비하였다. 다음, 탄소섬유 직물을 제1용액에 담근 후, 오븐(OF-P, JeioTech Co., Ltd., Korea)에서 1 시간동안 40 °C 건조시켜, 상기 촉매가 코팅된 탄소섬유 직물을 제조하였다. 상기 촉매가 코팅된 탄소섬유 직물은 FE-SEM(JSM-7610F, JEOL Co., Ltd., Japan)을 사용하여 표면을 관찰함으로써 탄소섬유 직물의 표면에 대한 촉매 코팅의 정도와 효과를 확인하였다(실험예 1).

[0095] **실시예. CF/ENB 복합재**

[0096] 5-에틸리덴-2-노보넨(5-ethylidene-2-norbornene; ENB)(Merck Co., Ltd., USA)을 매트릭스 수지로 사용하였다.

[0097] 상기 제조예로부터 제조된 촉매가 코팅된 탄소섬유 직물을 6겹 적층하여 매트형태로 제조하였다(탄소섬유의 부피분율 50%). 상기 탄소매트를 압축 가공 몰드에 넣고, VARTM((Vacuum Assisted RTM) 공정에 따라 5-에틸리덴-2-노보넨(5-ethylidene-2-norbornene; ENB)을 밀폐된 몰드에 주입하여 함침시켰다. 40 °C의 온도에서 1 MPa의 압력을 20 분 동안 인가하여 200 mm × 200 mm × 3 mm 크기의 CF/ENB 복합재 시편을 제작하였다. 상기 CF/ENB 복합재의 시편 크기는 필요에 따라 적절히 선택할 수 있다(도 1, 도 3).

[0098] 실시예의 CF/ENB 복합재는 종래 복합재의 제조방법과 달리 탄소섬유 직물 상에 촉매를 먼저 균일하게 코팅한 후, 단량체 용액을 주입하는 공정으로 제조된 것으로서, 탄소섬유 직물의 표면에서부터 ENB 중합이 점진적으로 균일하게 형성되어 표면의 굴곡이나 변형이 발생하지 않았다. 상기 CF/ENB 복합재의 제조과정은 도 1 및 도 2의 '우측' 도면을 통해 확인할 수 있다.

[0099] **비교예. 촉매 코팅 공정없이 제조된 CF/ENB 복합재**

[0100] 실시예와 달리, 촉매 코팅 공정없이 탄소섬유(T700SC, woven, 24K, Toray Co., Ltd., Japan) 직물을 바로 사용하였다. 상기 탄소섬유 직물 6겹을 적층하여 매트형태로 제조하였다. 상기 탄소매트를 압축 가공 몰드에 넣고, VARTM((Vacuum Assisted RTM) 공정에 따라 Ru 촉매(Grubbs Catalyst[®] M102, Merck Co., Ltd., USA와 5-에틸리덴-2-노보넨(5-ethylidene-2-norbornene; ENB)(Merck Co., Ltd., USA)를 0.1 : 100 중량비로 혼합한 용액을 밀폐된 몰드에 주입하여 함침시켰다. 40 °C의 온도에서 1 MPa의 압력을 20 분 동안 인가하여 200 mm × 200 mm × 3 mm 크기의 CF/ENB 복합재 시편을 제작하였다. 상기 CF/ENB 복합재의 시편 크기는 필요에 따라 적절히 선택할 수 있다(도 2, 3).

[0101] 비교예의 CF/ENB 복합재는 종래 복합재의 제조방법과 같이 강화섬유 직물에 촉매와 단량체를 혼합한 용액을 바로 주입하는 단일공정으로 수행된 것으로, 도 2에 나타난 바와 같이 Ru 촉매가 불균일하게 분산되어 있으므로 불특정 수의 섹션에서 ENB 중합이 동시에 무작위로 시작되어 시편이 구부러지는 등, 구조적 변형이 야기되는 문제가 있었다.

[0102] 비교예로부터 제조된 CF/ENB 복합재의 제조과정은 도 2의 '좌측' 도면을 통해 확인할 수 있다.

[0103] **실험예 1. 실시예와 비교예의 복합재에 대한 모폴로지 평가**

[0104] VARTM 성형을 실시하기 전, 제조예로부터 제조된 촉매가 코팅된 탄소섬유 직물의 표면을 FE-SEM(JSM-7610F, JEOL Co., Ltd., Japan) 및 X-ray를 이용한 에너지 분산 분광(EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) 측정을 이용하여 분석하여, 탄소섬유에서 촉매의 분포 정도를 확인하였다.

[0105] 도 4는 촉매가 코팅되기 전의 탄소섬유(좌측) 표면과 코팅된 후의 탄소섬유 직물(제조예, 우측) 표면을 FE-SEM으로 촬영한 이미지로, 이에 따르면 촉매가 코팅된 탄소섬유 직물은 탄소섬유 표면에 Ru 촉매가 균일하게 담지되어 있는 것을 확인하였다. 또한 본 발명과 같이 탄소섬유를 Ru 촉매로 코팅하면, 탄소섬유 표면에 존재하는

실란(silane)층에 의해, 별도의 표면개질 공정없이 탄소섬유 전체 표면에 촉매를 균일하게 코팅할 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 본 발명은 탄소섬유 직물 상에 촉매층을 형성한 후, 매트릭스 수지를 중합시키는 것이기 때문에, 도 2 및 도 3에서와 같이 종래 CF/ENB 복합재와 분명한 구조적 차이를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0106] 도 1에 도시된 공정단계별 탄소섬유의 FE-SEM 이미지에 따르면, 이 역시 탄소섬유 표면에 Ru 촉매가 매우 균일하게 하나의 층을 형성하고 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0107] 본 발명에서는 도시하지 않았으나, 탄소섬유 외에도 종류에 상관없이 강화섬유라면 상술한 과정을 통해 섬유 표면에 촉매를 코팅할 수 있음을 확인하였다. 강화섬유에 상관없이 촉매의 코팅층이 강화섬유 표면에 형성되었으나, 탄소섬유에서 1.5~2배 이상 균일하게 촉매의 코팅층이 형성되었으므로, 가장 바람직하게는 탄소섬유 일 수 있다.

[0108] 촉매의 종류도 개환반응이 가능한 촉매라면 코팅이 가능하다는 것을 확인하였다. 본 발명에서는 촉매를 회색시키기 위해 용매로 자일렌을 사용하였으나, 촉매의 변성을 유발하지 않는 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용가능하다. 특히 Ru 촉매의 경우 안정적이므로 용매에 제한되지 않는다.

[0109] 도 5는 제조예로부터 제조된 촉매가 코팅된 탄소섬유 직물(RTM 성형 전, 우측)의 FE-SEM 및 EDS 결과를 나타낸 도면으로, X-ray를 이용한 에너지 분산 분광(EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) 측정을 통해 촉매가 코팅된 탄소섬유 직물의 표면에 Ru 촉매가 균일하게 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이때 탄소섬유 표면의 Ru 촉매의 평균 직경은 약 1 μm 인 것을 확인할 수 있다.

[0110] 본 발명에 따른 제조예의 촉매가 코팅된 탄소섬유 직물은 매끄러운 표면을 갖는 탄소섬유로 이루어져 있음을 확인할 수 있고, 탄소섬유의 표면에는 실란 처리로 인해 Si 입자들이 형성되어 있다.

[0111] 본 발명에 따른 제조예의 촉매가 코팅된 탄소섬유 직물은 촉매를 코팅하기 전보다 거칠기가 소폭 증가하였다는 것을 확인할 수 있다.

[0112] 상기 도 1, 4 및 5를 통해 Ru 촉매 마이크로 입자들은 본 발명의 제조공정을 통해 탄소섬유 직물 내에 안정적이고 균일하게 코팅되었다는 것을 확인할 수 있다.

[0113] 실험예 2. CF/ENB 복합재의 계면 특성 평가

[0114] CF/ENB 복합재의 계면 특성을 알아보기 위하여, 제조예, 실시예 및 비교예의 탄소섬유 직물을 시편으로 표면 에너지, 층간 전단강도(interlaminar shear strength, ILSS) 및 계면 전단강도(interfacial shear strength, IFSS)로부터 계산된 접착력(work of adhesion, W_a)을 평가하였다.

[0115] 표면 에너지 측정

[0116] 제조예의 촉매가 코팅된 탄소섬유 직물, 아무처리도 안한 탄소섬유 직물 및 ENB 매트릭스 수지의 표면 에너지는 네가지 용매(증류수, 포름아마이드, 에틸렌글리콜, 디아이오도메탄)를 이용한 정적 접촉각들로부터 결정하였다. 접촉각은 USB 현미경(Dino-Lite AM4113T, Anmo Electronics Co., Taiwan)을 이용하였고, 피타고라스 법칙을 이용한 접촉각 측정방법을 이용하여 4가지 용매의 접촉각 측정을 진행하였다.

[0117] 전체 표면 에너지(γ^T)는 Lifshitz-van der Waals 조성(γ^{LW})과 산-염기 조성(γ^{AB})의 합이다. 산-염기 조성(혹은 수소결합)은 전자받기, γ^+ 와 전자주기, $\gamma^{??}$ 조성을 포함한다. 또한 접착일(work of adhesion)(W^a)을 나타내는 변형된 young-Dupre 식은 다음과 같다.

[0118] [식 1]

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW})^{\frac{1}{2}} + 2[(\gamma_S^- \gamma_L^+)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{\frac{1}{2}}]$$

[0119]

[0120] 식 1에서, θ 는 접촉각이다.

[0121] 상기 식에서 고체의 표면 에너지를 직접 측정이 어려워 구할 수 없으므로, 이 값을 예측하기 위해 탄소섬유와 같은 강화섬유 표면과 매트릭스 사이의 접착일(W^a)에 영향을 주는 분산(dispersive)과 극성 성분(polar component)의 합으로부터 결정하였다. 극성 및 분산 표면 자유 에너지(the polar and dispersive surface free energies)는 다음 Owens-Wendt로 표시되는 식 2로부터 얻었다.

[0122] [식 2]

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}$$

[0124] 상기 식 2에서

[0125] γ_L , γ_L^d 및 γ_L^p 는 이미 알려져 있는 액체 시료에 관한 값이고, γ_S^d 및 γ_S^p 는 측정된 접촉각으로부터 얻을 수 있다.

[0126] 층간전단강도(interlaminar shear strength, ILSS) 측정

[0127] 제조예로부터 제조된 촉매가 코팅된 탄소섬유 직물과 아무처리도 하지 않은 탄소섬유의 계면접착력을 확인하기 위하여 층간전단강도를 측정하는 평가(ILSS, ASTM-D2344)를 실시하였다. 다만 이때 CF/ENB 복합재(실시예)는 인장을 평가할 때와 동일한 섬유부피 분율로 제작하되, 촉매 코팅된 탄소직물을 8겹 적층하여 제조하였다.

[0128] 시편의 규격은 시편 넓이와 길이가 100 ㎍ 100 mm로 하고, 폭은 8 mm, 길이(specimen length)는 50 mm, 두께는 4 mm로 시편을 제조하여 크로스헤드 속도 3.0 mm/min의 속도로 시험 속도를 설정하였다. 중앙 하중과 두 지지대 사이에 20 mm의 보(span)를 사용하였다.

[0129] [식 3]

$$ILSS = 3F / 4bd$$

[0131] 상기 식 3에서,

[0132] F는 파손 시의 힘, b와 d는 시편의 두께와 넓이이다.

[0133] 계면전단강도(interfacial shear strength, IFSS) 측정

[0134] 제조예로부터 제조된 촉매가 코팅된 탄소섬유 직물과 아무처리도 하지 않은 탄소섬유의 계면전단강도를 미세액적 인발 시험(microdroplet pull out tests)을 통해 측정하였다.

[0135] 미세액적 인발 시험(microdroplet pull out tests)은 우선, 제조예로부터 제조된 촉매가 코팅된 탄소섬유(catalyst coated to CF)와 비교예로부터 제조된 CF/ENB 복합재(Catalyst mixed in ENB)를 준비하고, 이들 각각을 일정한 간격으로 강철 프레임에 고정하였다. 상기 고정된 섬유에 ENB의 미세액적(microdroplet)을 팁-핀을 사용하여 처리하고, 특별히 제작된 마이크로미터로 구성된 마이크로 장치로 고정하였다. 하기 식 4를 이용하여 측정된 인발(pull out) 힘으로부터 계면전단강도를 계산하였다.

[0136] [식 4]

$$IFSS = F / (\pi D_f L)$$

[0138] 식 4에서, F는 인발(pull out) 힘, D_f 와 L은 각각 섬유지름과 ENB에 의해 함침된 섬유의 길이를 나타낸다.

[0139] 이때, 게이지 길이는 5 mm이고, microdroplet pull-out 테스트 속도는 0.1 mm/min로 하여 수행하였다.

[0140] T-peel 강도

[0141] 실시예와 비교예의 CF/ENB 복합재의 파괴거동(fracture behavior)은 T-박리강도를 측정하는 동안 ER 변동측정을 사용하여 분석하였다(도 8).

[0142] T-peel 테스트를 위해 실시예와 비교예의 CF/ENB 복합재는 탄소섬유 직물을 ER 측정장치에 세팅한 뒤, VARTM 공정에 따라 ENB 단량체를 주입하여 중합하여 제조하였다.

[0143] 구체적으로, 제조예의 촉매가 코팅된 탄소섬유 직물과 아무처리도 하지 않은 탄소섬유를 폭 20 mm와 길이 120 mm의 크기로 각각 시편을 준비하였다. 노이즈 신호를 방지하기 위하여 상기 시편의 양쪽 끝부분에 3M사 스카치 테이프를 20 mm 길이로 부착하였다. 시편의 파단시 4 프로브 측정에 의해 ER 변수를 측정하기 위하여 구리 와이어를 시편의 일 말단에 최대 20 mm 깊이까지 이식하였다. 이후, 상기 세팅된 시편 상에 ENB 단량체는 VARTM 공정을 사용하여 각각 주입하여 중합함으로써 실시예와 비교예의 CF/ENB 복합재를 각각 제조하였다.

[0144] T-peel 분석은 UTM(1K UTM, Lloyd Co., Ltd., Korea)을 사용하여 수행하였다. T-peel 분석은 프로브의 이탈을

방지하기 위하여 최대 80 mm의 변위(displacement)에서 10 mm/min의 인장속도로 수행되었다.

[0145] ER 신호는 data logger (34970A, Agilent Co., Ltd., USA)를 사용하여 0.5초마다 기록되었고, 이는 CF 직물과 ENB 매트릭스 사이의 인터페이스 파단시 발생하였다.

[0146] 결과

[0147] 도 6은 제조예로부터 제조된 촉매가 코팅된 탄소섬유(catalyst coated to CF)와 비교예로부터 제조된 CF/ENB 복합재(Catalyst mixed in ENB)에 대한 계면전단강도(Interfacial shear strength)를 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 6의 그래프 하단 사진은 미세액적(microdroplet) 인발 시험의 결과이다.

[0148] 도 7은 제조예로부터 제조된 촉매가 코팅된 탄소섬유(catalyst coated to CF)와 비교예로부터 제조된 CF/ENB(Catalyst mixed in ENB)를 준비하고, 이를 ENB 미세액적(microdroplet)으로부터 빼내었을 때, 미세액적(microdroplet)을 FE-SEM으로 측정하여 나타낸 사진이다.

[0149] 도 6에 나타난 바와 같이, Ru 촉매로 코팅된 탄소섬유(제조예)는 인발시험 동안 미세액적(microdroplet)이 매우 안정적으로 존재하는 것을 확인하였다. 그러나 비교예 1의 탄소섬유는 일반 과정에서 미세액적이 파손되는 것을 확인하였다.

[0150] 또한, 촉매로 코팅된 탄소섬유(제조예)(catalyst coated to CF)와 비교예로부터 제조된 CF/ENB 복합재(Catalyst mixed in ENB)의 계면전단강도(IFSS)를 살펴보면, 촉매로 코팅된 탄소섬유(제조예)는 내장길이 352 μm , 계면전단강도는 약 21 MPa였다. 비교예의 CF/ENB 복합재는 내장길이 444 μm , 계면전단강도는 약 17 MPa인 것으로 확인되었다. 이를 통해 본 발명의 촉매로 코팅된 탄소섬유에 ENB 단량체를 접촉시킬 경우, 비교예보다 계면전단강도가 1.3배 더 우수한 것을 확인하였다.

[0151] 도 7에 나타난 바와 같이, 비교예의 경우 인발(pull out) 후 마이크로 드랍넷에서 분리된 드랍넷의 길이가 긴 것으로 관찰되었다. 이는 탄소섬유와 ENB 매트릭스 사이의 결합되지 않은 영역(debonded region)이 크게 형성되었기 때문이다.

[0152] 촉매를 탄소섬유에 직접 코팅한 제조예의 경우, 미세액적에서 분리된 액적의 길이가 비교예보다 상대적으로 작았으며, 탄소섬유와 미세액적 사이의 계면 탈착힘(interfacial debonding forces)이 적었다. 즉 탄소섬유의 표면에 촉매를 직접 코팅하면, 탄소섬유 표면에서 ENB가 중합되어 안정적이고 균일한 중간상을 형성하는 것을 알 수 있다.

[0153] 촉매로 코팅된 탄소섬유(제조예)(catalyst coated to CF)와 매트릭스 수지(ENB) 및 아무처리도 하지 않은 탄소섬유(CF)에 대한 표면 에너지를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0154]

Types	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^+	γ_s^-	γ^d	γ^p	γ_a
ENB	24.9	19.6	5.2	17.8	0.4	10.1	8.6	-
CF (비교예)	19.5	17.9	1.6	11.7	0.1	11.2	8.9	43.7
catalyst coated to CF (제조예)	34.9	32.8	2.1	11.2	0.1	24.2	8.9	57.5

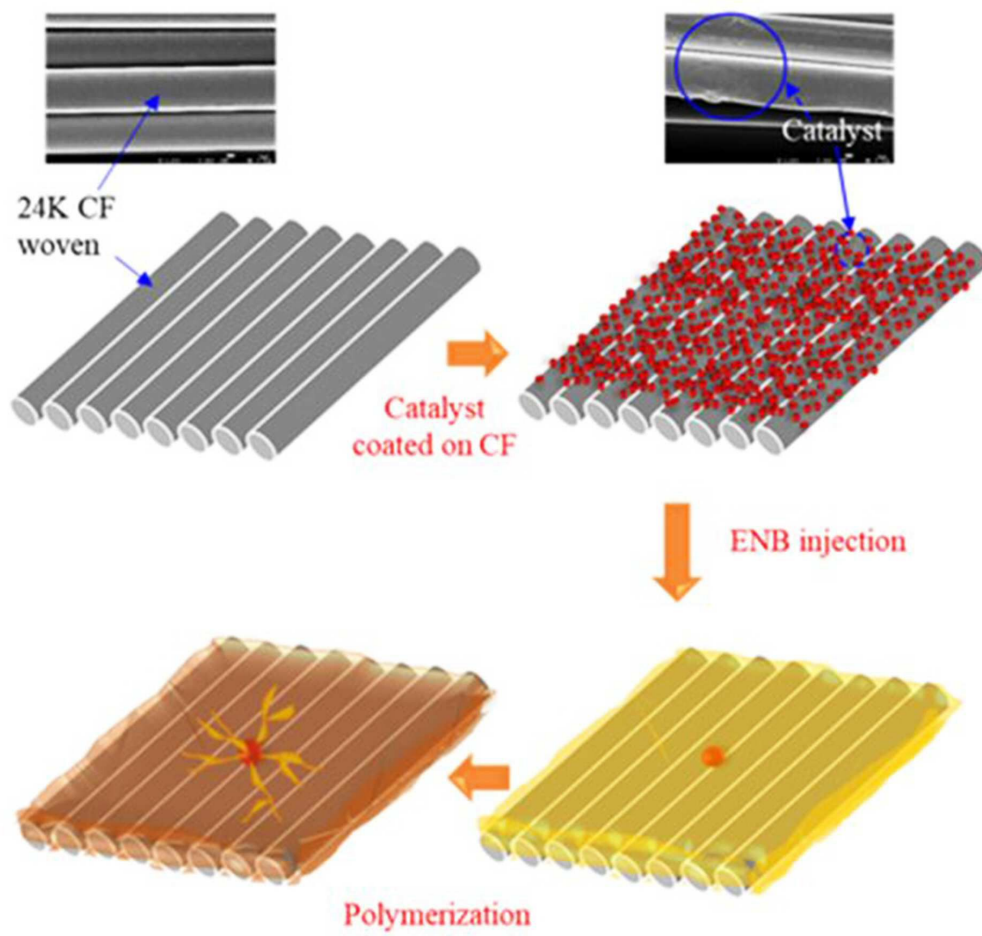
[0155] 표 1에 나타난 바와 같이, 제조예로부터 제조된 촉매가 코팅된 탄소섬유 직물은 가장 우수한 γ^d 와 γ_a 를 가지는 것으로 확인되었다. 특히 γ^d 의 경우 제조예로부터 제조된 촉매가 코팅된 탄소섬유 직물이 일반 탄소섬유 직물보다 2배 이상으로, 이는 Van der Waals 인력과 Ru 촉매에 의해 증가된 CF 표면적으로 설명될 수 있다. 제조예로부터 제조된 촉매가 코팅된 탄소섬유 직물은, 탄소섬유 직물 표면에 ENB 단량체를 강하게 끌어당기므로, 매트릭스 수지가 균일하고 밀접하게 형성된다.

[0156] 따라서 촉매가 코팅된 탄소섬유를 사용할 경우, 탄소섬유 직물과 매트릭스의 계면 상호작용을 개선함으로써 매트릭스 수지의 분산도를 개선하고, 보이드 발생을 억제하며, IFSS, ILSS 등의 기계적 물성이 향상된 CF/ENB 복합재(실시예)를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

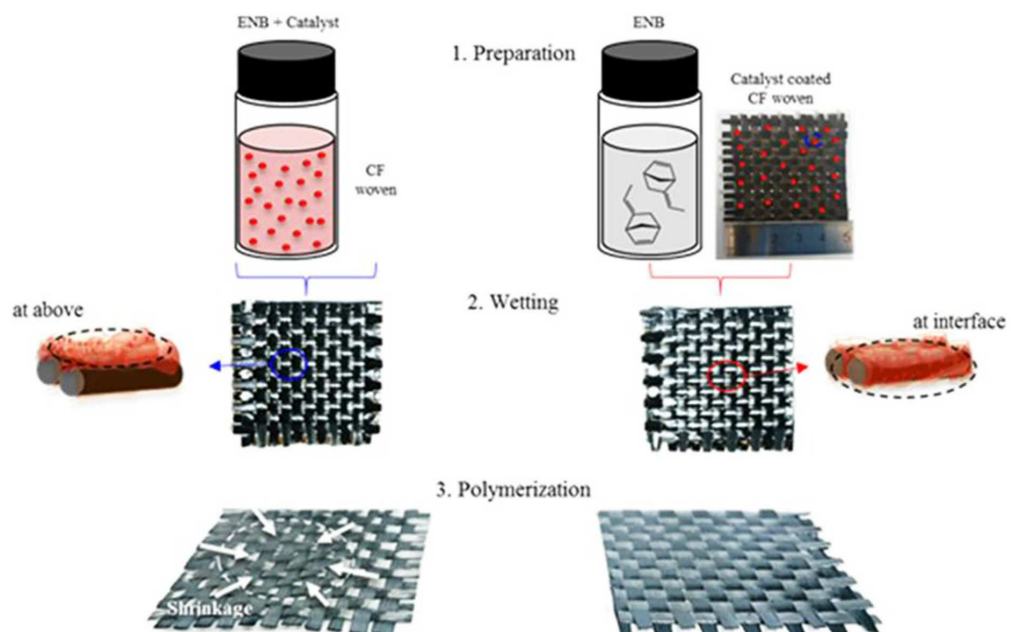
- [0157] 도 9는 실시예로부터 제조된 CF/ENB 복합재와 비교예로부터 제조된 CF/ENB에 대한 ILSS, IFSS, 박리강도(peel load) 및 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프로, 이에 따르면 실시예의 CF/ENB 복합재가 비교예의 CF/ENB 복합재보다 높은 인장강도, ILSS, IFSS 및 박리강도(peel load)를 갖는 것을 확인할 수 있다,
- [0158] Ru 촉매를 탄소섬유 직물에 직접 코팅한 후, ENB 단량체를 주입하여 제조된 것이 인장강도, ILSS 및 박리강도(peel load)를 개선할 수 있다는 것을 확인하였다. 실시예의 CF/ENB 복합재는 탄소섬유 직물 표면에서부터 중합이 시작되기 때문에, 높은 중합도를 가져 높은 강성을 초래한다는 것을 알 수 있다, 높은 중합도는 증가된 기계적 물성에 영향을 미친다.
- [0159] 도 10은 실시예로부터 제조된 CF/ENB 복합재(b)와 비교예로부터 제조된 CF/ENB 복합재(a)에 대한 박리강도(peel strength)를 측정하여 나타낸 그래프로, 이에 따르면 실시예로부터 제조된 CF/ENB 복합재의 T-peel 하중 변동(load variation)은 비교예로부터 제조된 CF/ENB 복합재보다 더 높은 박리강도를 확인할 수 있었다. 전기저항의 변화 결과를 바탕으로 탄소섬유에도 많은 계면 박리에 의한 하중 감지가 확인되었다..
- [0160] 실시예로부터 제조된 CF/ENB 복합재의 초기 박리강도는 25 N이었고, 비교예로부터 제조된 CF/ENB 복합재는 초기 박리강도가 15 N이었다. 전체적으로도 실시예의 복합재가 비교예의 복합재보다 박리강도가 평균적으로 10 N 더 높은 것으로 확인되었다.
- [0161] 비교예로부터 제조된 CF/ENB 복합재는 접착부분에서 파단에 의한 ER 변화가 매우 작는데, 이는 계면에서의 균열 전파(crack propagation, 찢어짐)에 대한 감지가 완벽하게 이루어지지 않았기 때문이다. 실시예로부터 제조된 CF/ENB 복합재는 ER 변화의 변동이, T-peel 하중(load)과 동일한 경향을 갖는 것으로 확인되었다. 이는 실시예로부터 제조된 CF/ENB 복합재는 탄소섬유 직물과 ENB 사이의 균일한 접착 계면을 가지고 있기 때문인 것으로 여겨진다.
- [0162] 상술한 내용을 종합하면, 실시예로부터 제조된 CF/ENB 복합재는 내부에서 발생하는 보이드 발생이 적으므로, 섬유와 섬유간의 계면이 더욱 안정적으로 성형되기 때문에, 종래 방법으로 제조된 비교예의 CF/ENB 복합재보다 인장강도 및 층간전단강도가 유의적으로 우수하다는 것을 확인하였다.
- [0163] 즉 실시예의 CF/ENB 복합재는 섬유 표면에 촉매가 코팅됨으로써 섬유 표면에서부터 고분자 중합이 이루어지기 때문에, 성형속도를 단축할 수 있다.
- [0164] **실험예 3. CF/ENB 복합재의 파단면 분석**
- [0165] 도 11은 실시예로부터 제조된 CF/ENB 복합재(b)와 비교예로부터 제조된 CF/ENB 복합재(a)의 박리실험에 의해 파손된 표면(fracture surface)을 FE-SEM로 촬영한 이미지이고, 도 12는 실시예로부터 제조된 CF/ENB 복합재(b)와 비교예로부터 제조된 CF/ENB 복합재(a)의 인장응력(tensile load)에 의해 파손된 단면(fracture surface)을 FE-SEM로 촬영한 이미지이다.
- [0166] 도 11 및 도 12에 나타난 바와 같이, 비교예의 CF/ENB 복합재는 두꺼운 매트릭스 층이 형성되어 있고, 복합재의 계면 상태가 고르지 않아, 박리실험과 인장응력에 의해 쉽게 분리 및 파손되는 것을 확인하였다.
- [0167] 반면 실시예의 CF/ENB 복합재는 CF와 매트릭스 수지 사이에 균일하고 밀접한 관계를 형성하고 있기 때문에, 균일한 매트릭스 층이 형성되고, 복합재의 계면상태가 일정하고 밀접하고 균일하여, 더 강한 접착력과 안정적인 계면을 가지고 있는 것을 확인하였다.
- [0168] 또한, 실시예의 복합재는 상대적으로 더 강한 인장응력에 의해 계면이 파단되므로 일정한 파단단면을 갖는 것으로 확인되었다.
- [0169] 본 명세서에서는 본 발명자들이 수행한 다양한 실시예 가운데 몇 개의 예만을 들어 설명하는 것이나 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정하거나 제한되지 않고, 당업자에 의해 변형되어 다양하게 실시될 수 있음은 물론이다.

도면

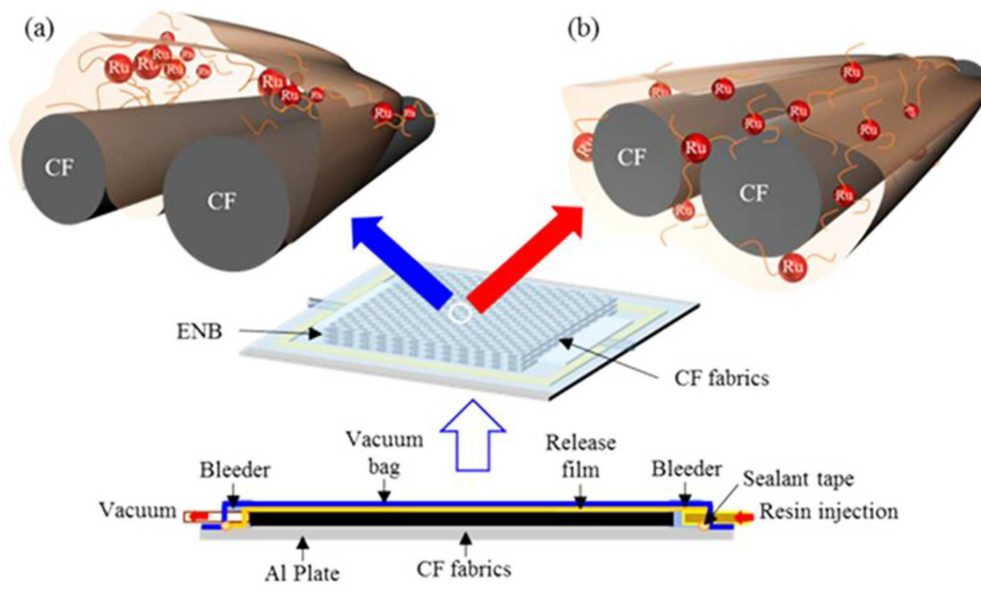
도면1



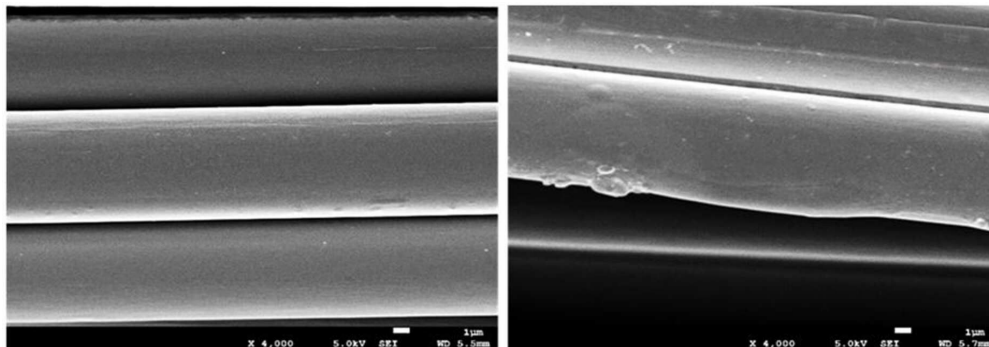
도면2



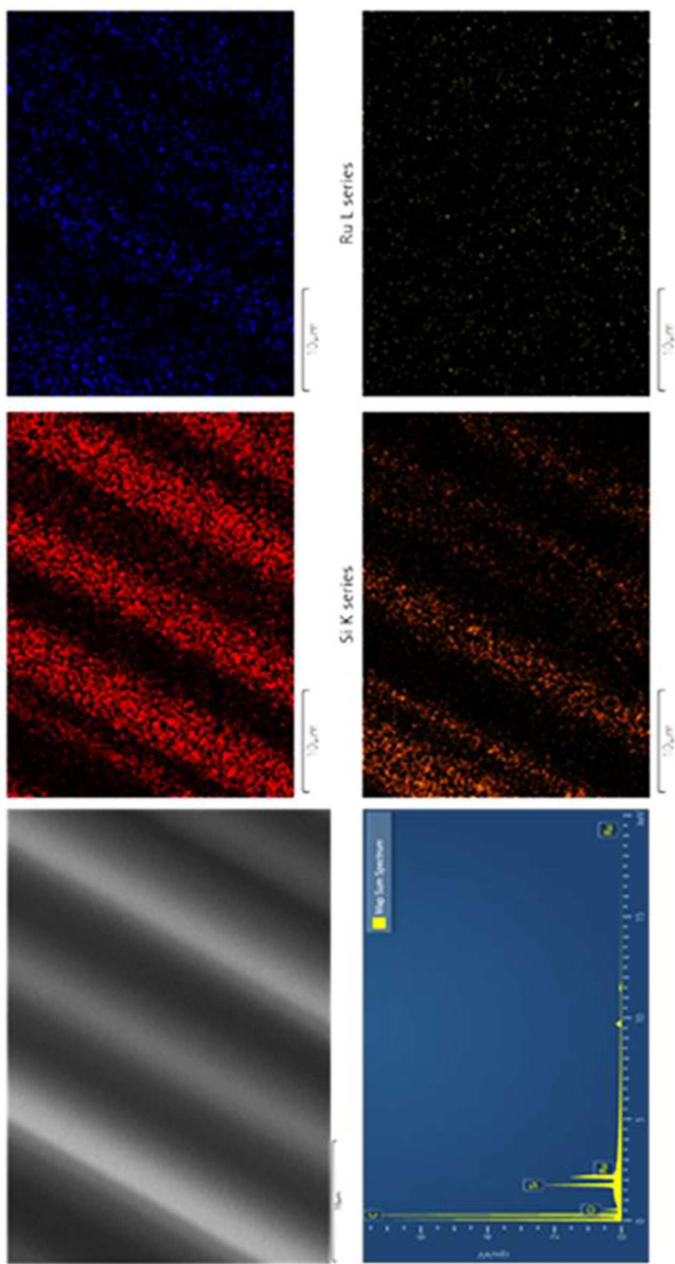
도면3



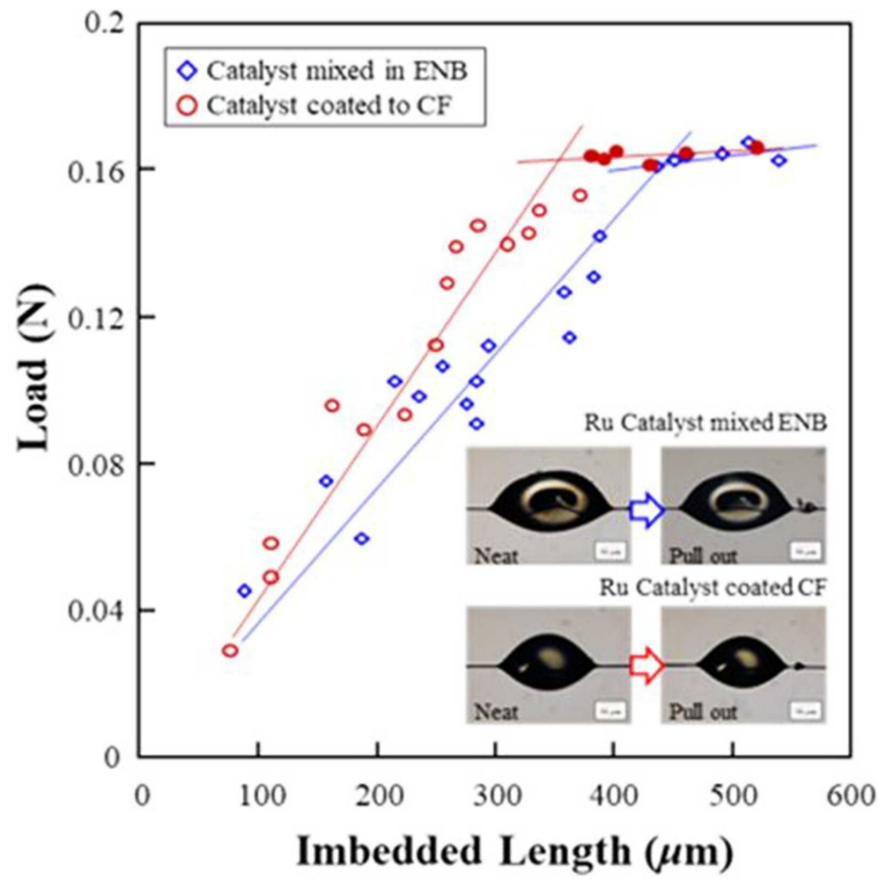
도면4



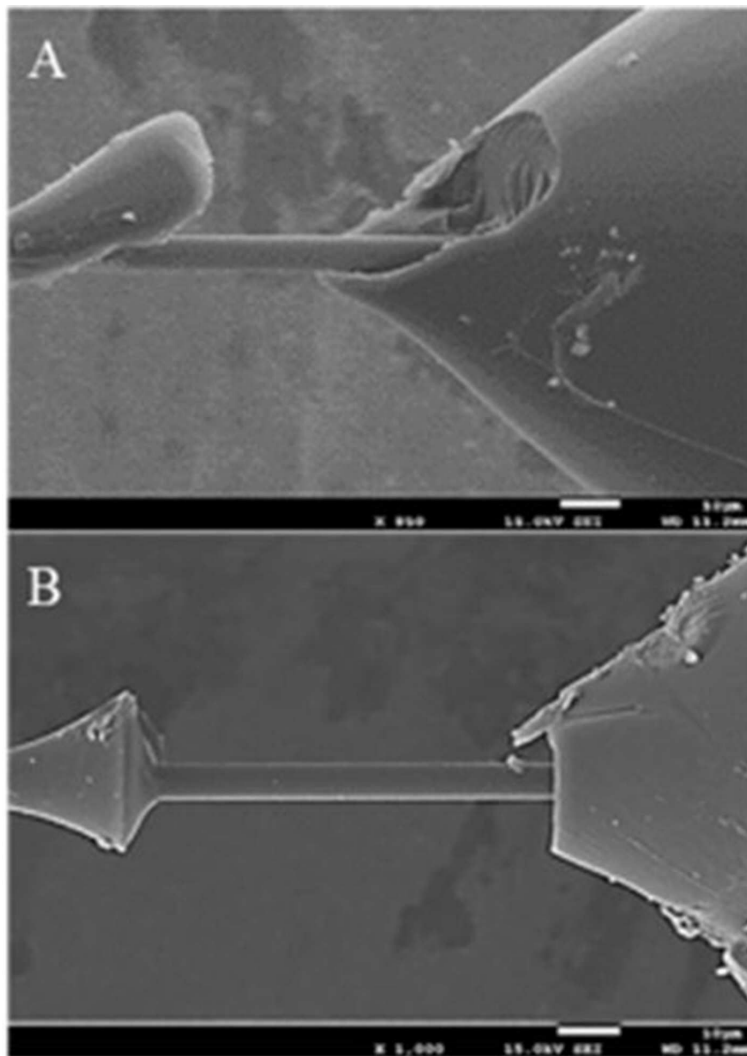
도면5



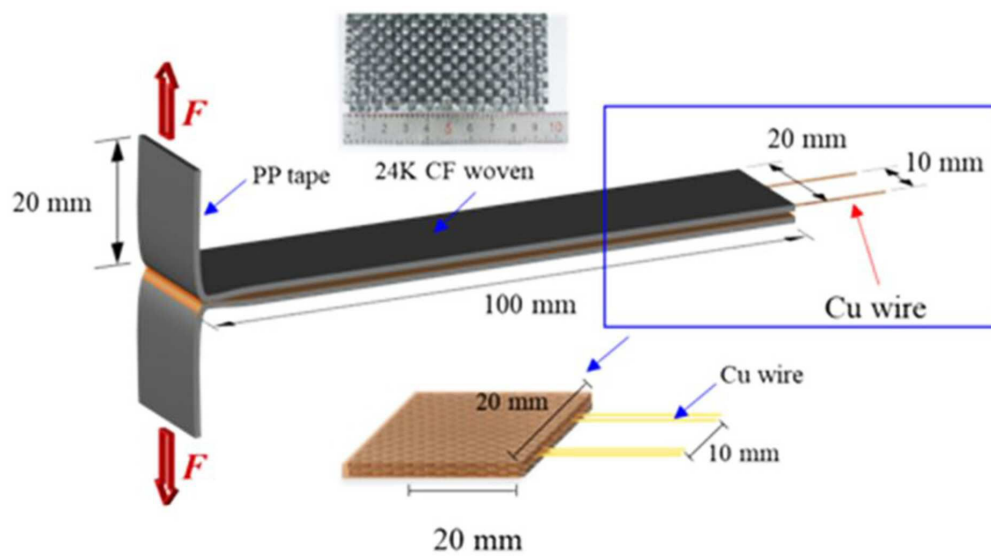
도면6



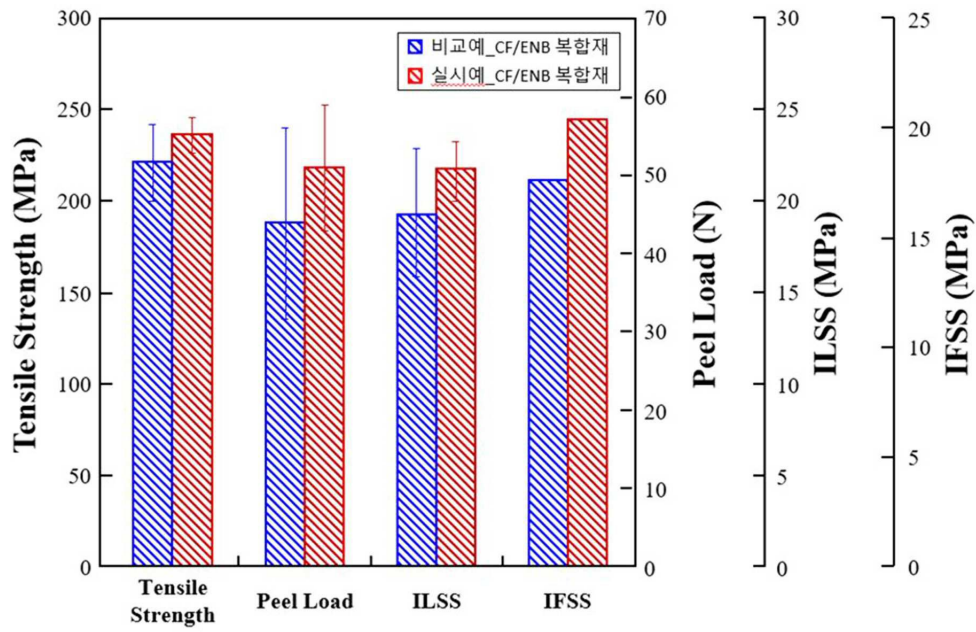
도면7



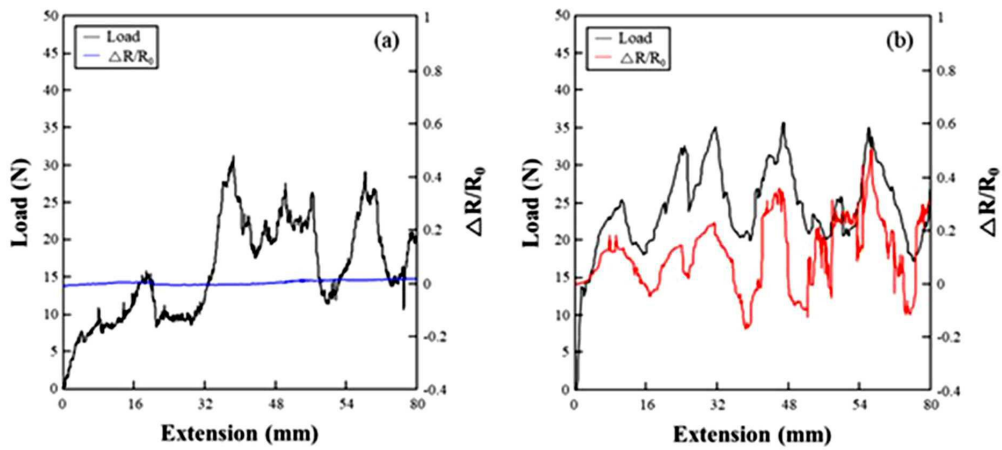
도면8



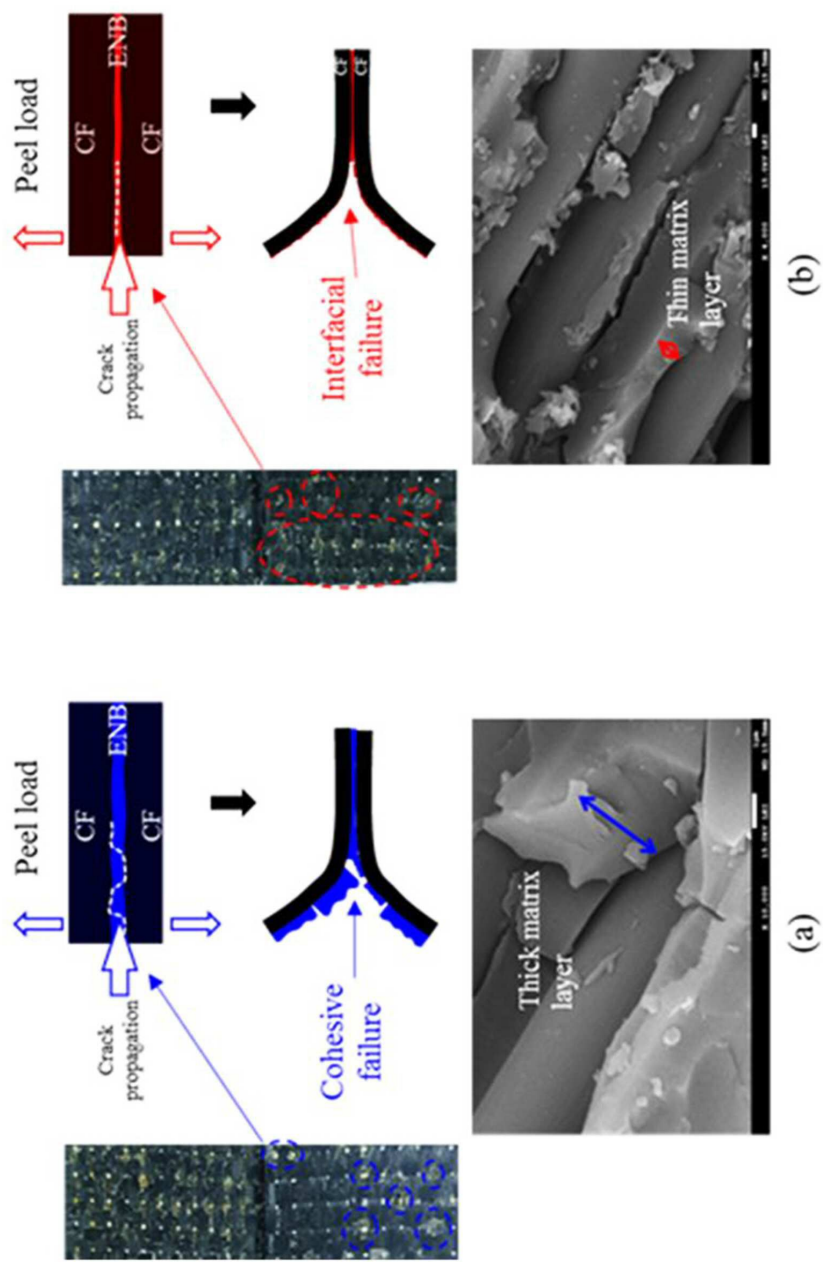
도면9



도면10



도면11



도면12

