



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월21일

(11) 등록번호 10-1951058

(24) 등록일자 2019년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 27/04 (2006.01) B23B 5/04 (2006.01)
 B29B 11/16 (2006.01) B29C 43/20 (2006.01)
 B29C 70/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7026543

(22) 출원일자(국제) 2012년03월30일

심사청구일자 2017년03월24일

(85) 번역문제출일자 2013년10월08일

(65) 공개번호 10-2014-0009460

(43) 공개일자 2014년01월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2012/031672

(87) 국제공개번호 WO 2012/135754

국제공개일자 2012년10월04일

(30) 우선권주장

61/469,529 2011년03월30일 미국(US)

61/586,232 2012년01월13일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2008231395 A*

KR100554969 B1*

JP09254318 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

도레이 카부시키가이샤

일본국 도오교오도 쥬우오오구 니혼바시 무로마찌
2조메 1-1

(72) 발명자

아라이, 노부유끼

일본 7913193 에히메케 이요군 마사키초 오자초
이 1515반지 도레이 카부시키가이샤 에히메고죠
내

휴즈, 조나단, 씨.

미국 98092 워싱톤주 오번 에스이 110쓰 플레이스
30429

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 박보현

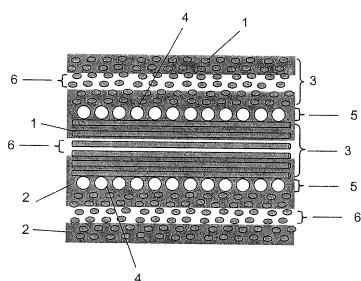
전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 이지혜

(54) 발명의 명칭 프리프레그, 섬유 강화 복합 재료 및 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법

(57) 요약

일 실시 형태는, 제1층 및 제2층을 포함하는 구조를 갖는 프리프레그이며, 강화 섬유를 포함하는 성분(A), 열경화성 수지를 포함하는 성분(B) 및 열가소성 수지의 입자 또는 섬유를 포함하는 성분(C)를 포함하고, 성분(C)가 제1층 내에서 실질적으로 국소적으로 분포되어 있고, 부분 함침 프리프레그인, 프리프레그에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1

부호의 설명

- 1 : 강화 섬유
- 2 : 열경화성 수지
- 3 : 강화 섬유층(중내)
- 4 : 열가소성 수지 입자
- 5 : 중간 형성층(중간)
- 6 : 미합침층

(72) 발명자

새터화이트, 제프리, 에이.

미국 98375 워싱тон주 푸알럽 이. 컨트리 할로우 드
라이브 9507

아라이, 아즈히또

일본 7913193 에히메肯 이요군 마사키초 오자초초
이 1515반지 도레이 카부시키가이샤 에히메고조 내

하로, 알프레드, 피.

미국 98387 워싱톤주 스파나웨이 이. 퍼스트 애비
뉴 20710

요시오까, 겐이찌

미국 98374 워싱تون주 푸알럽 샵엘엘201 이 원핸드
레드세븐티세컨드 스트리트 12507

명세서

청구범위

청구항 1

제1층 및 제2층을 포함하는 구조를 갖는 프리프레그이며, 강화 섬유를 포함하는 성분(A), 열경화성 수지를 포함하는 성분(B) 및 열가소성 수지의 입자 또는 섬유를 포함하는 성분(C)을 포함하고,

열경화성 수지가 테트라글리시딜 아민형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 글리시딜 아닐린형 에폭시 수지, 아미노페놀형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지 및 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종류의 에폭시 수지이며,

상기 테트라글리시딜 아민형 에폭시 수지의 에폭시드 당량(EEW)이 100 내지 115의 범위이고,

상기 아미노페놀형 에폭시 수지의 EEW가 90 내지 104의 범위이며,

상기 비스페놀 A형 에폭시 수지의 EEW가 170 내지 180의 범위이고,

상기 비스페놀 F형 에폭시 수지의 EEW가 150 내지 165의 범위이며,

성분(C)가 제1층 내에서 국소적으로 분포하고 있고, 부분 함침 프리프레그이며, 프리프레그 중에서의 열경화성 수지 조성물의 함침률이 10% 내지 90%이고, 진공도 3kPa, 120°C에서 열경화성 수지 조성물이 겔화될 때까지 프리프레그로부터 유출되는 열경화성 수지 조성물의 양이 프리프레그의 중량에 대하여 4.0 내지 7.0%이며, 겔타임이 100분 이상인, 프리프레그.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분(B) 및 (C)를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 중량 분율이 32 내지 45%인, 프리프레그.

청구항 3

제1항에 있어서, 입경 분포를 레이저 회절 산란법에 의해 측정하여 전체 부피를 100%로 해서 누적 곡선을 구했을 때의 누적 곡선 90%의 성분(C)의 입경이 5 내지 20 μm 인, 프리프레그.

청구항 4

제3항에 있어서, 입경 분포를 레이저 회절 산란법에 의해 측정하여 전체 부피를 100%로 해서 누적 곡선을 구했을 때의 누적 곡선 90%의 성분(C)의 입경이 5 내지 15 μm 인, 프리프레그.

청구항 5

제1항에 있어서, 입경 분포를 레이저 회절 산란법에 의해 측정했을 때의 성분(C)의 CV값이 45% 이하인, 프리프레그.

청구항 6

제2항에 있어서, 프리프레그의 한쪽면만이, 성분(B) 및 (C)를 포함하는 열경화성 수지 조성물에 의해 피복되어 있는, 프리프레그.

청구항 7

제1항에 있어서, 프리프레그를 진공도 3kPa로 25°C의 온도로부터 60 내지 160°C의 온도까지 승온 속도 1.5°C/분으로 승온시켜서 60 내지 160°C의 온도로 유지했을 때의 프리프레그의 두께의 변화가, 120분 후에 9% 이상인, 프리프레그.

청구항 8

프리프레그가 열경화되는, 제1항에 기재된 프리프레그를 포함하는 섬유 강화 복합 재료.

청구항 9

제1항에 기재된 프리프레그를 적층하는 것 및 진공 펌프와 오븐을 사용하여 프리프레그를 성형하는 것을 포함하는, 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 기재된 프리프레그를 적층하는 것 및 프리프레그를 성형하는 것을 포함하는 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법이며, 성형이, 20 내지 50°C의 온도, 11kPa 이하의 진공도에서 탈기되는 것 및 진공도를 11kPa 이하로 유지한 상태로 온도를 경화 온도까지 승온함으로써 경화시키는 것을 포함하는, 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 경화법이, 진공도 3kPa에서 열경화성 수지 조성물이 젤화될 때까지 프리프레그로부터 유출되는 열경화성 수지 조성물의 양이 프리프레그의 중량에 대하여 4.0 내지 7.0%인 것, 및 100분 이상의 젤타임을 달성하는, 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 성형 시, 프리프레그를 60 내지 160°C의 온도로 유지하고, 그 후 열경화성 수지의 경화도가 20% 이상에 도달한 후, 최종 경화 온도까지 단계 경화법을 행하는, 방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 성형 시, 프리프레그를 60 내지 160°C의 온도로 유지하고, 그 후 프리프레그의 두께의 변화가 9% 이상으로 된 후, 최종 경화 온도까지 단계 경화법을 행하는, 방법

청구항 14

제9항에 있어서, 성형 시, 프리프레그를 60 내지 160°C의 온도로 유지하고, 그 후 프리프레그의 두께의 변화가 9% 이상에 도달하고, 또한 열경화성 수지의 경화도가 20% 이상에 도달한 후, 최종 경화 온도까지 단계 경화법을 행하는, 방법.

청구항 15

제9항에 있어서, 성형 시, 프리프레그를 경화시키면서 열경화성 수지의 경화도가 20% 이상에 달한 후에 탈기 상태를 개방시키는, 방법.

청구항 16

제9항에 있어서, 성형 시, 프리프레그의 경화 전후의 두께의 변화가 9% 이상에 달한 후에 탈기 상태를 개방시키는, 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 성분(B) 열경화성 수지의 50°C에서의 점도가 100 내지 2000Pa · s이며, 최저 점도가 0.1 내지 15Pa · s인, 프리프레그.

청구항 18

제1항에 있어서, 제1층이 프리프레그의 표면 부근에서부터 표면에서 20%의 깊이까지 있는, 프리프레그.

청구항 19

제1항에 있어서, 제1층이 층간 형성층을 포함하고, 제2층이 강화 섬유를 포함하는 강화 섬유층을 포함하는, 프리프레그.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

발명의 설명

기술 분야

[관련 출원]

[0001] 본 출원은, 2011년 3월 30일 출원의 미국 특허 가출원 제61/469,529호 및 2012년 1월 13일 출원의 미국 특허 가출원 제61/586,232호의 이익을 주장하고, 이들 출원은 모두 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 도입된다.

[기술분야]

[0004] 본 발명은 고도의 우수한 가공성과 우수한 내충격성의 양쪽을 제공할 수 있고, 또한 오토클레이브를 사용하지 않고 진공 펌프와 오븐만으로 성형할 수 있는 프리프레그에 관한 것이며, 또한, 이 프리프레그를 사용한 섬유 강화 복합 재료 및 이 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법에도 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 섬유 강화 복합 재료는, 경량이면서 강도나 강성 등의 역학적 특성이 우수하기 때문에, 항공기 부재, 우주선 부재, 자동차 부재, 철도 차량 부재, 선박 부재, 스포츠 용품 및 랩탑용 하우징 등의 컴퓨터 부재로서 널리 사용되고 있고, 그 수요는 해마다 높아지고 있다. 이들 분야 중, 항공기 부재 및 우주선 부재는 특히 우수한 역학적 특성 및 내열성이 필요해지기 때문에, 강화 섬유로서 탄소 섬유가 가장 자주 사용되고 있다. 여기서, 우주선 부재로서는, 인공 위성, 로켓, 스페이스 셔틀 등에 사용되는 부재를 들 수 있다.

[0006] 또한, 열경화성 수지 중, 내열성, 탄성을 및 내약품성이 우수할 뿐만 아니라 경화 수축이 매우 적은 에폭시 수지와 폴리아민의 조합이, 매트릭스 수지로서 가장 자주 사용되고 있다. 이들 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법으로서 주류인 것은 오토클레이브 등을 사용하는 열 압착 성형이지만, 성형 비용이 높고, 성형 설비가 대형이며, 또한 설비가 원인으로 성형 크기에 제한이 있다는 문제가 있다(예를 들어, 특허문현 1을 참조).

[0007] 상기한 문제를 고려하여, 최근 들어, 강화 섬유에 매트릭스 수지를 부분적으로 함침시킨 부분 함침 프리프레그를 사용하면, 프리프레그 내부의 강화 섬유의 미함침부가 공기의 유로가 되고, 적층 시에 감금되는 공기나 프리프레그로부터의 휘발성 성분이 프리프레그 밖으로 방출됨으로써, 오토클레이브 등의 가압 설비를 사용하지 않고 진공 펌프와 오븐만을 사용한 탈오토클레이브 성형에 의해 저보이드의 섬유 강화 복합 재료를 제조할 수 있다는 보고가 있다(예를 들어, 특허문현 2를 참조). 그러나, 상기 과제는 이 기술에서 즉시 해결할 수 있지만, 낙하 충격에 대한 내성이라고 표현되는 내충격성에는 문제는 남는데, 이것은 섬유 강화 복합 재료로서 근본적인 문제이다. 따라서, 나일론 등의 열가소성 수지를 포함하는 입자를 분산시킨 수지층을 표면 영역 상에 갖는 프리프레그를 사용하여 강인한 섬유 강화 복합 재료를 제공하는 기술을 사용할 필요가 있다(특허문현 3을 참조). 한

편, 열가소성 수지를 포함하는 입자를 열경화성 수지에 첨가하면, 프리프레그 중에서의 매트릭스 수지의 흐름이 극단적으로 저하되어 버린다. 그러나, 오토클레이브를 사용한다는 고압 성형에 있어서는, 매트릭스 수지 흐름 및 프리프레그의 일체화 과정을 이용하여, 적층 시에 감금된 공기나 프리프레그로부터의 휘발성 성분이 프리프레그 밖으로 방출된다. 즉, 경화 시에 압밀 과정이 완료되기 때문에, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료는, 특별히 큰 문제도 없이 저보이드를 달성한다. 그러나, 진공 펌프와 오븐만을 사용하는 탈오토클레이브 성형 등의 저압 성형에서는, 일반적으로 상기한 부분 함침 프리프레그를 사용하지만, 내충격성을 높이기 위해서 프리프레그의 표면 영역에 열가소성 수지를 포함하는 입자를 분산시킨 수지층을 갖는 부분 함침 프리프레그에서는, 프리프레그 중에서의 극단적으로 낮은 매트릭스 수지 유량이나 대량의 미함침 섬유 때문에 경화 시에 압밀 과정이 완료되지 않는다. 따라서, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료에 발생하는 대량의 보이드와 같은 큰 문제에 직면했을 때, 탈오토클레이브 성형에서는, 내충격성도 우수한 섬유 강화 복합 재료는 지금까지는 얻어지지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008]

(특허문헌 0001) JP 2004-050574 A

(특허문헌 0002) US No. 6,391,436B

(특허문헌 0003) JP 10-231372 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009]

상기 과제를 즉시 해결하기 위해서, 열경화성 수지를 포함하는 섬유 강화 복합 재료 중에 보이드가 발생하는 메커니즘을 예의 연구한 결과, 본 발명자들은, 프리프레그에 열경화성 수지 조성물을 일정한 중량 분율까지 부분 함침시키면, 프리프레그는, 탈오토클레이브 성형에 적합한 우수한 내충격성과 매트릭스 수지 흐름 특성을 모두 고레벨로 제공할 수 있는 것을 발견하였다. 또한 본 발명자들은, 이 프리프레그를 사용한 섬유 강화 복합 재료 및 그의 제조 방법을 동시에 발견하였다.

과제의 해결 수단

[0010]

일 실시 형태는, 제1층 및 제2층을 포함하는 구조를 갖는 프리프레그이며, 강화 섬유를 포함하는 성분(A), 열경화성 수지를 포함하는 성분(B) 및 열가소성 수지의 입자 또는 섬유를 포함하는 성분(C)를 포함하고, 성분(C)가 제1층 내에서 실질적으로 국소적으로 분포되어 있고, 부분 함침 프리프레그인, 프리프레그에 관한 것이다.

[0011]

또한, 본 발명의 프리프레그를 열 경화시킴으로써 제작되는 섬유 강화 복합 재료도 포함된다.

[0012]

또한, 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법은, 프리프레그를 적층하고, 약 20 내지 약 50°C의 온도, 약 11kPa 이하의 진공도로 틸기를 행하고, 진공도를 약 11kPa 이하로 유지한 상태로 온도를 경화 온도까지 승온함으로써 성형을 행하는 방법이다.

도면의 간단한 설명

[0013]

도 1은, 일 실시 형태에 있어서의 프리프레그의 단면도의 일례를 도시한다.

도 2는, 일 실시 형태에 있어서의 프리프레그의 압밀 과정의 모식도를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014]

일 실시 형태는, 제1층 및 제2층을 포함하는 구조를 갖는 프리프레그이며, 강화 섬유를 포함하는 성분(A), 열경화성 수지를 포함하는 성분(B) 및 열가소성 수지의 입자 또는 섬유를 포함하는 성분(C)를 포함하고, 성분(C)가 제1층 내에서 실질적으로 국소적으로 분포되어 있고, 부분 함침 프리프레그인, 프리프레그에 관한 것이다.

[0015]

본 명세서 중에 있어서, 프리프레그란 강화 섬유에 매트릭스 수지를 함침시킨 성형용 중간 기재를 가리키고, 또한 본 발명에 있어서는, (B) 열경화성 수지와 (C) 열가소성 수지의 입자 또는 섬유를 함유하는 열경화성 수지

조성물을 매트릭스 수지로서 사용한다. 이 프리프레그에 대해서는, 열경화성 수지는 미경화 상태에 있고, 프리프레그를 적층하여 경화시킴으로써 섬유 강화 복합 재료를 얻을 수 있다. 당연한 일이지만, 섬유 강화 복합 재료는 단층의 프리프레그를 경화시킴으로써 얻을 수 있다. 복수의 프리프레그층을 적층하여 경화시킴으로써 제작한 섬유 강화 복합 재료에서는, 프리프레그의 표면부가 섬유 강화 복합 재료의 층간 형성층으로 되고, 프리프레그의 내부가 섬유 강화 복합 재료의 강화 섬유층으로 된다.

[0016] 본 발명에 사용하는 (A) 강화 섬유는, 유리 섬유, 케블라 섬유, 탄소 섬유, 그라파이트 섬유 또는 봉소 섬유 등이어도 된다. 이 중, 비강도 및 비탄성률의 관점에서는, 탄소 섬유가 바람직하다. 강화 섬유의 형상이나 배향으로서는, 1방향으로 정렬시킨 장섬유, 2방향 직물, 다축 직물, 부직포 재료, 매트, 편물, 꼬끈 등을 들 수 있다. 용도나 사용 영역에 의해 이들을 자유롭게 선택할 수 있다.

[0017] 본 발명에서 사용하는 (B) 열경화성 수지는 특별히 제한되지 않고, 수지가 열에 의해 가교 반응을 일으켜 적어도 부분적인 삼차원 가교 구조를 형성하는 것이면 된다. 이들 열경화성 수지로서는, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐에스테르 수지, 에폭시 수지, 벤조 옥사진 수지, 폐놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지 및 폴리이미드 수지 등을 들 수 있다. 이들 수지의 변형 및 2종류 이상의 블렌드의 수지를 사용할 수도 있다. 또한, 이들 열경화성 수지는 열에 의해 자기 경화하는 수지이어도 되고, 경화제나 경화 촉진제 등과 블렌드해도 된다.

[0018] 이들 열경화성 수지 중, 내열성, 역학적 특성 및 탄소 섬유에의 접착성의 밸런스가 우수하기 때문에, 에폭시 수지가 바람직하게 사용된다. 특히, 아민, 폐놀 및 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물을 전구체로 하는 에폭시 수지가 바람직하게 사용된다. 구체적으로는, 아민을 전구체로 하는, 아미노페놀형 에폭시 수지, 글리시딜 아닐린형 에폭시 수지 및 테트라글리시딜 아민형 에폭시 수지가 바람직하게 사용된다. 글리시딜 아민형 에폭시 수지로서는, 테트라글리시딜 디아미노디페닐, 트리글리시딜-p-아미노페놀 및 트리글리시딜 아미노크레오솔 등의 변형을 들 수 있다. 고순도 테트라글리시딜 아민형 에폭시 수지인 평균 에폭시드 당량(EEW)이 100 내지 115의 범위인 테트라글리시딜 아민형 에폭시 수지 및 고순도 아미노페놀형 에폭시 수지인 평균 EEW가 90 내지 104의 범위인 아미노페놀형 에폭시 수지가, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료에 보이드를 발생시킬 우려가 있는 휘발성 성분을 억제하기 때문에 바람직하게 사용된다. 테트라글리시딜 디아미노디페닐메탄은 내열성이 우수하고, 항공기의 구조 부재의 복합 재료용 수지로서 바람직하게 사용된다.

[0019] 또한, 전구체로서 폐놀을 사용하는 글리시딜 에테르형 에폭시 수지도, 열경화성 수지로서 바람직하게 사용된다. 이들 에폭시 수지로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 폐놀노볼락형 에폭시 수지, 크레오솔노볼락형 에폭시 수지 및 레조르시놀형 에폭시 수지를 들 수 있다. 고순도 비스페놀 A형 에폭시 수지인 평균 EEW가 170 내지 180의 범위인 비스페놀 A형 에폭시 수지 및 고순도 비스페놀 F형 에폭시 수지인 평균 EEW가 150 내지 165의 범위인 비스페놀 F형 에폭시 수지가, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료에 보이드를 발생시킬 우려가 있는 휘발성 성분을 억제하기 때문에 바람직하게 사용된다.

[0020] 액상의 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 레조르시놀형 에폭시 수지는, 점도가 낮기 때문에 다른 에폭시 수지와 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0021] 또한, 실온(약 25°C)에서 고체의 비스페놀 A형 에폭시 수지는, 실온(약 25°C)에서 액체의 비스페놀 A형 에폭시 수지와 비교하면 경화 수지 중의 가교 밀도가 낮은 구조로 되기 때문에, 경화 수지의 내열성은 보다 낮아지지만 인성은 보다 높아지고, 그 때문에 글리시딜 아민형 에폭시 수지, 액체의 비스페놀 A형 에폭시 수지나 비스페놀 F형 에폭시 수지를 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0022] 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지는, 흡수성이 낮고 내열성이 높은 경화 수지로 된다. 또한, 비페닐형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 폐놀 아르알킬형 에폭시 수지 및 폐닐 불소형 에폭시 수지도 흡수성이 낮은 경화 수지로 되기 때문에, 바람직하게 사용할 수 있다.

[0023] 우레탄 변성 에폭시 수지 및 이소시아네이트 변성 에폭시 수지는, 파괴 인성과 신도가 높은 경화 수지로 되기 때문에, 바람직하게 사용할 수 있다.

[0024] 이들 에폭시 수지는, 단독으로 사용해도 되고 적절히 블렌드하여 사용해도 된다. 2관능, 3관능 또는 그 이상의 에폭시 수지를 수지에 첨가하면, 계가 프리프레그로서의 작업성이나 가공성 및 섬유 강화 복합체로서의 습윤 조건 하에서의 내열성의 양쪽을 제공할 수 있기 때문에 바람직하다. 특히, 글리시딜 아민형과 글리시딜 에테르형 에폭시의 조합은, 가공성, 내열성 및 내수성을 달성할 수 있다. 또한, 적어도 1종류의 실온에서 액체의 에폭시 수지와 적어도 1종류의 실온에서 고체의 에폭시 수지를 블렌드하는 것은, 프리프레그에 적합한 접착성과 드레이프성의 양쪽을 부여하는 데 유효하다.

- [0025] 폐놀노볼락형 에폭시 수지 및 크레오솔노볼락형 에폭시 수지는, 내열성이 높고 흡수성이 낮기 때문에, 내열 내수성이 높은 경화 수지로 된다. 이들 폐놀노볼락형 에폭시 수지 및 크레오솔노볼락형 에폭시 수지를 사용함으로써, 내열 내수성을 높이면서 프리프레그의 점착성 및 드레이프성을 조절할 수 있다.
- [0026] 에폭시 수지의 경화제는, 에폭시기와 반응할 수 있는 활성기를 갖는 어떠한 화합물이어도 된다. 아미노기, 산 무수물기 또는 아지드기를 갖는 화합물이 경화제로서 적합하다. 경화제의 보다 구체적인 예로서는, 디시안디아미드, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰의 각종 이성체, 아미노 벤조산 에스테르류, 각종 산 무수물, 폐놀노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, 폴리페놀 화합물, 이미다졸 유도체, 지방족 아민, 테트라메틸구아닌, 티오 요소 부가 아민, 메틸헥사히드로프탈산 무수물, 다른 카르복실산 무수물, 카르복실산 히드라지드, 카르복실산 아미드, 폴리 머캅탄, 3불화 붕소 에틸아민 착체 및 다른 루이스산 착체 등을 들 수 있다. 이들 경화제는, 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다.
- [0027] 경화제로서 방향족 디아민을 사용함으로써, 내열성이 양호한 경화 수지를 얻을 수 있다. 특히, 디아미노디페닐술폰의 각종 이성체는, 내열성이 양호한 경화 수지가 얻어지기 때문에 가장 적합하다. 방향족 디아민의 경화제의 첨가량은, 화학양론적으로 당량인 것이 바람직하지만, 경우에 따라서는, 약 0.7 내지 0.9의 당량비를 사용함으로써 고탄성율의 경화 수지를 얻을 수 있다.
- [0028] 또한, 이미다졸 또는 디시안디아미드와 요소 화합물(예를 들어, 3-페놀-1,1-디메틸 요소, 3-(3-클로로페닐)-1,1-디메틸 요소, 3-(3,4-디클로로 페닐)-1,1-디메틸 요소, 2,4-톨루엔 비스디메틸 요소, 2,6-톨루엔 비스디메틸 요소)의 조합을 경화제로서 사용함으로써, 비교적 저온에서 경화하면서도 높은 내열성 및 내수성을 달성할 수 있다. 산 무수물로 경화시키면 아민 화합물 경화에 비하여 비교적 흡수성이 낮은 경화 수지가 얻어진다. 또한, 이들 경화제 중 1개를 형성할 가능성을 갖는 물질, 예를 들어 마이크로 캡슐화 물질을 사용함으로써, 프리프레그의 보존 안정성을 높일 수 있고, 특히, 점착성 및 드레이프성이 실온 방치해도 변화되기 어려워진다.
- [0029] 또한, 이들 에폭시 수지와 경화제 또는 그들을 부분적으로 예비 반응시킨 생성물을 조성물에 첨가할 수도 있다. 경우에 따라서는, 이 방법은 점도 조절이나 보존 안정성 향상에 유효하다.
- [0030] 열가소성 수지를 상기 (B) 열경화성 수지에 블렌드하고 용해시키는 것이 바람직하다. 이러한 열가소성 수지는, 통상은 탄소-탄소 결합, 아미드 결합, 이미드 결합, 에스테르 결합, 에테르 결합, 카르보네이트 결합, 우레탄 결합, 티오에테르 결합, 술폰 결합 및 카르보닐 결합에서 선택되는 결합을 갖는 열가소성 수지인 것이 바람직하지만, 부분적으로 가교 구조를 갖고 있어도 상관없다. 또한, 열가소성 수지는 결정성을 갖고 있어도 되고 갖고 있지 않아도 된다. 특히, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리아세탈, 폴리페닐렌옥시드, 폴리페닐렌술피드, 폴리아릴레이트, 폴리에스테르, 폴리아미드아미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 페닐트리메틸 인단 구조를 갖는 폴리이미드, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리 아라미드, 폴리에테르 니트릴 및 폴리 벤즈이미다졸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종류의 수지를 열경화성 수지에 블렌드하고 용해시키는 것이 바람직하다.
- [0031] 이들 열가소성 수지는, 시판되고 있는 중합체이어도 되고, 시판되고 있는 중합체보다 분자량이 낮은 소위 올리고머이어도 된다. 올리고머로서는, 열경화성 수지와 반응할 수 있는 관능기를 말단 또는 분자쇄 중에 갖는 올리고머가 바람직하다.
- [0032] 열경화성 수지와 열가소성 수지의 블렌드를 사용하는 경우, 이들 한쪽만을 사용한 경우보다도 결과는 양호한 것으로 된다. 열경화성 수지의 무름을 열가소성 수지의 인성으로 커버할 수 있고, 또한 열가소성 수지의 성형의 곤란함을 열경화성 수지로 커버할 수 있기 때문에, 균형 잡힌 주제(主劑; base resin)로 할 수 있다. 열경화성 수지와 열가소성 수지의 비(중량부)는, 밸런스의 점에서 100:2 내지 100:50의 범위가 바람직하고, 100:5 내지 100:35의 범위가 보다 바람직하다.
- [0033] 본 발명에 있어서는, (C) 열가소성 수지의 입자 또는 섬유가 필수 성분이기 때문에, 우수한 내충격성을 실현할 수 있다. 본 발명에서 사용하는 (C) 열가소성 수지의 입자 또는 섬유의 소재는, 열경화성 수지에 블렌드하고 용해시키는 열가소성 수지로서 앞서 예시한 각종 열가소성 수지와 마찬가지이어도 된다. 그 중에서도, 우수한 인성 때문에 내충격성을 크게 향상시키는 점에서, 폴리아미드가 가장 바람직하다. 폴리아미드 중에서도, 나일론12, 나일론11 및 나일론6/12 공중합체는, (B) 열경화성 수지와의 접착 강도가 특히 양호하다. 따라서, 낙추 충격 시의 섬유 강화 복합 재료의 충간 박리 강도가 높아지고, 또한 내충격성의 향상 효과가 높아지기 때문에, 바람직하다.
- [0034] (C)로서 열가소성 수지의 입자를 사용하는 경우, 열가소성 수지 입자의 형상은, 구상, 비구상, 다공질, 침상,

위스커상, 플레이크상 중 어느쪽이어도 좋지만, 이하의 이유에 의해 높은 내충격성을 나타내는 섬유 강화 복합 재료가 얹어지기 때문에 구상의 형상이 바람직하다. 열경화성 수지의 흐름 특성이 저하하지 않기 때문에 강화 섬유에의 함침성이 우수한 것으로 된다. 섬유 강화 복합 재료에의 낙추 충격 시의 국소적인 충격(또는 국소적인 충격)에 의해 발생하는 충간 박리가 더 저감되기 때문에, 충격 후의 섬유 강화 복합 재료에 응력이 가해진 경우에 있어서, 응력의 집중에 의한 파괴의 기점으로 되는 국소적인 충격에 의해 발생하는 충간 박리를 일으킨 취약 영역이 보다 작아진다.

[0035] (C)로서 열가소성 수지 섬유를 사용하는 경우, 열가소성 수지 섬유의 형상은, 단섬유이어도 장섬유이어도 된다. 단섬유의 경우, JP 02-69566 A에 개시되는 바와 같이 섬유를 입자와 동일하게 사용하는 방법 또는 매트로 가공하는 방법이 가능하다. 장섬유의 경우, JP 04-292634 A에 개시되는 바와 같이 장섬유를 프리프레그의 표면에 평행하게 배열시키는 방법 또는 WO 94016003A에 개시되는 바와 같이 섬유를 랜덤하게 배열시키는 방법을 사용할 수 있다. 또한, 섬유를 가공하고, JP 02-32843 A에 개시되는 바와 같은 직물 또는 WO 94016003A에 개시되는 바와 같은 부직포 재료 또는 편물 등의 시트형 기재로서 사용할 수도 있다. 또한, 단섬유 첨, 촘드 스트랜드, 밀드 파이버 및 단섬유를 실로 뽑은 후, 평행 또는 랜덤하게 배열시켜서 직물이나 편물로 하는 방법도 사용할 수 있다.

[0036] 본 발명의 프리프레그에 있어서, (C) 열가소성 수지의 입자 또는 섬유는, 프리프레그의 표면부에 국소적으로 설치되어 있다. 즉, 그 단면을 관찰했을 때 입자 또는 섬유(C)가 국재하는 것을 명확하게 확인할 수 있는, 상기 (C)가 풍부한 층(이하, 충간 형성층이라고 하는 경우도 있음)은, 프리프레그의 표면 부분에 형성되어야만 한다. 이에 의해, 프리프레그를 적층하여 매트릭스 수지를 경화시켜서 섬유 강화 복합 재료를 형성한 경우에, 강화 섬유층의 상기 (C)가 강화 섬유층 사이에 국재한 충간이 형성된다. 이에 의해, 강화 섬유 충간의 인성이 높여지게 되고, 얹어지는 섬유 강화 복합 재료에 의해 고도의 내충격성이 발현되게 된다.

[0037] 한편, 상기 (C)가 풍부한 충간 형성층은, (B) 열경화성 수지의 중량 분율이 매우 낮아지기 때문에, 수지 흐름이 상기 (B)하고만 비교하면 상당히 적어지고, 그로 인해 특히 탈오토클레이브 성형을 사용했을 때의 압밀 과정에서 큰 문제가 된다.

[0038] 본 발명의 프리프레그에 있어서의, (B) 열경화성 수지와 (C) 열가소성 수지의 입자 또는 섬유를 함유하는 열경화성 수지 조성물의 중량 분율은 33 내지 42%이며, 35 내지 40%가 바람직하다. 열경화성 수지 조성물의 중량 분율이 너무 낮으면, 프리프레그 중에서의 매트릭스 수지의 흐름이 매우 불충분해져, 프리프레그를 경화시킬 때 미함침 강화 섬유에 매트릭스 수지를 함침시킬 수 없고, 그 때문에 프리프레그의 압밀 과정이 도중에 끝나버려, 얹어지는 섬유 강화 복합 재료 중에 다수의 보이드가 발생하게 된다. 열경화성 수지 조성물의 비율이 너무 높으면, 비강도 및 비탄성률이 우수하다는, 섬유 강화 복합 재료의 이점이 얹어지지 않는다.

[0039] 본 발명의 프리프레그는 부분 함침 프리프레그이며, (A) 강화 섬유의 일부가 미함침이며, 나머지의 강화 섬유는 (B) 열경화성 수지와 (C) 열가소성 수지의 입자 또는 섬유를 함유하는 열경화성 수지 조성물에 함침되어 있다. 프리프레그 중에서의 열경화성 수지 조성물의 함침률은, 10 내지 90%가 바람직하고, 20 내지 70%가 보다 바람직하고, 20 내지 50%가 더욱 바람직하다. 함침률이 너무 낮으면, 강화 섬유와 열경화성 수지 조성물 사이에서 박리가 발생하고, 프리프레그의 점착성이 너무 강해지기 때문에, 프리프레그의 경화 시에 작업성이 떨어져버려 미함침 강화 섬유에 매트릭스 수지를 함침시키는 데 보다 많은 시간이 필요해지고, 그 때문에 프리프레그의 압밀에 보다 많은 시간이 필요해져 얹어지는 섬유 강화 복합 재료 중에 다수의 보이드가 발생할 가능성이 있다. 함침률이 너무 높으면, 미함침층 중의 공기의 유로가 불충분해져 얹어지는 섬유 강화 복합 재료 중에 다수의 보이드가 발생할 우려가 있고, 또한 충간 형성층 중의 매트릭스 수지의 흐름이 매우 적어지기 때문에, 적층 시에 감금된 공기가 프리프레그의 경화 시에 프리프레그로부터 빠져 나올 수 없게 되고, 프리프레그의 압밀 과정이 도중에 끝나버려, 얹어지는 섬유 강화 복합 재료 중에 다수의 보이드가 발생할 우려가 있다. 여기서, 프리프레그 중에서의 열경화성 수지 조성물의 함침률은, 수지 흐름이 발생하지 않는 저온에서 프리프레그를 서서히 경화시키고, 경화 후의 단면을 현미경으로 관찰하고, 전체 강화 섬유의 총 단면적에 대한, 열경화성 수지 조성물을 함침시킨 강화 섬유의 단면적의 비율을 구함으로써 산출할 수 있다.

[0040] 도 1은, 본 발명이 전형적인 프리프레그의 단면도의 일례를 나타내고 있다. 도 1을 사용하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0041] 도 1에 도시하는 본 발명의 프리프레그는, 강화 섬유(1)와 열경화성 수지(2)를 함유하는 2개의 강화 섬유층(3) 사이에, 열경화성 수지(2)와 열가소성 수지 입자(4)를 함유하는 충간 형성층(5)을 갖는다. 강화 섬유 층간의 인성은, 충간 형성층(5)을 형성함으로써 높아진다. 또한, 본 발명의 프리프레그는, 강화 섬유(1)에 열경화성

수지(2)를 함침시키지 않고 있는 미함침층(6)을 갖는다. 미함침층(6)은, 탈오토클레이브 성형 시에 공기의 유로가 되고, 예폭시 수지로부터의 휘발성 성분 및 적층 과정 중에 감금된 공기를 패널의 외측으로 방출한다. 미함침층(6)은, 연속된 강화 섬유층이어도 되고, 열경화성 수지를 여기저기 함침시킨 불연속인 강화 섬유층이어도 된다. 또한, 종래의 완전히 함침시킨 프리프레그에서는, 충간 형성층(5)에 포함되는 열경화성 수지(1)의 중량 분율이 낮기 때문에, 충간 형성층(5)에 있어서의 매트릭스 수지의 흐름이 매우 적어진다. 한편, 본 발명의 프리프레그에서는, 함침률을 높은 레벨로 제어함으로써 충간 형성층(5) 중의 열경화성 수지의 중량 분율이 최적화되고, 적층 시에 감금된 공기와 프리프레그로부터의 휘발성 성분이 매트릭스 수지의 흐름에 의해 프리프레그 밖으로 방출됨과 동시에, 프리프레그 중에서의 미함침층(6)에의 수지 흐름이 확보되고, 그 결과, 매트릭스 수지를 미함침층(6)에 신속히 함침할 수 있다.

[0042] 이어서, 본 발명의 프리프레그의 압밀 과정을 도 2에 의해 설명한다. 본 발명의 프리프레그는 미함침층(6)을 갖는다. 이 프리프레그에서는, 경화 시에 열경화성 수지(2)가 미함침층(6)에 함침된다. 동시에, 프리프레그의 상부와 하부가 견고하게 일체화되면서 프리프레그의 밀도가 증가해 간다. 본 발명에 있어서는, 이 일련의 과정을 압밀 과정이라고 정의한다. 얻어지는 섬유 강화 복합 재료에 있어서 저보이드를 달성하기 위해서는, 프리프레그를 경화시키는 동안에 이 압밀 과정을 완료시켜야만 한다. 또한, 압밀 과정의 하나의 공정으로서, 압밀 과정 동안에, 적층 시에 감금된 공기와 프리프레그로부터의 휘발성 성분을 프리프레그 밖으로 방출해야만 한다. 본 발명의 프리프레그에서는, 수지의 함침을 높은 레벨로 제어함으로써 충간 형성층(5) 중의 열경화성 수지의 중량 분율이 최적화되고, 예를 들어 탈오토클레이브 성형을 사용한다는 저압 조건에 있어서도, 프리프레그의 경화 시의 매트릭스 수지의 흐름, 특히 충간 형성층(5) 중의 매트릭스 수지의 흐름이 최대로 된다.

[0043] 또한, 적층 시에 감금된 공기와 프리프레그로부터의 휘발성 성분이 매트릭스 수지의 흐름에 의해 프리프레그 밖으로 방출됨과 동시에, 프리프레그 내부의 미함침층(6)에 매트릭스 수지를 신속히 함침시킬 수 있어, 프리프레그의 압밀 과정을 완료시킬 수 있다. 또한, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료는, 저보이드와 높은 내충격성을 동시에 가질 수 있다. 본 발명에서는, 탈오토클레이브 성형을 위해서 충간 형성층(5) 중의 열가소성 입자(4)의 입경을 최적화함으로써, 본 발명의 프리프레그를 경화시킬 때에 충간 형성층(5)의 두께가 최적화된다. 따라서, 이때 사용하는 열경화성 수지의 중량 분율을 최적화할 수 있고, 충분한 양의 열경화성 수지(2)가 강화 섬유층(3)에 유입될 수 있다. 또한 열경화성 수지(2)는, 프리프레그 중의 미함침층(6)에 신속히 함침될 수 있다. 그 결과, 압밀 과정이 완료하고, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료에 있어서 저보이드를 실현할 수 있다. 또한, 충간 형성층(5) 중의 열가소성 수지 입자(4)의 CV값을 최적화할 수 있고, 그것에 의해, 탈오토클레이브 성형을 위해서 충간 형성층 중에서 사용하는 열경화성 수지의 중량 분율을 최적화할 수 있다. 그 결과, 프리프레그 경화 시의 매트릭스 수지의 흐름, 특히 충간 형성층(5) 중의 매트릭스 수지의 흐름이 최대가 된다. 또한, 적층 시에 감금된 공기와 프리프레그로부터의 휘발성 성분이 매트릭스 수지의 흐름에 의해 프리프레그 밖으로 방출되고, 그것과 동시에, 프리프레그 내부의 미함침층에의 수지의 유입이 확보되어, 매트릭스 수지를 신속히 함침시킬 수 있고, 프리프레그의 압밀 과정을 완료시킬 수 있다. 특히, 프리프레그의 함침을 제어하면서 CV값의 최적화 및/ 또는 열가소성 수지 입자(4)의 입경의 최적화를 조합하면, 프리프레그 중에서의 매트릭스 수지의 흐름을 최대화 할 수 있기 때문에, 특히 바람직하다.

[0044] 도 1의 충간 형성층(5)은, 프리프레그 중 적어도 한쪽의 측면에서부터 프리프레그의 깊이 100%에 대하여 20%의 깊이까지의 범위에 존재하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10%의 깊이까지이다. 또한, 섬유 강화 복합 재료를 제조할 때의 간편성을 높이는 관점에서, 상기 충간 형성층은, 프리프레그의 정면과 이면의 양쪽에 존재하는 것이 바람직하다.

[0045] 바람직하게는, (C) 열가소성 수지의 입자 또는 섬유의 전체 중량의 90 내지 100%가 충간 형성층 중에 국소적으로 존재하고, 보다 바람직하게는, 95 내지 100중량%가 충간 형성층 중에 국소적으로 존재한다.

[0046] 프리프레그에 대한 충간 형성층의 두께 및 충간 형성층에 포함되는 상기 성분(C)의 존재 비율은, 이하의 방법으로 평가할 수 있다.

[0047] 프리프레그 및 충간 형성층의 두께를 구하기 위해서, 적층된 복수의 프리프레그를 2매의 평활한 폴리 사불화 에틸렌 수지판의 표면 사이에 확실히 고정하고, 프리프레그를 젤화시키고, 그리고 경화시키기 위해서 7일간에 걸쳐 경화 온도까지 서서히 승온시킴으로써, 판상의 경화 프리프레그 재료를 제작하였다.

[0048] 경화 프리프레그의 연마 단면의 현미경 사진을 촬영하였다. 이 현미경 사진을 사용하여 충간 형성층의 두께를 측정하였다. 구체적으로는, 현미경 사진으로부터 임의로 선택한 적어도 10곳에 대하여 강화 섬유층(3) 사이의 충간 형성층(5)을 측정하고, 평균값을 충간 형성층의 두께로 하였다.

[0049]

(C)의 존재 비율은, 프리프레그의 전체 영역 중의 (C)의 부피 퍼센트로 나눈, 층간 형성층에 포함되는 (C)의 부피%이며, 여기서 층간 형성층은, 프리프레그의 표면으로부터 프리프레그의 총 두께의 20%와 동일한 깊이까지의 두께에 포함되는 영역이라고 정의된다. 그 존재 비율을 구하기 위해서, 단층의 프리프레그를 2매의 평활한 폴리 사불화 에틸렌판의 표면 사이에 확실히 고정하고, 프리프레그를 경화시키고, 그리고 경화시키기 위해서 7일간에 걸쳐 경화 온도까지 서서히 승온시킴으로써, 판상의 경화 프리프레그 재료를 제작하였다. 표면으로부터의 깊이가 경화 프리프레그의 두께의 20%가 되는 위치에, 각 표면과 평행한 선을 2개 그린다. 이어서, 층간 형성층 중에 존재하는 (C)의 총 면적과 프리프레그의 총 두께에 걸쳐서 존재하는 (C)의 총 면적을 구한다. (C)의 면적은, 어느 쪽의 경우도, ImageJ 등의 특정한 소프트웨어에 의해 단면 현미경 사진으로부터 (C)의 입자 또는 섬유 부분을 잘라내고, 프리프레그의 단면을 포함하고 있는 현미경 사진의 영역 중의 총 화소수로부터 화소의 비율을 산출함으로써 구한다. 수지 중에 분산된 입자의 현미경 사진의 촬영 후에 판정이 곤란한 경우에는, 입자를 염색하는 방법을 사용해도 된다.

[0050]

또한, 본 발명에 있어서는, (C) 열가소성 수지의 입자 또는 섬유의 중량은, 프리프레그에 대하여 20중량% 이하의 범위가 바람직하다. 상기 성분(C)의 중량이 프리프레그의 20중량%를 초과하면, (B) 열경화성 수지와의 블렌드가 곤란해져, 프리프레그의 점착성이나 드레이프성이 저하될 우려가 있다. 즉, 열경화성 수지의 특성을 유지한 상태로 내충격성을 얻기 위해서는, 상기 성분(C)의 중량은 프리프레그의 20중량% 이하가 바람직하고, 15중량% 이하가 보다 바람직하다. 프리프레그의 취급성을 한층 더 우수한 것으로 하기 위해서는, 상기 성분(C)의 중량은 10중량% 이하가 보다 바람직하다. 높은 내충격성을 실현하기 위해서는, 상기 성분(C)의 중량은 1중량% 이상이 바람직하고, 2중량% 이상이 보다 바람직하다.

[0051]

본 발명의 (B) 열경화성 수지의 50°C에서의 점도는, 프리프레그의 취급성을 확보하고, 또한 예를 들어 탈오토클레이브 성형 중이라는 저압 조건 하에서 프리프레그 중에서의 매트릭스 수지의 흐름을 최대화하기 위해서는, 100 내지 2000Pa · s가 바람직하고, 200 내지 1200Pa · s가 보다 바람직하고, 300 내지 800Pa · s가 특히 바람직하다. 50°C에서의 점도가 너무 낮으면, 프리프레그의 제작에 필요한 수지 필름을 제조할 수 없어, 프리프레그의 취급성이 떨어져버리고, 프리프레그를 적층할 때에 점도가 너무 높아지기 때문에 작업성에 문제가 발생할 수 있다. 또한, 탈기 시, 적층 시에 감금된 공기가 방출되지 않고, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료에 다수의 보이드가 형성될 우려가 있다. 50°C에서의 점도가 너무 높으면, 프리프레그 중에서의 매트릭스 수지의 흐름이 적어지고, 프리프레그의 압밀 과정이 도중에서 종료되어버려, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료 중에 다수의 보이드가 발생할 우려가 있다. 또한, 프리프레그의 점착성이 낮아져서, 틀 내에서 프리프레그를 적층할 수 없다는 작업성의 문제가 발생해버리고, 또한 프리프레그의 제작에 필요한 수지 필름을 제조할 때에, 점도가 너무 높아지기 때문에 필름을 형성하는 데 과잉 온도가 필요하게 되어버려, 얻어지는 프리프레그의 보존 안정성이 상실될 우려가 있다.

[0052]

본 발명의 (B) 열경화성 수지의 최저 점도는, 0.1 내지 15Pa · s가 바람직하고, 0.3 내지 10Pa · s가 보다 바람직하고, 0.5 내지 6Pa · s가 특히 바람직하다. 최저 점도가 너무 낮으면, 매트릭스 수지의 흐름이 너무 많아지기 때문에, 프리프레그의 경화 시에 수지가 프리프레그로부터 유출되어버린다. 또한, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료에 있어서 원하는 수지 비율이 달성되지 않고, 프리프레그 중에서의 매트릭스 수지의 흐름이 불충분해지고, 프리프레그의 압밀 과정이 도중에서 종료되어버려, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료 중에 다수의 보이드가 발생해버릴 가능성이 있다. 최저 점도가 너무 높으면, 프리프레그 중에서의 매트릭스 수지의 흐름이 적어지고, 프리프레그의 압밀 과정이 도중에서 종료되어버려, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료 중에 다수의 보이드가 발생해버릴 가능성이 있다. 여기서, 50°C 및 최저 점도는, 이하의 방법에 의해 구한다. 즉, 동적 점탄성 측정 장치(ARES, 티 · 에이 · 인스트루먼트사 제조)에 의해, 패러렐 플레이트를 사용하여, 왜곡 100%, 주파수 0.5Hz, 플레이트 간격 1mm이고, 2°C/분의 속도로 50°C에서 70°C까지 단순 승온하면서 측정을 행한다.

[0053]

입경 분포를 레이저 회절 산란법에 의해 측정하고 전체 부피를 100%로 해서 누적 곡선을 구한 경우, 본 발명의 (C) 열가소성 수지의 입자의 누적 곡선 90%에서의 입경은, 5 내지 20μm가 바람직하고, 5 내지 15μm가 보다 바람직하고, 7 내지 15μm가 특히 바람직하다. 본 발명의 프리프레그에서는, (C) 열가소성 수지의 입경을 최적화하면, 본 발명의 프리프레그를 경화시킬 때의 층간 형성층(5)의 두께를 최적화할 수 있고, 그것에 의해 층간 형성층에 사용하는 열경화성 수지의 중량 분율을 최적화할 수 있다. 그 결과, 충분한 양의 열경화성 수지가 강화 섬유층에 유입될 수 있다. 또한, 열경화성 수지가 프리프레그 중의 미함침층에 신속히 함침할 수 있다. 그 결과, 압밀 과정이 완료되고, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료에 있어서 저보이드를 실현할 수 있다. 예를 들어, 상기 입경 10μm의 입자를 사용하면, 상기 20μm 입경을 사용한 경우에 비하여 본 발명의 프리프레그를 경화시켰을 때 층간이 보다 얇아지고, 그것에 의해, 보다 많은 양의 열경화성 수지가 프리프레그 내부의 미

함침층에 신속히 유입될 수 있다. 그 결과, 프리프레그의 압밀 과정이 완료되고, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료가 저보이드와 높은 내충격성을 실현할 수 있다. 입경이 너무 작으면, 입자가 강화 섬유 사이에 침투해버려 프리프레그 다층체의 충간 영역에 국제하지 않고, 따라서 입자의 강화 효과를 충분히 달성할 수 없어, 내충격성이 낮아질 우려가 있다. 입경이 너무 크면, 충간 형성층의 두께가 필요 이상으로 두꺼워져버리기 때문에, 프리프레그 중의 미함침층에 공급되는 열경화성 수지가 불충분해지고, 프리프레그 중에서의 매트릭스 수지의 흐름이 극단적으로 적어진다. 그로 인해, 프리프레그의 압밀 과정이 도중에서 종료되어버려, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료 중에 다수의 보이드가 발생할 우려가 있다.

[0054] 또한, 본 발명의 (C) 열가소성 수지의 입자는, 레이저 회절 산란법에 의해 입경 분포를 측정했을 때의 CV값이 45% 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 값은 40% 이하이고, 35% 이하의 값이 특히 바람직하다. 본 발명의 프리프레그에서는, (C) 열가소성 수지의 입자의 CV값을 최적화하면, 본 발명의 프리프레그를 경화시킬 때의 충간 형성층에 사용하는 열경화성 수지의 중량 분율을 최적화할 수 있다. 그 결과, 프리프레그의 경화 시의 매트릭스 수지의 흐름, 특히 충간 형성층 중의 매트릭스 수지의 흐름이 최대가 된다. 또한, 적층 시에 감금된 공기와 프리프레그로부터의 휘발성 성분이 매트릭스 수지의 흐름에 의해 프리프레그 밖으로 방출되고, 그것과 동시에, 프리프레그 내부의 미함침층에의 수지의 유입이 확보되어, 매트릭스 수지가 프리프레그의 섬유층에 신속히 함침할 수 있고, 프리프레그의 압밀 과정을 완료시킬 수 있다. 예를 들어, CV값 30%의 입자를 사용하면, CV값 45%의 입자를 사용한 경우와 비교하여, 본 발명의 프리프레그를 경화시켰을 때에 충간 형성층을 차지하는 열경화성 수지의 중량 분율이 높아진다. 또한 충간 형성층 중의 매트릭스 수지의 흐름이 많아진다. 게다가, 적층 시에 감금된 공기와 프리프레그로부터의 휘발성 성분이 매트릭스 수지의 흐름에 의해 프리프레그 밖으로 방출되고, 그것과 동시에, 프리프레그 내부의 미함침층에의 수지의 유입이 확보되어, 매트릭스 수지가 신속히 함침할 수 있다. 그 결과, 프리프레그의 압밀 과정을 완료시킬 수 있고, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료는 보다 적은 보이드와 보다 높은 내충격성을 실현할 수 있다. CV값이 너무 크면, 충간 형성층을 차지하는 열경화성 수지의 중량 분율이 낮아져, 매트릭스 수지의 흐름, 특히 충간 형성층 중의 매트릭스 수지의 흐름이 대폭 저하하고, 프리프레그로부터의 휘발성 성분뿐만 아니라 적층 시에 감금된 공기도 프리프레그 밖으로 방출되지 않아, 매트릭스 수지가 프리프레그 중의 미함침층 중에 함침할 수 없다. 또한, 프리프레그의 압밀 과정이 완료되기 전에 프리프레그가 경화되어버려, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료 중에 다수의 보이드가 발생할 우려가 있다.

[0055] (C) 열가소성 수지의 입자의 입경과 CV값을 동시에 최적화하면, 예를 들어 탈오토클레이브 성형을 사용한다는 저압 조건 하에서도 프리프레그 중에서의 매트릭스 수지의 흐름을 최적화할 수 있고, 또한 프리프레그 중의 미함침층에의 수지의 유입을 최적화할 수 있기 때문에, 매트릭스 수지가 신속히 함침할 수 있다.

[0056] 본 발명의 프리프레그에서는, 충간 형성층 중의 열경화성 수지의 중량 분율은, 함침률을 높은 레벨로 제어함으로써 최적화되지만, 상기 성분(C)의 입경 및/또는 CV값의 최적화와 조합함으로써, 예를 들어 탈오토클레이브 성형을 사용한다는 저압 조건 하에서도 프리프레그 중에서의 매트릭스 수지의 흐름을 최적화할 수 있다. 또한, 적층 시에 감금된 공기와 프리프레그로부터의 휘발성 성분이 매트릭스 수지의 흐름에 의해 프리프레그 밖으로 방출됨과 동시에, 프리프레그 중의 미함침층에의 수지 흐름이 확보되고, 그 때문에 매트릭스 수지가 프리프레그의 섬유층에 신속히 함침할 수 있다.

[0057] 본 명세서 중에 있어서, 입경이란, 입경 분포를 레이저 회절 산란법에 의해 측정했을 때의, 전체적을 100%로 했을 때의 누적 곡선 상의 각 부피%에서의 입경을 가리킨다. 본 발명에서 사용하는 입경 분포는, 가부시끼가 이샤 세이신 기업제 LMS-24를 사용하여 레이저 회절 산란법에 의해 측정한다. 입경은, 얻어진 입경 분포의 누적 곡선 상의 50 부피%(메디안 직경) 및 90 부피%의 위치에서 구한다. 또한, 본 발명에서 사용하는 CV값(입경 변동 계수)은 이하의 식에 의해 산출된다.

[0058] 입경 CV값(%)=(입경의 표준 편차/메디안 직경)×100

[0059] 본 발명의 프리프레그에서는, 120°C에서 진공도 3kPa를 가했을 때의 매트릭스 수지의 프리프레그로부터의 유출률은, 프리프레그의 중량에 대하여 4 내지 7%가 바람직하고, 5 내지 6.5%가 특히 바람직하다. 프리프레그 중에서의 매트릭스 수지의 흐름을 최적화하는 것은, 프리프레그의 압밀 과정을 완료시키는 데 유효하기 때문에, 매트릭스 수지의 프리프레그로부터의 유출률이 너무 작으면, 프리프레그 중에서의 매트릭스 수지의 흐름이 적어져, 경화 시의 프리프레그의 압밀 과정이 완료되지 않을 우려가 있다. 매트릭스 수지의 프리프레그에서의 유출이 너무 많으면, 프리프레그 중에서의 매트릭스 수지의 흐름이 적어지고, 프리프레그의 미함침 강화 섬유에의 함침이 가능하게 되지 않아, 경화 시의 프리프레그의 압밀 과정이 완료되지 않을 우려가 있다.

[0060] 또한, 본 발명의 프리프레그는, 젤타임이 100분 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 값은 110분 이상이며,

130분 이상의 값이 특히 바람직하다. 프리프레그의 경화 시에 압밀 과정이 도중에 종료해버리면, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료 중에 다수의 보이드가 발생하게 되기 때문에, 매트릭스 수지의 흐름을 최적화하기 위해서는, 충분한 시간 동안 매트릭스 수지를 유동시켜야만 한다. 젤타임이 너무 짧으면, 경화 시의 프리프레그의 압밀 과정이 도중에서 종료되어버려, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료 중에 다수의 보이드가 발생할 우려가 있다. 프리프레그 특성을 평가하기 위한 젤타임 및 매트릭스 수지의 흐름은, JIS K-7071 「탄소 섬유 및 에폭시 수지를 포함하는 프리프레그의 시험 방법」에 나타내는 방법과 일치하고 있었지만, 탈오토클레이브 성형에 적합시키기 위해서, 다공성 이형 필름(천공 FEP)과 유리 블리더 클로스는 생략하였다. 또한, 프레스를 사용하는 대신 정반과 가압판 사이에 다층체를 두고, 베깅 필름으로 둘러싼 후, 진공도 3kPa로 탈기를 행하였다. 이어서, 25°C에서부터 120°C까지 1.5°C/분의 속도로 승온하고, 120°C로 유지한 상태에서 평가를 행하였다.

[0061] 본 발명의 프리프레그를, 진공도 3kPa로 25°C의 온도로부터 60 내지 160°C의 온도까지 승온 속도 1.5°C/분으로 승온하고, 60 내지 160°C의 온도로 유지하는 경우, 프리프레그의 두께의 변화는, 승온 개시부터 120분 후에 9% 이상인 것이 바람직하다. 프리프레그의 두께의 변화가 승온 개시부터 20분 후에 9% 미만에서 멈춰버리면, 프리프레그의 압밀 과정이 도중에서 종료하여 얻어지는 섬유 강화 복합 재료에 다수의 보이드가 발생하는 경우가 있다. 본 발명의 프리프레그는, 리버스 롤러 코터나 나이프 코터 등을 사용하여 박리지 상에 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 도포하여 수지 필름을 형성하고, 계속해서, 이 열경화성 수지 조성물 필름을 적층, 가열, 압축하여 강화 섬유의 양면에 함침시킴으로써 제조할 수 있다. 또한, 한쪽면만이 매트릭스 수지로 완전히 피복된 프리프레그는, 열경화성 수지 조성물 필름을 강화 섬유의 한쪽면에만 적층한 후에 가열, 압축하여 함침시킴으로써 제조할 수 있다. 이 프리프레그는, 한쪽면은 매트릭스 수지가 함침되어 있지 않은 강화 섬유를 함유하기 때문에, 이 면이 공기의 유로가 되고, 그로 인해 얻어지는 섬유 강화 복합 재료의 보이드를 억제하는 효과가 있다. 여기서, 부분 함침 프리프레그는, 강화 섬유의 일부에 열경화성 수지 조성물이 함침되지 않도록, 예를 들어 온도, 압력 및 시간을 감소시키거나 하여 함침 시의 조건을 조절함으로써 제조할 수 있다. 또는, JP 14-249605 A에 나타내는 바와 같이, 부분 함침 프리프레그는, 박리지에 도포된 열경화성 수지 조성물이, 줄무늬 모양 등의, 박리지를 완전하게는 피복하고 있지 않은 형상인 필름을 사용하여 제조할 수도 있다.

[0062] 본 발명의 프리프레그에서는, 단위 면적당의 강화 섬유의 중량은, 100 내지 300g/m²이 바람직하다. 강화 섬유의 양이 적으면, 원하는 두께를 얻는 데 필요한 적층수를 증가시킬 필요가 있어 작업이 복잡해지는 경우가 있지만, 강화 섬유의 양이 너무 많으면, 프리프레그의 드레이프성이 떨어져버리 우려가 있다.

[0063] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료는, 상기 프리프레그를 적층하여 열 경화시킴으로써 제조할 수 있다. 당연한 일 이지만, 섬유 강화 복합 재료는, 단층 프리프레그를 경화시킴으로써 얻을 수도 있다. 가열은, 오븐, 오토클레이브 또는 프레스 등의 장치로 행한다. 저비용의 관점에서는, 오븐을 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 프리프레그를 오븐으로 가열하여 경화시킨 경우에는, 이하의 성형법을 사용한다. 단층의 프리프레그 또는 복수 플라이를 적층하여 형성시킨 적층물을 사용하고, 이 단층의 프리프레그 또는 적층물을, 내부의 진공도가 11kPa 이하인 봉지에 싸서 20 내지 50°C의 온도로 탈기하고, 진공도를 11kPa 이하로 유지한 상태로 온도를 경화 온도까지 승온한다. 진공도가 11kPa보다 높으면, 프리프레그 중에서의 매트릭스 수지의 흐름이 불충분해져, 프리프레그의 경화 시에 미함침 강화 섬유에 매트릭스 수지를 함침시킬 수 없기 때문에, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료 중에 다수의 보이드가 발생할 우려가 있다. 여기서, 탈기는, 진공도가 바람직하게는 0.1kPa 내지 11kPa, 보다 바람직하게는 0.1kPa 내지 7kPa인 조건에서 행하는 것이 바람직하다. 여기서, 경화 온도는, 120 내지 200°C가 바람직하고, 130 내지 180°C가 보다 바람직하다. 경화 온도가 너무 낮으면, 경화 시간이 길어져서 고비용으로 연결될 우려가 있지만, 경화 온도가 너무 높으면, 경화 온도로부터 실온으로 냉각하는 동안의 열수축을 무시할 수 없게 되어, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료의 역학적 특성이 떨어져버릴 가능성이 있다.

[0064] 실온으로부터 경화 온도까지 승온하는 경우, 경화 온도까지 일정한 속도로 승온해도 되고, 중간 정지 온도로 일정 시간 유지하고 그 후 경화 온도까지 승온해도 된다. 이와 같이, 중간 온도를 일정 시간 유지하고 그 후 경화 온도까지 승온하는 경화법을 단계 경화라고 칭하지만, 단계 경화 시에 일정 시간 유지하는 온도는, 60 내지 160°C가 바람직하고, 80 내지 150°C가 더욱 바람직하고, 90 내지 140°C가 특히 바람직하다. 이렇게 중간 온도를 일정 시간 유지하면, 매트릭스 수지의 충분한 흐름에 의해 프리프레그의 압밀이 확실하게 되고, 또한 필요 시간이 확보된다. 그 결과, 압밀 과정의 저해 요인인, 프리프레그로부터의 휘발성 성분 및 프리프레그의 적층 시에 감금된 공기를 효율적으로 제거할 수 있기 때문에, 본 발명에 있어서 특히 유용하다. 여기서, 일정 시간 유지하는 온도가 너무 낮으면, 프리프레그 중에서의 매트릭스 수지의 흐름이 너무 지나치게 적어져, 미함침 강화 섬유에 충분히 수지를 함침시킬 수 없고, 그 결과 압밀 과정이 도중에서 종료될 우려가 있다. 일정 시간 유지하는 온도가 너무 높으면, 매트릭스 수지로부터의 휘발성 성분이 대폭 증가하여, 압밀 과정을 저해할 우려가

있다.

[0065] 단계 경화에 있어서는, 열경화성 수지 조성물이 경화도 20% 이상에 달한 후에 최종 경화 온도까지 승온하는 방법 또는 프리프레그의 두께의 변화가 9% 이상에 달한 후에 최종 경화 온도까지 승온하는 방법이 바람직하게 사용된다. 이들 방법은, 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다. 이들 2개의 방법을 조합하여 사용하는 것은, 프리프레그에서 유래되는 휘발성 성분이 억제되고, 매트릭스 수지가 프리프레그 중의 미함침 강화 섬유에 충분히 함침되고, 프리프레그층이 견고하게 일체화되는 것을 의미한다. 즉, 프리프레그의 압밀 과정이 완료되어, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료로 저보이드 상태를 실현할 수 있기 때문에, 이 조합이 바람직하게 사용된다. 또한, 이들 2개의 방법을 조합하여 사용하는 경우, 프리프레그의 두께의 변화가 9% 이상에 달하고, 계속해서 열경화성 수지 조성물이 경화도 20% 이상에 달한 후에 최종 경화 온도까지 승온하는 방법을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 프리프레그의 두께의 변화가 9% 이상에 달하기 전에 열경화성 수지 조성물이 경화도 20% 이상에 달하면, 프리프레그의 두께의 변화가 9% 미만에서 멈춰버려, 프리프레그의 압밀 과정이 도중에서 종료될 우려가 있다.

[0066] 경화도가 20% 이상에 달한 후에 최종 경화 온도까지 승온하면, 승온 중에, 열경화성 수지 조성물에서 유래되는 수증기나 휘발성 성분이 새롭게 발생되기 어렵고, 설령 발생했다고 해도, 주위의 열경화성 수지 조성물이 충분히 경화되기 때문에, 수증기나 휘발성 성분이 큰 보이드로 되는 것을 방지할 수 있어, 바람직하다. 경화도가 너무 낮으면, 최종 경화 온도까지 승온하는 공정 중에, 열경화성 수지 조성물에서 유래되는 수증기나 휘발성 성분이 발생할 우려가 있다. 여기서, 열경화성 수지 조성물의 경화도는, 시차 주사 열량계(DSC, TI 인스트루먼트사 제조)를 사용하여, 수지를 제조한 직후의 열경화성 수지 조성물의 경화 발열량(H_0) 및 경화 수지 조성물의 잔여 발열량(H_1)을 측정하고, 다음 식에 의해 산출한다: DSC 경화도(%)=[$(H_0-H_1) \times 100/H_0$]

[0067] 프리프레그의 두께의 변화가 9% 이상에 달한 후에 최종 경화 온도까지 승온하면, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료로 저보이드 상태를 실현할 수 있는 레벨까지 프리프레그의 압밀 과정이 완료되기 때문에, 바람직하다. 프리프레그의 두께의 변화란, 프리프레그의 적층 직후의 패널의 평균 두께(T_0)와 경화 중의 프리프레그 패널의 평균 두께(T_1)의 변화율을 가리키고, 프리프레그 패널의 중심을 포함하는 9곳의 패널의 두께를 측정하여 평균 두께를 구함으로써 구한다. 프리프레그 두께의 변화는, 이하의 식에 의해 구한다:

프리프레그 두께의 변화(%)=[$(T_0-T_1) \times 100/T_0$]

[0069] 이 프리프레그 두께 변화율이 너무 작으면, 압밀 과정이 완료되지 않아, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료에 다수의 보이드가 발생할 우려가 있다.

[0070] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법은, 경화도가 20% 이상에 달한 후, 또한/또는 프리프레그의 두께의 변화가 9% 이상에 달한 후에 진공도 11kPa 이하의 탈기를 개방하는 방법인 것이 바람직하다. 탈기 상태를 개방하는 것은, 경화 온도까지 승온하는 공정 중, 또는 중간 온도나 경화 온도로 일정 시간 유지하고 있는 동안에, 프리프레그에서 유래되는 휘발성 성분의 증발을 방지하기 위해서이다. 여기서, 탈기 상태를 개방한 후의 진공도는, 탈기 전보다 높아도 되지만, 30kPa로부터 상압까지가 바람직하고, 70kPa로부터 상압까지가 보다 바람직하다. 상압이 특히 바람직하다. 탈기 상태를 개방하는 시기는, 상기 조건 중 적어도 1개가 만족된 후이면 언제라도 좋다. 예를 들어 그 시기는, 실온으로부터 경화 온도까지 일정한 승온 속도로 승온하고 있는 동안, 중간 온도로 일정 시간 유지하고 있는 동안, 최초에 중간 온도로 일정 시간 온도를 유지한 후에 경화 온도까지 승온하고 있는 동안 또는 온도를 일정 시간 최종 경화 온도로 유지하고 있는 동안이어도 된다.

[0071] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법은, 매트릭스 수지의 프리프레그로부터의 유출률이 프리프레그의 중량에 대하여 4 내지 7%이며, 또한 이때의 젤타임이 100분 이상이라는 조건을 만족하도록 경화를 행하는 방법인 것이 바람직하다. 매트릭스 수지의 프리프레그로부터의 유출률은, 프리프레그의 중량에 대하여 4 내지 7%가 바람직하고, 5 내지 6.5%가 특히 바람직하다. 프리프레그 중에서의 매트릭스 수지의 흐름을 최적화하는 것은, 프리프레그의 압밀 과정을 완료시키기 위해서 유효하기 때문에, 매트릭스 수지의 프리프레그로부터의 유출률이 너무 낮으면, 프리프레그 중에서의 매트릭스 수지의 흐름이 적어지고, 경화 시의 프리프레그의 압밀 과정을 완료하지 못할 우려가 있다. 매트릭스 수지의 프리프레그로부터의 유출률이 너무 높으면, 프리프레그 중에서의 매트릭스 수지의 흐름이 적어지고, 프리프레그 중의 미함침 강화 섬유에의 함침이 가능하게 되지 않아, 경화 시의 프리프레그의 압밀 과정을 완료하지 못할 우려가 있다. 또한, 젤타임은, 100분 이상이 바람직하고, 110분 이상이 보다 바람직하고, 130분 이상이 특히 바람직하다. 프리프레그 경화의 도중에 압밀 과정이 완료되면, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료 중에 다수의 보이드가 발생하게 되기 때문에, 매트릭스 수지의 흐름을 최대화하기

위해서, 매트릭스 수지가 흐를 수 있을 때에 충분한 시간을 취해야만 한다. 젤타임이 너무 짧으면, 경화 시의 프리프레그의 압밀 과정이 도중에서 종료되어버려, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료 중에 다수의 보이드가 발생할 우려가 있다. 본 발명의 섬유 강화 복합 재료를 제조하기 위한 경화 조건을 결정하기 위해서, 젤타임 및 매트릭스 수지 흐름을 JIS K-7071 「탄소 섬유 및 에폭시 수지를 포함하는 프리프레그의 시험 방법」에 나타내는 방법에 따라서 측정했지만, 탈오토클레이브 성형에 적합시키기 위해서, 다공성 이형 필름(천공 FEP)과 유리 블리더 클로스는 생략하였다.

[0072] 또한, 열 프레스를 사용하는 대신 정반과 가압판 사이에 적층체를 두고, 배킹 필름으로 둘러싼 후, 진공도 3kPa로 탈기를 행하였다. 이어서, 바람직한 경화 조건 하에서 매트릭스 수지의 젤타임까지 수지 흐름을 측정하고, 매트릭스 수지의 흘러 및 젤타임을 측정하였다. 예를 들어, 25°C에서부터 120°C까지 일정한 상승 속도로 승온하여 120°C에서 60분간 유지하고, 그 후 일정한 상승 속도로 180°C까지 승온하여 180°C에서 120분간 유지하는 경우, 이 경화 조건으로 매트릭스 수지의 젤타임까지 수지 흐름을 측정하고, 이 매트릭스 수지 흐름과 젤타임을 사용하였다.

[0073] 이하, 실시예를 사용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이하의 재료를 사용하여 각 실시예의 프리프레그를 얻었다.

[0074] 탄소 섬유

[0075] · 토레카(등록 상표) T800S-24K-10E (도레이 가부시끼가이샤 제조 탄소 섬유: 섬유 필라멘트수 24,000, 인장 강도 5.9GPa, 인장 탄성을 290GPa, 인장 신도 2.0%)

[0076] 에폭시 수지

[0077] · 비스페놀 A형 에폭시 수지, 아랄다이트(등록 상표) LY1556(현츠맨·어드밴스트·머티리얼즈사 제조)

[0078] · 비스페놀 A형 에폭시 수지, 에폰(등록 상표) 825(모멘티브·스페셜티·케미컬사 제조)

[0079] · 테트라글리시딜 디아미노디페닐메탄, 아랄다이트(등록 상표) MY9655(평균 EEW:126g/eq, 현츠맨·어드밴스트·머티리얼즈사 제조)

[0080] · 테트라글리시딜 디아미노디페닐메탄, 아랄다이트(등록 상표) MY721(평균 EEW:112g/eq, 현츠맨·어드밴스트·머티리얼즈사 제조)

[0081] · 디글리시딜-p-페녹실-아닐린, TOREP(등록 상표) PG-01(평균 EEW:165g/eq, 도레이·파인케미컬 가부시끼가이샤 제조)

[0082] 열가소성 수지

[0083] · 말단 수산기 폴리에테르술폰, 스미카엑셀(등록 상표) PES5003P(스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤 제조)

[0084] 경화제

[0085] · 디시안디아미드, 다이하드(Dyhard)(등록 상표) 100S(알츠캡트로스트베르그사 제조)

[0086] · 4,4'-디아미노디페닐술폰, 아라돌(Aradur)(등록 상표) 9664-1(현츠맨·어드밴스트·머티리얼즈사 제조)

[0087] · 3,3'-디아미노디페닐술폰, 아라돌(등록 상표) 9719-1(현츠맨·어드밴스트·머티리얼즈사 제조)

[0088] 촉진제

[0089] · 2,4-톨루엔 비스디메틸 요소, 오미큐어(등록 상표) U-24(CVC 써모셋팅·스페셜티즈사 제조)

[0090] 열가소성 수지 입자

[0091] · 투명 폴리아미드(제품명: 그릴 아미드(등록 상표)-TR55, EMSER Werke사) 90중량부, 에폭시 수지(제품명: 에피코트(등록 상표) 828, 셀 세끼유가가꾸사 제조) 7.5중량부 및 경화제(제품명: 토마이드(등록 상표) #296, 후지카세이고교 가부시끼가이샤 제조) 2.5중량부를, 클로로포름 300중량부 및 메탄올 100중량부를 함유하는 용매 혼합물에 첨가하여 균일한 용액으로 하였다. 이어서, 얻어진 균일한 용액을 도장용 스프레이건으로 안개화(霧化)하고, 잘 혼합하고, 이 용액을 침전시키기 위해서 n-헥산 3000중량부의 액체 표면을 향하여 분무하였다. 침전한 고체를 여과에 의해 분리하고, n-헥산으로 충분히 세정하고, 계속해서 100°C에서 24시간 진공 건조시켜서 구상 에폭시 변성 나일론 입자를 얻었다. 에폭시 변성 나일론 입자를 CCE 테크놀러지즈사 제조의 CCE 분급기로

분구하였다. 얻어진 미립자를 이하에 나타내었다.

[0092] · 이하에 나타내는 CV값 및 90% 입경을 갖는 미립자A:

[0093] 90% 입경: $28\mu\text{m}$, CV값: 60%

[0094] · 이하에 나타내는 CV값 및 90% 입경을 갖는 미립자B:

[0095] 90% 입경: $30\mu\text{m}$, CV값: 40%

[0096] · 이하에 나타내는 CV값 및 90% 입경을 갖는 미립자C:

[0097] 90% 입경: $14\mu\text{m}$, CV값: 58%

[0098] · 이하에 나타내는 CV값 및 90% 입경을 갖는 미립자D:

[0099] 90% 입경: $15\mu\text{m}$, CV값: 43%

[0100] · 이하에 나타내는 CV값 및 90% 입경을 갖는 미립자E:

[0101] 90% 입경: $14\mu\text{m}$, CV값: 28%

[0102] · 이하에 나타내는 CV값 및 90% 입경을 갖는 미립자F:

[0103] 90% 입경: $7\mu\text{m}$, CV값: 34%

[0104] · 나일론 미립자SP-10(90% 입경: $17\mu\text{m}$, CV값: 48%, 도레이 가부시끼가이샤 제조)

[0105] · 나일론 미립자SP-500(90% 입경: $9\mu\text{m}$, CV값: 55%, 도레이 가부시끼가이샤 제조)

[0106] 열가소성 수지 섬유

[0107] · 이하의 제조 방법으로 얻은 TR-55 단섬유

[0108] 개구부가 1개의 다이로부터 분무한 투명 폴리아미드(그릴 아미드(등록 상표)-TR55, EMSER Werke사)의 섬유를 커트하여, 단면이 원형인 TR-55 단섬유(섬유 길이 1mm)를 얻었다.

[0109] 이하의 측정 방법을 사용하여 각 실시예의 열경화성 수지 조성물 및 프리프레그를 측정하였다.

[0110] (1) 열경화성 수지의 점도 측정

[0111] 열경화성 수지는, 동적 점탄성 측정 장치(ARES, 티·에이·인스트루먼트사 제조)에 의해, 패러렐 플레이트를 사용하여, 왜곡 100%, 주파수 0.5Hz , 플레이트 간격 1mm로, $2^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 50°C 에서부터 170°C 까지 단순 승온하면서 측정하였다.

[0112] (2) 열경화성 수지 조성물의 훌러 및 젤타임

[0113] 젤타임 및 매트릭스 수지 흐름은, JIS K-7071 「탄소 섬유 및 에폭시 수지를 포함하는 프리프레그의 시험 방법」에 나타내는 방법에 따라서 측정했지만, 탈오토클레이브 성형에 적합시키기 위해서, 다공성 이형 필름(천공 FEP)과 유리 블리더 클로스는 생략하였다. 또한, 프레스를 사용하는 대신 정반과 가압판 사이에 적층체를 두고, 배킹 필름으로 둘러싼 후, 진공도 3kPa 로 탈기를 행하였다. 이어서, 25°C 에서부터 120°C 까지 $1.5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온한 후, 온도를 120°C 로 유지한 상태로 평가를 행하였다.

[0114] (3) 프리프레그의 열경화성 수지 조성물의 함침률의 측정

[0115] 프리프레그를 2매의 평활한 폴리 사불화 에틸렌 수지판의 표면 사이에 끼우고, 10일간 40°C 에서 서서히 경화시켜서 판상의 경화 프리프레그를 제작하였다. 경화 후, 접착면과 직교하는 방향으로 절단하고, 프리프레그의 상 하면이 시야 내에 수용되도록 50배 이상으로 확대하여 광학 현미경으로 단면의 사진을 촬영하였다. 단면적에 대한 수지 함침부의 표면적비를 산출하고, 프리프레그 중에서의 열경화성 수지 조성물의 함침률로 하였다.

[0116] (4) 섬유 강화 복합 재료의 충격후 압축 강도(CAI) 측정

[0117] 1방향 프리프레그를, $[+45^\circ / 0^\circ / -45^\circ / 90^\circ]$ 3s 구성으로, 의사등방적으로 24플라이 적층하고, 25°C , 진공도 3kPa 로 탈기한 후, $1.5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 120°C 의 온도까지 승온하고, 진공도를 3kPa 로 유지한 상태로 180분간 유지하고, 그 후 $1.5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 180°C 의 온도까지 승온하여 120분간 유지하여 프리프레그를 경화시키고, 적층체를 제작하였다. 이 적층체로부터, 세로 150mm×가로 100mm의 샘플을 잘라내고, SACMA SRM 2R-94에 따라서 샘플의

중심부에 6.7J/mm의 낙추 충격을 부여하고, 충격후 압축 강도를 구하였다. 한편, 평직물을 사용하는 경우에는, 프리프레그를 [(±45)/(0, 90)]_{6s} 구성으로 의사동방적으로 24플라이 적층하였다.

[0118] (5) 섬유 강화 복합 재료의 보이드율 측정

[0119] [0°] 구조의 16플라이의 1방향 프리프레그를, 25°C, 진공도 3kPa로 탈기한 후, 진공도를 3kPa로 유지한 상태로 1.5°C/분의 속도로 120°C의 온도까지 승온하여 180분간 유지하고, 그 후 1.5°C/분의 속도로 180°C의 온도까지 승온하여 120분간 유지하고, 프리프레그를 경화시켜서 세로 300mm×가로 150mm의 적층체를 제작하였다. 이 적층체로부터 세로 10mm×가로 10mm 샘플편을 3개 잘라내고, 그 단면을 연마 후, 각 샘플에 대하여 3매, 합계 9매의 사진을, 적층체의 상하면이 시야 내에 수용되도록 50배 이상으로 확대하여 광학 현미경으로 촬영하였다. 단면적에 대한 보이드의 표면적비를 산출하고, 9곳의 평균 보이드율을 보이드율로 하였다.

[0120] (6) 프리프레그 중에서의 열경화성 수지 조성물의 함침률의 측정

[0121] 프리프레그를 2매의 평활한 폴리 사불화 에틸렌 수지판의 표면 사이에 끼워서, 접착시키고, 10일간 40°C에서 서서히 경화시켜서 판상의 경화 프리프레그를 제작하였다. 경화 후, 접착면과 직교하는 방향으로 절단하고, 프리프레그의 상하면이 시야 내에 수용되도록 50배 이상으로 확대하여 광학 현미경으로 단면의 현미경 사진을 촬영하였다.

[0122] 단면적에 대한 수지 함침부의 표면적비를 산출하고, 프리프레그 중에서의 예폭시 수지 조성물의 함침률로 하였다.

[0123] (7) 경화 조건 결정을 위한 매트릭스 수지 흐름 및 젤타임

[0124] 젤타임 및 매트릭스 수지 흐름은, JIS K-7071 「탄소 섬유 및 예폭시 수지를 포함하는 프리프레그의 시험 방법」에 나타내는 방법에 따라서 측정했지만, 탈오토클레이브 성형에 적합시키기 위해서, 다공성 이형 필름(천공 FEP)과 유리 블리더 클로스는 생략하였다. 또한, 프레스를 사용하는 대신 정반과 가압판 사이에 적층체를 두고, 배킹 필름으로 둘러싼 후, 진공도 3kPa로 탈기를 행하였다. 이어서, 바람직한 경화 조건 하에서 매트릭스 수지의 젤타임까지 수지 흐름을 측정하고, 매트릭스 수지의 흘러 및 젤타임으로 하였다. 예를 들어, 25°C에서부터 120°C까지 일정한 상승 속도로 승온하여 120°C에서 60분간 유지하고, 그 후 일정한 상승 속도로 180°C까지 승온하여 180°C에서 120분간 유지하는 경우, 이 경화 조건으로 매트릭스 수지의 젤타임까지 수지 흐름을 측정하고, 이 매트릭스 수지 흐름과 젤타임을 사용하였다.

[0125] 실시예 1

[0126] 13중량부의 PES5003P를, 혼련기 중의 60중량부의 아랄다이트(등록 상표) Y9655 및 40중량부의 에폰(등록 상표) 825에 부가해서 용해시키고, 열가소성 수지 입자인 미립자(A)를 20중량부 혼련하고, 계속해서 경화제로서 아라돌(등록 상표) 9664-1을 45중량부 혼련하여 열경화성 수지 조성물을 제작하였다.

[0127] 제작한 열경화성 수지 조성물을 나이프 코터로 박리지에 도포하고, 52g/m²의 수지 필름을 2매 제작하였다. 이어서, 제작한 이 2매의 수지 필름을, 1방향으로 배열된 시트 형상의 탄소 섬유(T800S-12K-10E)의 양면에 적층하고, 롤러 온도 100°C, 롤러 압력 0.07MPa로 수지를 함침시켜서, 탄소 섬유의 단위 면적 중량이 190g/m²이고 매트릭스 수지의 중량 분율이 35.4%인 1방향 프리프레그를 제작하였다.

[0128] 상기 (4) 및 (5)에 기재된 경화법으로 제작한 섬유 강화 복합 재료에 대해서, 120°C에서의 프리프레그 중의 열경화성 수지 조성물의 수지 흐름 및 젤타임, 프리프레그 중의 열경화성 수지 조성물의 비율, 충격후 압축 강도 및 보이드율을 측정하였다. 얻어진 결과를 표 1에 나타낸다. 상기 경화법에 따라서 매트릭스 수지가 결화될 때까지 수지 유량을 측정한 결과, 매트릭스 수지의 유출률은 5.8%, 젤타임은 233분이었다. 또한, 120°C에서 180분간 보존한 직후에 경화도와 프리프레그의 두께의 변화를 측정한 결과, 경화도는 28%, 프리프레그의 두께의 변화는 10.7%이었다.

[0129] 실시예 2 내지 10, 19

[0130] 열가소성 수지의 입자 또는 섬유의 종류와 양을 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 1과 마찬 가지의 방법으로 프리프레그를 제작하였다.

[0131] 상기 (4) 및 (5)에 기재된 경화법으로 제작한 섬유 강화 복합 재료에 대해서, 120°C에서의 프리프레그 중의 열경화성 수지 조성물의 수지 흐름 및 젤타임, 프리프레그 중의 열경화성 수지 조성물의 비율, 충격후 압축 강도

및 보이드율을 측정하였다. 얻어진 결과를 표 1에 나타낸다.

[0132] 실시예 11

10중량부의 PES5003P를, 혼련기 중의 70중량부의 아랄다이트(등록 상표) MY9655 및 30중량부의 아랄다이트(등록 상표) LY1556에 부가해서 용해시키고, 열가소성 수지 입자인 미립자A를 20중량부 혼련하고, 계속해서 경화제로서 다이하드(등록 상표) 100S를 3중량부, 아라돌(등록 상표) 9664-1을 10중량부 혼련하고, 또한 촉진제로서 오미큐어(등록 상표) U-24를 5중량부 혼련하여 열경화성 수지 조성물을 제작하였다.

[0134] 제작한 열경화성 수지 조성물을 나이프 코터로 박리지에 도포하고, $52\text{g}/\text{m}^2$ 의 수지 필름을 2매 제작하였다. 이어서, 제작한 이 2매의 수지 필름을, 1방향으로 배열된 시트 형상의 탄소 섬유(T800S-12K-10E)의 양면에 적층하고, 롤러 온도 100°C , 롤러 압력을 0.07MPa 로 수지를 함침시켜서, 탄소 섬유의 단위 면적 중량이 $190\text{g}/\text{m}^2$ 이고 매트릭스 수지의 중량 분율이 35.4%인 1방향 프리프레그를 제작하였다.

[0135] 프리프레그 중의 열경화성 수지 조성물의 수지 흐름, 120°C 에서의 젤타임, 함침률, 나아가서는 섬유 강화 복합재료의 충격후 압축 강도, 보이드율을, 제작한 1방향 프리프레그를 사용하여 측정하였다. 얻어진 결과를 표 1에 나타낸다. 상기 경화법에 따라서 매트릭스 수지가 젤화될 때까지 수지 유량을 측정한 결과, 매트릭스 수지의 유출률은 5.8%, 젤타임은 233분이었다. 또한, 120°C 에서 180분간 보존한 직후에 경화도를 측정한 결과, 경화도는 28%이었다.

[0136] 실시예 12

열가소성 수지의 입자의 종류를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 11과 마찬가지의 방법으로 프리프레그를 제작하였다.

[0138] 프리프레그 중의 열경화성 수지 조성물의 수지 흐름, 120°C 에서의 젤타임, 함침률, 나아가서는 섬유 강화 복합재료의 충격후 압축 강도, 보이드율을, 제작한 1방향 프리프레그를 사용하여 측정하였다. 얻어진 결과를 표 1에 나타낸다.

[0139] 실시예 13 내지 16, 18, 비교예 1 내지 2

[0140] 실시예 13 및 18의 롤러 온도를 80°C 로 하고, 실시예 14의 롤러 온도를 120°C , 롤러 압력을 0.1MPa 로 하고, 실시예 15의 롤러 온도를 60°C 로 하고, 실시예 16의 롤러 온도를 120°C , 롤러 압력을 0.14MPa 로 하고, 비교예 1의 롤러 온도를 90°C 로 하고, 비교예 2의 롤러 온도를 140°C , 롤러 압력을 0.14MPa 로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 프리프레그를 제작하였다.

[0141] 실시예 17, 28, 29, 비교예 3 및 4

[0142] 실시예 17의 수지 필름의 단위 면적 중량을 $46.8\text{g}/\text{m}^2$, 롤러 압력을 0.1MPa 로 하고, 실시예 28에서는 수지 필름의 단위 면적 중량을 $44.7\text{g}/\text{m}^2$, 롤러 압력을 0.1MPa 로 하고, 실시예 29에서는 수지 필름의 단위 면적 중량을 $58.22\text{g}/\text{m}^2$, 롤러 온도를 100°C , 롤러 압력을 0.1MPa 로 하고, 비교예 3에서는 수지 필름의 단위 면적 중량을 $40.7\text{g}/\text{m}^2$, 롤러 온도를 120°C 로 하고, 비교예 4의 수지 필름의 단위 면적 중량을 $77.7\text{g}/\text{m}^2$, 롤러 온도를 90°C , 롤러 압력을 0.1MPa 로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 프리프레그를 제작하였다.

[0143] 실시예 20

[0144] 실시예 1에서 제작한 열경화성 수지 조성물을 나이프 코터로 박리지에 도포하고, $127\text{g}/\text{m}^2$ 의 수지 필름을 1매 제작하였다. 이어서, 제작한 이 수지 필름의 시트를, T800H-6K-40B제의 평직물의 한쪽면에 적층하고, 롤러 온도 120°C , 롤러 압력을 0.1MPa 로 수지를 함침시켜서, 탄소 섬유의 단위 면적 중량이 $190\text{g}/\text{m}^2$ 이고 매트릭스 수지의 중량 분율이 40%인 1방향 프리프레그를 제작하였다. 평직물을 갖는 프리프레그 중의 에폭시 수지 조성물 함유율은 52%이었다. 섬유 강화 복합 재료의 충격후 압축 강도 측정과 보이드율을 측정한 결과, 각각 290MPa , 0.5%이었다.

[0145] 실시예 21

[0146] 실시예 1과 동일한 방법으로 1방향 프리프레그를 제작하였다. 제작한 1방향 프리프레그를 사용하여 섬유 강화 복합 재료의 충격후의 압축 강도와 보이드율을 측정할 때, 실시예 1 내지 20 및 비교예 1 내지 4와는 상이한 이하의 경화법으로 섬유 강화 복합 재료를 제작하였다. 측정 방법에 대해서는, 상기 (4) 및 (5)의 측정 방법으로 평가를 행하였다.

- [0147] 상기 (4) 및 (5)에 따라서 1방향 프리프레그에 다층 조성물을 적층하고, 25°C, 진공도 3kPa로 탈기한 후, 1.5°C/분의 속도로 180°C의 온도까지 승온하고, 진공도를 3kPa로 유지한 상태로 120분간 유지하여 프리프레그를 경화시켜서 적층체를 제작하였다.
- [0148] 이 경화법의 매트릭스 수지의 유출률과 젤타임을 측정한 결과, 각각 7.5%, 93분이었다. 섬유 강화 복합 재료의 충격후 압축 강도 측정과 보이드율을 측정한 결과, 각각 253MPa, 2.0%이었다.
- [0149] 실시예 22
- [0150] 실시예 1과 동일한 방법으로 1방향 프리프레그를 제작하였다. 제작한 1방향 프리프레그를 사용하여 섬유 강화 복합 재료의 충격후의 압축 강도와 보이드율을 측정할 때, 실시예 1 내지 20 및 비교예 1 내지 4와는 상이한 이하의 경화법으로 섬유 강화 복합 재료를 제작하였다. 평가에 있어서는, 상기 (4) 및 (5)의 측정 방법을 사용하였다.
- [0151] 상기 (4) 및 (5)에 따라서 1방향 프리프레그에 다층 조성물을 적층하고, 25°C, 진공도 3kPa로 탈기한 후, 1.5°C/분의 속도로 120°C의 온도까지 승온하고, 진공도를 3kPa로 유지한 상태로 120분간 유지하고, 그 후 1.5°C/분의 속도로 180°C의 온도까지 승온하여 120분간 유지하여 프리프레그를 경화시키고, 적층체를 제작하였다. 이 경화법의 매트릭스 수지의 유출률과 젤타임을 측정한 결과, 각각 6.1%, 233분이었다. 또한, 120°C에서 120분간 보존한 직후에 경화도와 프리프레그의 두께의 변화를 측정한 결과, 경화도는 17.3%, 프리프레그의 두께의 변화는 10.2%이었다. 섬유 강화 복합 재료의 충격후 압축 강도 측정과 보이드율을 측정한 결과, 각각 268MPa, 1.7%이었다.
- [0152] 실시예 23
- [0153] 실시예 1과 동일한 방법으로 1방향 프리프레그를 제작하였다. 제작한 1방향 프리프레그를 사용하여 섬유 강화 복합 재료의 충격후의 압축 강도와 보이드율을 측정할 때, 실시예 1 내지 20 및 비교예 1 내지 4와는 상이한 이하의 경화법으로 섬유 강화 복합 재료를 제작하였다. 측정 방법에 대해서는, 상기 (4) 및 (5)의 측정 방법으로 평가를 행하였다.
- [0154] 상기 (4) 및 (5)에 따라서 1방향 프리프레그에 다층 조성물을 적층하고, 25°C, 진공도 3kPa로 탈기한 후, 1.5°C/분의 속도로 90°C의 온도까지 승온하고, 진공도를 3kPa로 유지한 상태로 60분간 유지하고, 그 후 1.5°C/분의 속도로 180°C의 온도까지 승온하여 120분간 유지하여 프리프레그를 경화시키고, 적층체를 제작하였다. 이 경화법의 매트릭스 수지의 유출률과 젤타임을 측정한 결과, 각각 7.7%, 153분이었다. 또한, 90°C에서 60분간 보존한 직후에 경화도와 프리프레그의 두께의 변화를 측정한 결과, 경화도는 0.6%, 프리프레그의 두께의 변화는 2.3%이었다. 섬유 강화 복합 재료의 충격후 압축 강도 측정과 보이드율을 측정한 결과, 각각 257MPa, 1.0%이었다.
- [0155] 실시예 24
- [0156] 실시예 1과 동일한 방법으로 1방향 프리프레그를 제작하였다. 제작한 1방향 프리프레그를 사용하여 섬유 강화 복합 재료의 충격후의 압축 강도와 보이드율을 측정할 때, 실시예 1 내지 20 및 비교예 1 내지 4와는 상이한 이하의 경화법으로 섬유 강화 복합 재료를 제작하였다. 측정 방법에 대해서는, 상기 (4) 및 (5)의 측정 방법으로 평가를 행하였다.
- [0157] 상기 (4) 및 (5)에 따라서 1방향 프리프레그에 다층 조성물을 적층하고, 25°C, 진공도 3kPa로 탈기한 후, 1.5°C/분의 속도로 120°C의 온도까지 승온하고, 진공도를 3kPa로 유지한 상태로 240분간 유지하고, 그 후 1.5°C/분의 속도로 180°C의 온도까지 승온하여 120분간 유지하여 프리프레그를 경화시키고, 적층체를 제작하였다. 이 경화법의 매트릭스 수지의 유출률과 젤타임을 측정한 결과, 각각 5.5%, 257분이었다. 또한, 120°C로 240분간 보존한 직후에 경화도와 프리프레그의 두께의 변화를 측정한 결과, 경화도는 36%, 프리프레그의 두께의 변화는 1.6%이었다. 섬유 강화 복합 재료의 충격후 압축 강도 측정과 보이드율을 측정한 결과, 각각 304MPa, 0.1%이었다.
- [0158] 실시예 25
- [0159] 실시예 1과 동일한 방법으로 1방향 프리프레그를 제작하였다. 제작한 1방향 프리프레그를 사용하여 섬유 강화 복합 재료의 충격후의 압축 강도와 보이드율을 측정할 때, 실시예 1 내지 20 및 비교예 1 내지 4와는 상이한 이하의 경화법으로 섬유 강화 복합 재료를 제작하였다. 측정 방법에 대해서는, 상기 (4) 및 (5)의 측정 방법으로 평가를 행하였다.

- [0160] 상기 (4) 및 (5)에 따라서 1방향 프리프레그에 다층 조성물을 적층하고, 25°C, 진공도 3kPa로 탈기한 후, 1.5°C/분의 속도로 150°C의 온도까지 승온하고, 진공도를 3kPa로 유지한 상태로 30분간 유지하고, 그 후 1.5°C/분의 속도로 180°C의 온도까지 승온하여 120분간 유지하여 프리프레그를 경화시키고, 적층체를 제작하였다. 이 경화법의 매트릭스 수지의 유출률과 젤타임을 측정한 결과, 각각 6.9%, 110분이었다. 또한, 150°C에서 30분간 보존한 직후에 경화도와 프리프레그의 두께의 변화를 측정한 결과, 경화도는 26%, 프리프레그의 두께의 변화는 10.8%이었다. 섬유 강화 복합 재료의 충격후 압축 강도 측정과 보이드율을 측정한 결과, 각각 290MPa, 0.7%이었다.
- [0161] 실시예 26
- [0162] 180°C 도달 직후에 3kPa로부터 상압까지의 진공도로 탈기를 행한 것 이외는, 실시예 21과 동일한 경화법으로 섬유 강화 복합 재료를 제작하였다. 또한, 온도가 180°C에 도달한 직후에 경화도와 프리프레그의 두께의 변화를 측정한 결과, 경화도는 23%, 프리프레그의 두께의 변화는 9.4%이었다. 섬유 강화 복합 재료의 충격후 압축 강도 측정과 보이드율을 측정한 결과, 각각 277MPa, 1.1%이었다.
- [0163] 실시예 27
- [0164] 120°C에서 120분간 보존한 직후에 3kPa로부터 상압까지의 진공도로 탈기를 행한 것 이외는, 실시예 22와 동일한 경화법으로 섬유 강화 복합 재료를 제작하였다. 섬유 강화 복합 재료의 충격후 압축 강도 측정과 보이드율을 측정한 결과, 각각 299MPa, 0.5%이었다.
- [0165] 실시예 30
- [0166] 13중량부의 PES5003P를, 혼련기 중의 60중량부의 아랄다이트(등록 상표) MY9655 및 40중량부의 TOREP PG-01에 부가해서 용해시키고, 열가소성 수지 입자인 미립자(A)를 20중량부 혼련하고, 계속해서 경화제로서 아라돌(등록 상표) 9664-1을 45중량부 혼련하여 열경화성 수지 조성물을 제작하였다.
- [0167] 제작한 열경화성 수지 조성물을 나이프 코터로 박리지에 도포하고, 52g/m²의 수지 필름을 2매 제작하였다. 이어서, 제작한 이 2매의 수지 필름을, 1방향으로 배열된 시트 형상의 탄소 섬유(T800S-12K-10E)의 양면에 적층하고, 롤러 온도 90°C, 롤러 압력 0.07MPa로 수지를 함침시켜서, 탄소 섬유의 단위 면적 중량이 190g/m²이고 매트릭스 수지의 중량 분율이 35.4%인 1방향 프리프레그를 제작하였다.
- [0168] 상기 (4) 및 (5)에 기재된 경화법으로 제작한 섬유 강화 복합 재료에 대해서, 120°C에서의 프리프레그 중의 열경화성 수지 조성물의 수지 흐름 및 젤타임, 프리프레그 중의 열경화성 수지 조성물의 비율, 충격후 압축 강도 및 보이드율을 측정하였다. 얻어진 결과를 표 1에 나타낸다. 상기 경화법에 따라서 매트릭스 수지가 젤판될 때까지 수지 유량을 측정한 결과, 매트릭스 수지의 유출률은 6.8%, 젤타임은 345분이었다.

[0169]

[표 1]

첨부		단위	
		1	
예-폭시 수지	MV9655 M7721 Ebon825 TOREP PG-01 LY1556	(중량부) (중량부) (중량부) (중량부)	60 40
열경화성 수지 (필수 성분 B)			
열기소성 수지	스미카-엑셀 5003P	(중량부)	13
경화제	Aradur 9664-1 Aradur 9719-1 Dynhard 100S	(중량부) (중량부)	45
촉진제	오미큐어 U-24	(중량부)	
열기소성 수지 입자	미립자 A (90% 입경 28μm, CV 60%) 미립자 B (90% 입경 30μm, CV 40%) 미립자 C (90% 입경 14μm, CV 58%) 미립자 D (90% 입경 15μm, CV 43%) 미립자 E (90% 입경 14μm, CV 28%) 비립자 F (90% 입경 7μm, CV 34%) SP-10 (90% 입경 17μm, CV 48%) SP-500 (90% 입경 9μm, CV 55%)	(중량부) (중량부) (중량부) (중량부) (중량부) (중량부) (중량부)	20
열기소성 수지 섬유	TR-55 단섬유	(중량부)	
예-폭시 수지 특성	50°C에서의 열경화 수지 정도 열경화 수지의 초기 정도	(Pa/s)	430 0.6
열경화 수지 조성물의 120°C에서의 젤타임	(min)	288	
열경화 수지 조성물의 수지 풀로우	(%)	5.4	
열경화성 수지 조성물의 중량분율	(%)	35.4	
프리프레그 특성	프리프레그의 열경화성 수지 조성물의 한孩童	(%)	31
섬유 강화 복합 재료 특성	보이드율 CAI	(Mpa)	1.5 276
특기 사항: 실시 예 21 내지 27은 첨화 응도를 제외하고는 실시 예 1과 동일하다. 이 때문에 실시 예 21 내지 27은 성가 표에는 포함되어 있지 않다.			

[0170]

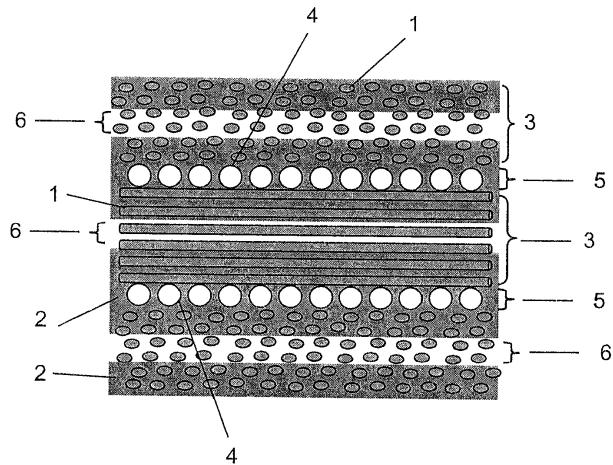
[0171]

										비교예
28	29	30		1	2	3	4			
60	60	60		60	60	60	60			
40	40	40		40	40	40	40			
13	13	16		13	13	13	13			
45	45	45		45	45	45	45			
20	20	20		20	20	20	20			
430	430	104		430	430	430	430			
0.6	0.6	0.2		0.6	0.6	0.6	0.6			
288	288	345		286	288	288	288			
3.4	3.4	6.8		9.1	5.2	2.1	8.7			
32	38	354		354	354	30.0	45.0			
30	40	39		31	100	34	35			
1.0	0.4	1.2		0.5	8.3	4.2	1.2			
284	303	275		152	192	230	251			

[0172]

도면

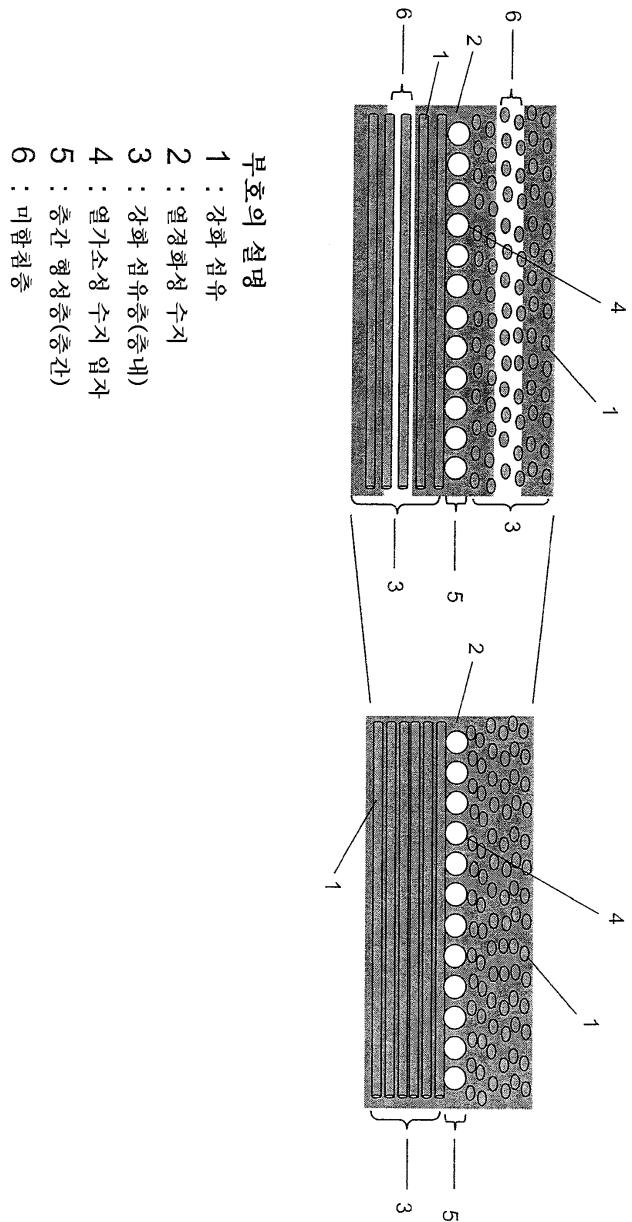
도면1



부호의 설명

- 1 : 강화 섬유
- 2 : 열경화성 수지
- 3 : 강화 섬유층(충내)
- 4 : 열가소성 수지 입자
- 5 : 충간 형성층(충간)
- 6 : 미합침층

도면2



부호의 설명

- 1 : 강화 삼유
- 2 : 열경화성 수지
- 3 : 강화 삼유층(층내)
- 4 : 열기소성 수지 입자
- 5 : 중간 형성층(층간)
- 6 : 미합침층