



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0034965
(43) 공개일자 2020년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/20 (2013.01)
C08J 5/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7038509
(22) 출원일자(국제) 2018년07월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2019년12월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/025198
(87) 국제공개번호 WO 2019/031111
국제공개일자 2019년02월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-154960 2017년08월10일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌
2쥬메 1-1
(72) 발명자
아다치, 겐타로
일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자츠
즈이 1515반치 도레이 카부시키가이샤 에히메 고
쥬 내
후지타, 유조
일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자츠
즈이 1515반치 도레이 카부시키가이샤 에히메 고
쥬 내
가라키, 다쿠야
일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자츠
즈이 1515반치 도레이 카부시키가이샤 에히메 고
쥬 내
(74) 대리인
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 12 항

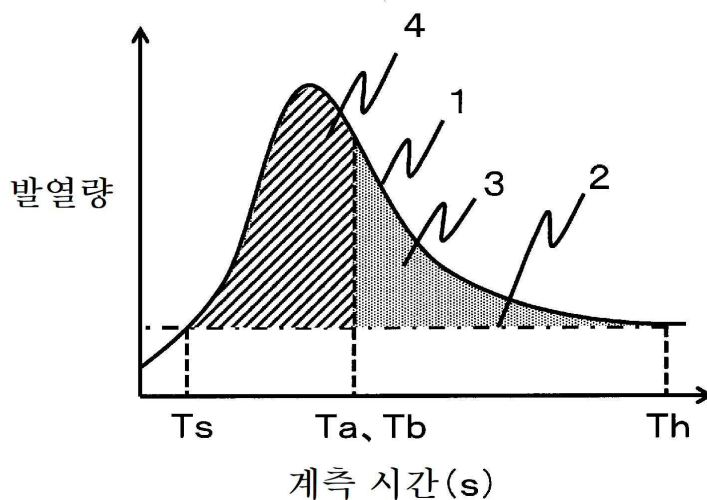
(54) 발명의 명칭 프리프레그 적층체, 프리프레그 적층체를 사용한 섬유 강화 플라스틱의 제조 방법 및 섬유 강화 플라스틱

(57) 요약

적어도 한쪽 표면층에 직물 프리프레그를 갖고, 또한 불연속 섬유 프리프레그를 갖는 프리프레그 적층체로서, 상기 직물 프리프레그는, 방직 구조를 갖는 강화 섬유 R₁과 열경화성 수지 A를 포함하고, 상기 불연속 섬유 프리프레그는, 일방향으로 배향된 불연속 강화 섬유 R₂와 열경화성 수지 B를 포함하고, 상기 열경화성 수지 A와 상기

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



열경화성 수지 B가 하기 발열량 조건을 충족하는, 프리프레그 적층체. 발열량 조건: 상기 열경화성 수지 A 및 상기 열경화성 수지 B 각각을, 시차 주사 열량 분석계에 의해 질소 분위기 중에서 50℃부터 700℃/min으로 130℃까지 승온하고, 열경화 반응이 종료될 때까지 130℃로 유지했을 때, $T_b - T_a > 30$

여기서, T_a (s): 열경화성 수지 A의 발열량이 열경화성 수지 A의 총발열량의 50%에 도달할 때까지의 시간
 T_b (s): 열경화성 수지 B의 발열량이 열경화성 수지 B의 총발열량의 50%에 도달할 때까지의 시간

직물 프리프레그와 불연속 섬유 프리프레그를 조합하더라도 성형 시의 방직 구조의 눈 흐트러짐이 적은 프리프레그 적층체, 외관 품질이 좋아 외관 부재로서 적합한 섬유 강화 플라스틱 및 이러한 섬유 강화 플라스틱의 제조 방법을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

B32B 2305/076 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 한쪽 표면층에 직물 프리프레그를 배치하고, 또한 불연속 섬유 프리프레그를 배치하여 이루어지는 프리프레그 적층체로서,

상기 직물 프리프레그는, 방직 구조를 갖는 강화 섬유 R_1 과 열경화성 수지 A를 포함하고,

상기 불연속 섬유 프리프레그는, 일방향으로 배향된 불연속 강화 섬유 R_2 와 열경화성 수지 B를 포함하고,

상기 열경화성 수지 A와 상기 열경화성 수지 B가 하기 발열량 조건을 충족하는, 프리프레그 적층체.

발열량 조건: 상기 열경화성 수지 A 및 상기 열경화성 수지 B 각각을, 시차 주사 열량 분석계에 의해 질소 분위기 중에서 50°C부터 700°C/min으로 130°C까지 승온하고, 열경화 반응이 종료될 때까지 130°C로 유지했을 때, $T_b - T_a > 30$

여기서,

$T_a(s)$: 열경화성 수지 A의 발열량이 열경화성 수지 A의 총발열량의 50%에 도달할 때까지의 시간

$T_b(s)$: 열경화성 수지 B의 발열량이 열경화성 수지 B의 총발열량의 50%에 도달할 때까지의 시간

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 불연속 섬유 프리프레그가, 일방향으로 배향된 강화 섬유와 열경화성 수지 B를 갖는 프리프레그에 복수의 절입을 삽입함으로써 상기 강화 섬유를 불연속 강화 섬유 R_2 로 한 절입 프리프레그인, 프리프레그 적층체.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 불연속 섬유 프리프레그에 있어서, 실질적으로 모든 강화 섬유가 절입에 의해 절단되어 있고,

상기 절입의 평균 길이 x 와 상기 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유 R_2 의 평균 길이 y 가, $y < 6x + 10$ 을 충족하는, 프리프레그 적층체.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 불연속 섬유 프리프레그에 있어서, 실질적으로 모든 강화 섬유가 절입에 의해 절단되어 있고,

상기 절입의 평균 길이 x 와 상기 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유 R_2 의 평균 길이 y 가, $y \geq 6x + 10$ 을 충족하는, 프리프레그 적층체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 불연속 섬유 프리프레그의 각각의 적층면의 표면적이, 상기 적어도 한쪽 표면층에 배치된 직물 프리프레그 외표면의 표면적 100%에 대하여 80% 이상 100% 미만인, 프리프레그 적층체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 프리프레그 적층체를 사용하는 섬유 강화 플라스틱의 제조 방법으로서,

상기 프리프레그 적층체를 성형용의 형(型)에 배치하는 배치 공정,

상기 프리프레그 적층체를 예열하는 예열 공정,

및 상기 프리프레그 적층체를 가압·가열하여 섬유 강화 플라스틱으로 하는 성형 공정을 포함하는, 섬유 강화 플라스틱의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 프리프레그 적층체의 한쪽 표면이 상기 불연속 섬유 프리프레그에 의해 형성되는 경우에 있어서,

상기 성형용의 형의 불연속 섬유 프리프레그에 접하는 면의 표면적이, 상기 표면에 배치된 불연속 섬유 프리프레그의 당해 성형용의 형에 접하는 면의 표면적 100%에 대하여 100%보다 크고 200% 미만인 되는, 섬유 강화 플라스틱의 제조 방법.

청구항 8

방직 구조를 갖는 강화 섬유 및 수지를 포함하는 층 L₁과,

강화 섬유 및 수지를 포함하는 복수의 층 L₂를 갖고,

상기 층 L₁ 및 복수의 층 L₂가 적층 구조를 형성하고 있고,

상기 층 L₁은 적어도 한쪽 표면층에 존재하고,

상기 층 L₁의 하기 섬유 유효도가, 1.0 내지 5.0인, 섬유 강화 플라스틱.

섬유 유효도: 방직 구조를 갖는 강화 섬유의 섬유 다발의 폭을 h로 하고, h의 최댓값을 h_{max}, h의 최솟값을 h_{min}으로 했을 때, h_{max}/h_{min}

청구항 9

제8항에 있어서, 층 L₂에 포함되는 불연속 강화 섬유의 섬유 길이가 1 내지 100mm인, 섬유 강화 플라스틱.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 적층 구조를 적층 방향으로 절단하여 얻어지는 단면에 있어서의 각각의 층 L₂에 대하여 측정된 하기 분산 파라미터가 10% 이하인, 섬유 강화 플라스틱.

분산 파라미터: 무작위로 추출된 100개의 강화 섬유의 단면 형상을 타원에 근사하여 얻어지는 100개의 긴 직경의 표준 편차/평균값

청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적층 구조를 적층 방향의 임의의 위치에서 절단하여 얻어지는 단면 내의 하나의 층 L₂에 있어서, 무작위로 추출된 100개의 강화 섬유의 단면 형상을 타원에 근사하여 얻어지는 100개의 직경(타원의 경우에는 긴 직경)의 평균값을 D₁로 하고,

상기 적층 방향의 단면 내의 다른층 L₂에 있어서, 무작위로 추출된 100개의 강화 섬유의 단면 형상을 타원에 근사하여 얻어지는 100개의 긴 직경의 평균값을 D₂로 하면,

D₁이 D₂의 2배 이상인, 섬유 강화 플라스틱.

청구항 12

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 층 L₂를 갖고,

하나의 층 L₂에 포함되는 불연속 강화 섬유의 길이의 평균값이, 다른층 L₂에 포함되는 불연속 강화 섬유의 길이

의 평균값보다도 짧은, 섬유 강화 플라스틱.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 프리프레그 적층체, 프리프레그 적층체를 사용한 섬유 강화 플라스틱의 제조 방법 및 섬유 강화 플라스틱에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 강화 섬유와 수지를 포함하는 섬유 강화 플라스틱은, 비강도, 비탄성률이 높고, 역학 특성이 우수한 것, 내후성, 내약품성 등의 고기능 특성을 갖는 것 등으로부터 산업 용도에 있어서도 주목받아, 항공기, 우주기, 자동차, 철도, 선박, 전기 제품, 스포츠 등의 구조 용도로 전개되어, 그 수요는 해마다 높아지고 있다. 근년에는 그의 저비용화와 표면 품위 향상 기술에 의해, 항공기나 자동차 등의 수송 기기용의 외관 부재에 섬유 강화 플라스틱을 사용하는 시도가 이루어지고 있다.

선행기술문헌

- [0003] 특허문헌
- [0004] 외관 부재를 섬유 강화 플라스틱으로 성형할 때에는, 섬유 강화 플라스틱의 표면에 방직 구조를 갖는 강화 섬유와 수지를 포함하는 직물 프리프레그가 배치되는 예가 보인다(특허문헌 1). 방직 구조의 기하 형상이 디자인으로서 선호되며, 기호에 따라 평직, 능직 등이 구분지어 사용되고 있다.
- [0005] 또한, 직물 프리프레그만으로 충분한 역학 특성을 발현하지 못하는 경우에는, 일방향 연속 섬유 프리프레그를 적층함으로써 모자란 역학 특성을 보충하는 예도 보인다(특허문헌 2).
- [0006] 또한, 일방향으로 배향된 강화 섬유와 매트릭스 수지를 포함하는 프리프레그에 절입을 삽입함으로써, 성형 시에 형상 추종성을 가지면서도 성형 후에 높은 역학 특성을 갖는 재료가 제안되어 있다(예를 들어 특허문헌 3). 이들 재료에서는, 프리프레그에 포함되는 강화 섬유는 절입에 의해 절단되어 있기 때문에, 성형 시의 형상 추종성이 우수하여, 복잡 형상을 갖는 섬유 강화 플라스틱을 제조하는 것이 가능하다.
- [0007] 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2002-284901호 공보
- [0008] 특허문헌 2: 일본 특허 공개 제2007-261141호 공보
- [0009] 특허문헌 3: 일본 특허 공개 제2008-207544호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 그러나, 특허문헌 1이나 특허문헌 2에 개시된 기술에 있어서는, 사용되는 강화 섬유가 연속 섬유이기 때문에, 요철 등의 복잡 형상을 갖는 부재의 성형에는 부적합하였다.
- [0011] 또한, 특허문헌 3에 개시된, 직물 프리프레그를, 형상 추종성이 높은 절입 프리프레그 등의 불연속 섬유 프리프레그와 조합한 것을 사용하여 섬유 강화 플라스틱을 제조하는 경우, 절입 프리프레그의 유동의 영향을 받아서 직물 프리프레그의 방직 구조를 구성하는 강화 섬유 다발이 섬유 배향 방향의 수직 방향으로 이동하거나, 섬유 다발의 폭이 변화하거나 하는 것 등에 의해, 본래의 방직 구조가 흐트러지는 눈 흐트러짐이 크게 발생하는 문제가 있었다.
- [0012] 따라서, 본 발명의 과제는, 직물 프리프레그와 불연속 섬유 프리프레그를 조합하더라도 성형 시의 방직 구조의 눈 흐트러짐이 적은 프리프레그 적층체, 외관 품위가 좋아 외관 부재로서 적합한 섬유 강화 플라스틱 및 이러한 섬유 강화 플라스틱의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 프리프레그 적층체는, 다음 구성을 갖는다. 즉,

- [0014] 적어도 한쪽 표면층에 직물 프리프레그를 배치하고, 또한 불연속 섬유 프리프레그를 배치하여 이루어지는 프리프레그 적층체로서,
- [0015] 상기 직물 프리프레그는, 방직 구조를 갖는 강화 섬유 R₁과 열경화성 수지 A를 포함하고,
- [0016] 상기 불연속 섬유 프리프레그는, 일방향으로 배향된 불연속 강화 섬유 R₂와 열경화성 수지 B를 포함하고, 열경화성 수지 A와 열경화성 수지 B가 하기 발열량 조건을 충족하는, 프리프레그 적층체이다.
- [0017] 발열량 조건: 상기 열경화성 수지 A 및 상기 열경화성 수지 B 각각을, 시차 주사 열량 분석계에 의해 질소 분위기 중에서 50℃부터 700℃/min으로 130℃까지 승온하고, 열경화 반응이 종료될 때까지 130℃로 유지했을 때, Tb-Ta>30
- [0018] 여기서,
- [0019] Ta(s): 열경화성 수지 A의 발열량이 열경화성 수지 A의 총발열량의 50%에 도달할 때까지의 시간
- [0020] Tb(s): 열경화성 수지 B의 발열량이 열경화성 수지 B의 총발열량의 50%에 도달할 때까지의 시간
- [0021] 또한, 본 발명의 프리프레그 적층체를 사용한 섬유 강화 플라스틱의 제조 방법은 다음 구성을 갖는다. 즉,
- [0022] 상기 프리프레그 적층체를 사용하는 섬유 강화 플라스틱의 제조 방법으로서,
- [0023] 상기 프리프레그 적층체를 배치하는 배치 공정,
- [0024] 상기 프리프레그 적층체를 예열하는 예열 공정,
- [0025] 및 상기 프리프레그 적층체를 가열·가압하여 섬유 강화 플라스틱으로 하는 성형 공정을 포함하는 섬유 강화 플라스틱의 제조 방법이다.
- [0026] 본 발명의 섬유 강화 플라스틱은 다음 구성을 갖는다. 즉,
- [0027] 방직 구조를 갖는 강화 섬유 및 수지를 포함하는 층 L₁과,
- [0028] 강화 섬유 및 수지를 포함하는 복수의 층 L₂를 갖고,
- [0029] 상기 층 L₁ 및 복수의 층 L₂가 적층 구조를 형성하고 있고,
- [0030] 상기 층 L₁은 적어도 한쪽 표면층에 존재하고,
- [0031] 상기 층 L₁의 하기 섬유 유통도가, 1.0 내지 5.0인, 섬유 강화 플라스틱.
- [0032] 섬유 유통도: 방직 구조를 갖는 강화 섬유의 섬유 다발의 폭을 h로 하고, h의 최댓값을 h_{max}, h의 최솟값을 h_{min}으로 했을 때, h_{max}/h_{min}
- [0033] 본 발명의 프리프레그 적층체는, 상기 불연속 섬유 프리프레그가, 일방향으로 배향된 강화 섬유와 열경화성 수지 B를 갖는 프리프레그에 복수의 절입을 삽입함으로써 상기 강화 섬유를 불연속 강화 섬유 R₂로 한 절입 프리프레그인 것이 바람직하다.
- [0034] 본 발명의 프리프레그 적층체는, 상기 불연속 섬유 프리프레그에 있어서, 실질적으로 모든 강화 섬유가 절입에 의해 절단되어 있고, 상기 절입의 평균 길이 x와 상기 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유 R₂의 평균 길이 y가, y<6x+10을 충족하는 것이 바람직하다.
- [0035] 본 발명의 프리프레그 적층체는, 상기 불연속 섬유 프리프레그에 있어서, 실질적으로 모든 강화 섬유가 절입에 의해 절단되어 있고, 상기 절입의 평균 길이 x와 상기 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유 R₂의 평균 길이 y가, y≥6x+10을 충족하는 것이 바람직하다.
- [0036] 본 발명의 프리프레그 적층체는, 상기 불연속 섬유 프리프레그의 각각의 적층면의 표면적이, 상기 적어도 한쪽 표면층에 배치된 직물 프리프레그의 외표면의 표면적 100%에 대하여 80% 이상 100% 미만인 것이 바람직하다.
- [0037] 본 발명의 프리프레그 적층체를 사용한 섬유 강화 플라스틱의 제조 방법은, 상기 프리프레그 적층체의 한쪽 표면이 상기 불연속 섬유 프리프레그에 의해 형성되는 경우에 있어서, 상기 성형용의 형(型)의 불연속 섬유 프리

프레그에 접하는 면의 표면적이, 상기 표면에 배치된 불연속 섬유 프리프레그의 당해 성형용의 형에 접하는 면의 표면적 100%에 대하여 100%보다 크고 200% 미만인 것이 바람직하다.

[0038] 본 발명의 섬유 강화 플라스틱은, 층 L₂에 포함되는 불연속 강화 섬유의 섬유 길이가 1 내지 100mm인 것이 바람직하다.

[0039] 본 발명의 섬유 강화 플라스틱은, 상기 적층 구조를 적층 방향으로 절단하여 얻어지는 단면에 있어서의 각각의 층 L₂에 대하여 측정된 하기 분산 파라미터가 10% 이하인 것이 바람직하다.

[0040] 분산 파라미터: 무작위로 추출된 100개의 강화 섬유의 단면 형상을 타원에 근사하여 얻어지는 100개의 긴 직경의 표준 편차/평균값

[0041] 본 발명의 섬유 강화 플라스틱은, 상기 적층 구조를 적층 방향의 임의의 위치에서 절단하여 얻어지는 단면 내의 하나의 층 L₂에 있어서, 무작위로 추출된 100개의 강화 섬유의 단면 형상을 타원에 근사하여 얻어지는 100개의 직경(타원의 경우에는 긴 직경)의 평균값을 D₁로 하고, 상기 적층 방향의 단면 내의 다른층 L₂에 있어서, 무작위로 추출된 100개의 강화 섬유의 단면 형상을 타원에 근사하여 얻어지는 100개의 긴 직경의 평균값을 D₂로 하면, D₁이 D₂의 2배 이상인 것이 바람직하다.

[0042] 본 발명의 섬유 강화 플라스틱은, 복수의 층 L₂를 갖고, 하나의 층 L₂에 포함되는 불연속 강화 섬유의 길이의 평균값이, 다른층 L₂에 포함되는 불연속 강화 섬유의 길이의 평균값보다도 짧은 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0043] 본 발명에 따르면, 직물 프리프레그와 불연속 섬유 프리프레그를 조합하더라도 성형 시의 눈 흐트러짐이 적은 프리프레그 적층체를 얻을 수 있다. 또한, 외관 부재로서 적합한 섬유 강화 플라스틱을 얻을 수 있는 동시에, 이러한 섬유 강화 플라스틱을 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 시차 주사형 열량 분석의 결과 얻어지는 히트 플로우 곡선의 예이다.

도 2는 프리프레그에 삽입된 절입의 모식도이다.

도 3은 섬유 강화 플라스틱의 제조 방법에 있어서의 배치 공정의 일례이다.

도 4는 섬유 강화 플라스틱에 있어서의 직물 프리프레그가 배치된 표면의 모식도이다.

도 5는 본 발명에 있어서의 실시 형태의 일례이다.

도 6은 본 발명에 있어서의 실시 형태의 일례이다.

도 7은 본 발명에 있어서의 실시 형태의 일례이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 본 발명에서는, 직물 프리프레그와 불연속 섬유 프리프레그의 적층체에 있어서, 직물 프리프레그에 포함되는 열경화성 수지 A를 불연속 섬유 프리프레그에 포함되는 열경화성 수지 B보다도 경화 시간을 충분히 빠르게 함으로써, 상기 과제를 해결 가능하고, 구체적으로는, 열경화성 수지 A와 열경화성 수지 B의 관계는, 각각에 대하여 시차 주사 열량 분석계에 의해 질소 분위기 중에서 50℃부터 700℃/min으로 130℃까지 승온하고, 그 후 130℃에서 열경화 반응이 종료할 때까지 유지하는 분석을 했을 때, 열경화성 수지 A의 발열량이 열경화성 수지 A의 총 발열량의 50%에 도달할 때까지의 시간 Ta(s)와, 열경화성 수지 B의 발열량이 열경화성 수지 B의 총 발열량의 50%에 도달할 때까지의 시간 Tb(s)가 Tb-Ta>30의 관계를 충족하는 것(이하, 발열량 조건이라고 한다)이 필요하다. Tb-Ta≤30의 경우, 열경화성 수지 A와 열경화성 수지 B의 경화 속도의 차가 실질적으로 작아지기 때문에, 눈 흐트러짐 억제 효과 기대할 수 없다.

[0046] 상기 관계를 충족할 때, 열경화성 수지 A가 열경화성 수지 B보다도 충분히 빠르게 경화하기 때문에, 가열에 의해 열경화성 수지 B의 점도가 저하되어 불연속 섬유 프리프레그에 포함되는 불연속 강화 섬유 R₂가 유동할 쯤에

는 열경화성 수지 A의 점도가 충분히 높아져 있어, 직물 프리프레그에 포함되는 강화 섬유 R₁의 유동이 억제되어, 방직 구조의 눈 흐트러짐이 억제된다. 더 효과적으로 눈 흐트러짐을 억제하기 위해서는 Tb-Ta>150이 되도록 열경화성 수지 A 및 열경화성 수지 B를 선택하는 것이 바람직하다. 한편, 현실적인 Tb-Ta의 최댓값은 1,000이다.

- [0047] 본 발명에 있어서의 직물 프리프레그는, 방직 구조를 갖는 강화 섬유 R₁과 열경화성 수지 A를 포함하는 프리프레그이다.
- [0048] 강화 섬유 R₁로서는, 예를 들어, 유리 섬유, 케블라 섬유, 탄소 섬유, 그래파이트 섬유, 보론 섬유, 아라미드 섬유 등이어도 된다. 그중에서도 특히 탄소 섬유는, 이들 강화 섬유 중에서도 경량이며, 게다가 비강도 및 비탄성률에 있어서 특히 우수한 성질을 갖고 있는 점에서 바람직하다.
- [0049] 상기 직물은 1종류의 섬유로 이루어지는 것이어도 되고, 복수의 종류의 섬유로 이루어지는 것이어도 된다. 상기 직물은, 복수의 섬유 다발로 구성되는 것을 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 서로 평행해지도록 일방향으로 정렬된 복수개의 섬유 다발과, 그들에 직교하는 보조 섬유가 서로 교차하여 방직 구조를 이루는 일방향 직물, 혹은 복수개의 섬유 다발을 2 방향으로 직성(織成)하여 이루어지는 2축 직물, 나아가 각각 평행하게 정렬된 섬유 다발을 서로 섬유 방향이 상이하도록 다단으로 적층하고, 그들을 스티칭 등으로 접합한 다축 직물 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 서로 직교하는 섬유 다발을 포함하는 2축 직물은 입체 형상에 대한 추종성이 우수하기 때문에 바람직하다. 상기 직물 프리프레그의 방직 구조의 형태는 특별히 한정되지 않지만, 평직, 능직, 주자직, 레노직, 모사직, 사문직 등의 다양한 방직 형태를 취해도 된다. 또한, 직물을 구성하는 섬유 다발의 폭은 모든 섬유 다발에서 균일해도 되고, 섬유 다발에 따라 상이한 폭을 갖고 있어도 된다. 각각의 섬유 다발을 구성하고 있는 섬유 필라멘트수는 특별히 한정되지 않지만, 취급성의 면에서는 1,000 내지 12,000개가 바람직하고, 1,000 내지 5,000개이면 직물의 눈 흐트러짐이 눈에 띄기 어려워지기 때문에 보다 바람직하다.
- [0050] 열경화성 수지 A로서는, 상기 발열량 조건을 충족하는 열경화성 수지이면 특별히 한정되지 않고, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐에스테르 수지, 에폭시 수지, 벤조옥사진 수지, 페놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지 및 폴리이미드 수지 등을 들 수 있다. 이들 수지를 변성제에 의해 변성시킨 것이나, 2종 이상의 블렌드 수지를 사용할 수도 있다. 또한, 이들 열경화성 수지는 열에 의해 자기 경화하는 수지여도 되고, 경화제나 경화 촉진제 등을 포함하는 것이어도 된다. 또한, 내열성이나 역학 특성을 향상시킬 목적에서 필러 등이 혼합되어 있는 것이어도 된다.
- [0051] 본 발명에 있어서의 불연속 섬유 프리프레그란, 일방향으로 배향된 불연속 강화 섬유와 매트릭스 수지를 포함한다. 구체적으로는, 일방향으로 배향된 강화 섬유와 열경화성 수지 B를 포함하는 프리프레그에 대하여 강화 섬유를 절단하는 방향으로 복수의 절입을 삽입한 절입 프리프레그여도 되고, 일방향 프리프레그를 작게 재단한 것을 섬유 방향이 일치하도록, 또한 각각이 겹치지 않도록 배열함으로써 얻어지는 시트상 기재여도 된다. 리사이클 섬유를 유수에 의해 일방향으로 정렬시킨 섬유 기재에 수지를 함침시킨 것이어도 된다. 또한, 섬유 기재를 인장함으로써 단속적으로 섬유를 파단시킨 섬유 기재에 수지를 함침시킨 것이어도 된다. 강화 섬유를 불연속 강화 섬유 R₂로 함으로써, 프리프레그 적층체를 곡면에 추종시키거나, 불연속 섬유 프리프레그를 유동시켜서 리브를 마련시키거나 할 수 있어, 복잡 형상을 갖는 섬유 강화 플라스틱을 얻을 수 있다.
- [0052] 불연속 강화 섬유 R₂의 소재는 특별히 한정되지 않고 유리 섬유, 케블라 섬유, 탄소 섬유, 그래파이트 섬유, 보론 섬유, 아라미드 섬유 등이어도 된다. 그중에서도 특히 탄소 섬유는, 이들 강화 섬유 소재 중에서도 경량이며, 게다가 비강도 및 비탄성률에 있어서 특히 우수한 성질을 갖고 있는 점에서 바람직하다.
- [0053] 열경화성 수지 B로서는, 상기 발열량 조건을 충족하는 열경화성 수지이면 특별히 한정되지 않고, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐에스테르 수지, 에폭시 수지, 벤조옥사진 수지, 페놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지 및 폴리이미드 수지 등을 들 수 있다. 이들 수지를 변성제에 의해 변성시킨 것이나, 2종 이상의 블렌드 수지를 사용할 수도 있다. 또한, 이들 열경화성 수지는 열에 의해 자기 경화하는 수지여도 되고, 경화제나 경화 촉진제 등을 포함하는 것이어도 된다. 내열성이나 역학 특성을 향상시킬 목적에서 필러 등이 혼합되어 있는 것이어도 된다.
- [0054] 상기 열경화성 수지 A 및 열경화성 수지 B로서는, 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 에폭시 수지를 사용함으로써 기계 특성이나 내열성이 보다 우수한 섬유 강화 플라스틱을 얻을 수 있다.
- [0055] 불연속 섬유 프리프레그에 있어서의 불연속 강화 섬유의 체적 함유율(Vf)에 대해서는 특별히 한정은 없고, 적절히 선택할 수 있지만, 충분한 역학 특성 및 형상 추종성을 발현시키기 위해서는 Vf=40 내지 65%인 것이 바람직

하다.

- [0056] 이하의 설명에서는, 특히 불연속 섬유 프리프레그를 절입 프리프레그로 한 경우에 대하여 기재한다. 불연속 섬유를 절입 프리프레그로 함으로써, 정밀도가 좋은 일방향 방향성과 높은 섬유 함유율을 갖는 불연속 섬유 프리프레그를 얻을 수 있다.
- [0057] 일방향으로 배향된 강화 섬유에 절입을 삽입하여 절입 프리프레그를 제조하는 방법에 대해서는, 날을 표면에 배치한 회전날에 프리프레그를 가압하여 제조해도 되고, 톱슨 날을 사용하여 프리프레그를 간헐 프레스함으로써 제조해도 되고, 레이저를 사용하여 강화 섬유를 절단함으로써 제조해도 된다.
- [0058] 본 발명에 있어서, 절입 프리프레그는, 양호한 형상 추종성을 부여하기 위하여 실질적으로 모든 강화 섬유가 절입에 의해 절단되어 있는 것이 바람직하다. 실질적으로 모든 강화 섬유가 절입에 의해 절단되어 있다면, 절단 전의 연속 강화 섬유 개수 중 95% 이상의 개수가 절입에 의해 절단되어 있는 것을 가리킨다. 절입 프리프레그 내의 실질적으로 모든 강화 섬유가 절입에 의해 절단되어 있는지의 여부는, 1cm폭의 샘플을 대표로서 추출하고, 10cm 이상의 길이의 강화 섬유를 연속 섬유로 간주하여 확인한다. 즉, 먼저, 절입 프리프레그 1층에 있어서의 임의의 개소에서, 강화 섬유의 섬유 방향과 수직인 단면을 갖도록 1cm×1cm의 소편을 잘라내서 경화시키고, 강화 섬유의 섬유 방향에 직각인 단면을 연마하여, 해당 단면의 화상을 얻는다. 그리고, 화상 처리에 의해 강화 섬유부와 수지부를 2치화하고, 단면에 포함되는 강화 섬유수(N1)를 카운트한다. 이어서, 절입 프리프레그 1층에 있어서의 임의의 개소에서, 강화 섬유의 섬유 방향의 거리가 20cm가 되고, 강화 섬유의 섬유 방향과 수직인 단면을 갖도록, 20cm×1cm의 부분을 잘라내고, 고온에서 수지를 연소제거한다(연소제거법). 수지를 연소제거하기 위한 온도는, 수지종에 따라 상이한데, 예를 들어 에폭시 수지라면 500℃이다. 그리고, 나머지 강화 섬유로부터, 10cm 이상의 길이의 강화 섬유의 수(N2)를 카운트한다. N2가 N1의 5% 이하이면, 절단 전의 연속 섬유 중 95% 이상의 개수가 절입에 의해 절단되었다고 간주한다.
- [0059] 프리프레그에 절입을 삽입하여 절입 프리프레그로 함으로써, 절입 프리프레그에 포함되는 강화 섬유의 섬유 길이가 불연속이 되고, 성형 시에 높은 형상 추종성을 갖는다. 그 결과, 가열·가압 시에 절입 프리프레그가 유동하여, 형에 추종하여 복잡 형상을 갖는 섬유 강화 플라스틱을 제조할 수 있다.
- [0060] 절입 프리프레그에 삽입되는 절입의 바람직한 절입각은, 섬유의 배향 방향을 0°로 했을 때의 절입각 θ 의 절댓값이 $0^\circ \leq \theta < 45^\circ$ 인 것이 바람직하고, $2^\circ \leq \theta < 25^\circ$ 인 것이 양호한 표면 품질을 얻기 위해서는 보다 바람직하다. 또한, 절입 프리프레그에 삽입되는 각 절입의 길이 X는 $0.1\text{mm} \leq X < 50\text{mm}$ 인 것이 바람직하고, $0.5\text{mm} \leq X < 10\text{mm}$ 인 것이 보다 바람직하다. 절입의 길이 X가 상기 바람직한 범위이면, 섬유 강화 플라스틱으로 했을 때에 절입의 개구가 눈에 띄지 않아 표면 품질의 저하를 방지할 수 있다.
- [0061] 본 발명에 있어서 불연속 섬유 프리프레그에 포함되는 불연속 강화 섬유 R₂의 길이 Y는 $1\text{mm} \leq Y < 100\text{mm}$ 인 것이 바람직하고, $10\text{mm} \leq Y < 50\text{mm}$ 인 것이 양호한 역학 특성을 발현시키는 데 있어서는 보다 바람직하다. 불연속 강화 섬유 R₂의 길이 Y가 상기 바람직한 범위이면 섬유 강화 플라스틱으로 했을 때에 충분한 역학 특성을 발현하는 한편, 성형 시의 형상 추종성이 손상될 일은 없다.
- [0062] 본 발명에 있어서의 프리프레그 적층체는, 상기 직물 프리프레그 및 상기 불연속 섬유 프리프레그를 적층함으로써 얻어진다. 본 발명에 따른 프리프레그 적층체는, 적어도 한쪽 표면에 직물 프리프레그를 가짐으로써, 섬유 강화 플라스틱의 양호한 역학 특성 및 표면 품질이 실현된다. 그 이외에는, 프리프레그 적층체의 적층 구성은, 특별히 한정되지 않고 용도에 따라서 임의로 적층되어도 된다. 프리프레그 적층체의 대표적인 적층 구성으로서, 예를 들어, 불연속 섬유 프리프레그를, 강화 섬유의 섬유 방향을 0°로 한 경우에 [+45° / 0° / -45° / 90°]_S의 의사 등방 적층으로 적층한 뒤, 적층체의 한쪽 표면에 직물 프리프레그를 적층함으로써 프리프레그 적층체로 해도 되고, 불연속 섬유 프리프레그를 [0° / 90°]_{2S}의 크로스 플라이 적층 구성으로 적층한 뒤, 적층체의 적어도 한쪽 표면에 직물 프리프레그를 적층함으로써 프리프레그 적층체로 해도 된다. 또한, 프리프레그 적층체는 양쪽 표면에 직물 프리프레그가 배치되어 있어도 된다. 또한, 프리프레그 적층체는 필요에 따라서 일방향 연속 섬유 프리프레그나 수지 시트 등, 다른 시트상 기재를 포함해도 된다.
- [0063] 본 발명에 있어서, 직물 프리프레그에 포함되는 열경화성 수지 A의 경화 속도보다도 불연속 섬유 프리프레그에 포함되는 열경화성 수지 B의 경화 속도가 빠른 쪽이, 성형 시의 직물의 눈 흐트러짐이 억제되기 때문에 바람직하다.
- [0064] 시차 주사 열량 분석계(DSC)로 관측되는 히트 플로우는, 열경화성 수지의 반응에 의한 것이며, DSC의 등온 측정

에 있어서, 히트 플로우가 나타날 때까지의 시간은, 열경화성 수지의 반응 속도를 판단하는 기준이 된다. 즉, DSC의 등은 측정에서 나타나는 히트 플로우의 피크 톱(이하, 피크 톱)은 열경화성 수지의 가교 반응이 가장 활발화되는 상태를 나타내고 있어, 경화 속도의 지표로서 사용할 수 있다. 그러나, 피크 톱은 DSC 측정의 조건에 크게 의존하기 때문에, 재현성을 갖는 수치를 취득하는 것이 곤란한 경우가 있었다. 이 때문에, 본 발명에서는, 경화 속도의 지표로서, 안정적으로 재현성을 갖는 수치가 얻어지는 총발열량에 기초한 평가를 채용하였다.

[0065] 본 발명에 있어서의 평가 방법을 이하에 상세하게 기재한다.

[0066] 도 1은 수지 샘플에 대하여 상기 조건에서 DSC 측정을 실시했을 때에 얻어지는 경화 발열에 의한 히트 플로우 곡선(1)의 일례를 모식적으로 도시한 것이다. 임의의 베이스 라인(2)과 히트 플로우 곡선(1)으로 둘러싸인 부분이 경화 반응에 의한 발열을 나타내고, 이 면적(3)이 총발열량이 된다. 도 1에 있어서의 반응 종료 시각 T_h 및 반응 개시 시각 T_s 는, 이하와 같이 정의된다. 반응 종료 시각 T_h 는 피크 톱부터 계속 종료까지의 사이에서 발열량이 최솟값을 취한 시각으로 한다. 베이스 라인(2)은 T_h 에 있어서의 히트 플로우로부터 수평하게 그은 직선으로 한다. 또한, 베이스 라인(2)과 히트 플로우 곡선(1)이 계속 개시 후 최초로 교차하는 점의 시각을 반응 개시 시각 T_s 로 한다. 열경화성 수지 A 및 열경화성 수지 B 각각에 대하여 열량 분석을 실시하여 히트 플로우 곡선(1)을 취득하고, 총발열량을 구하고, 반응 개시 시각 T_s 로부터의 누계의 발열량(4)이 총발열량 100% 중 50%를 처음으로 초과한 시간을 반경화 시간 T_a 및 T_b 로 한다. 여기에서는, 열경화성 수지 A의 반경화 시간을 T_a , 열경화성 수지 B의 반경화 시간을 T_b 로 나타낸다. T_a 및 T_b 는 값이 작을수록, 보다 단시간에 경화 반응의 절반이 완료된 것을 나타내고 있고, 경화가 진행되는 속도가 높은 것을 나타낸다.

[0067] 본 발명의 프리프레그 적층체는 평판상이어도 되지만, 반드시 평판상은 아니어도 된다. 평판상이면, 직물 프리프레그에 불연속 섬유 프리프레그를 적층한 프리프레그 적층체를 프레스 성형이나 오토클레이브 성형 등의 가열·가압 수단에 의해 복잡 형상을 갖는 섬유 강화 플라스틱으로 성형한다. 여기서, 본 발명에 따른 「가열·가압」이란, 압력을 가하면서 행하는 가열이다. 평판상이 아닐 경우에는, 직물 프리프레그와 불연속 섬유 프리프레그를, 순서대로 형에 부형하면서 적층하여, 프리프레그 적층체로 하는 경우를 의미한다. 그 때, 직물 프리프레그와 불연속 섬유 프리프레그가 완전히 밀착해 있지 않은 경우도 본 발명의 프리프레그 적층체의 양태에 포함되는 것으로 한다.

[0068] 본 발명의 프리프레그 적층체의 형태로서, 상기 프리프레그 적층체가, 상기 절입 프리프레그의 실질적으로 모든 강화 섬유가 절입에 의해 절단되어 있고, 절입의 평균 길이 x 와 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유 R_2 의 평균 길이 y 가, $y < 6x + 10$ 이 되는 절입 프리프레그를 포함하는 것이 바람직하다.

[0069] 도 2에, 일방향 프리프레그에 절입(5)을 삽입하여 얻어지는 절입 프리프레그의 일례를 도시한다. 본 발명에 있어서, 프리프레그 적층체에 포함되는 일방향 프리프레그가 연속한 강화 섬유만으로 이루어질 경우, 즉, 불연속 강화 섬유를 포함하지 않고, 예로서는 강화 섬유를 절단하는 절입이 하나도 삽입되어 있지 않았을 경우, 프리프레그 적층체를 가열·가압했을 때에 형의 요철부로 연속 강화 섬유가 떠받쳐져서, 복잡 형상에 형상 추종시키는 것은 매우 어렵다. 이 때문에, 본 발명에서는, 프리프레그 적층체에 형상 추종성을 부여하기 위해서, 불연속 섬유 프리프레그를 사용하는 것이어서, 절입이 삽입된 절입 프리프레그를 사용하는 것이 바람직하다. 절입의 형상이나 배치 패턴을 바꿈으로써 형상 추종성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 도 2에 있어서 절입의 길이 X (이하, 절입 길이라고 하는 경우가 있다)가 길수록, 또한 절입에 의해 절단되는 불연속 강화 섬유 R_2 의 길이 Y (이하, 섬유 길이라고 하는 경우가 있다)가 짧을수록, 절입 프리프레그는 높은 형상 추종성을 갖는다. 따라서, 본 발명의 프리프레그 적층체는, 역학 특성보다도 형상 추종성을 중시하는 경우, $y < 6x + 10$ 을 충족하는 절입 프리프레그가 포함되는 것이 바람직하다.

[0070] 또한, 본 발명에 있어서의 절입의 평균 길이 x 란, 절입 프리프레그에 삽입된 모든 절입의 길이 X 의 평균값으로 하는 것이 이상적이지만, 실제로 모든 절입의 길이를 측정하는 것은 현실적이지 않기 때문에, 절입 프리프레그를 디지털 현미경 등의 촬영 장치를 사용하여 촬영한 화상을 사용하여 측정된 값으로부터 구한 평균값을 절입의 평균 길이로 한다. 절입의 패턴은, 절입 프리프레그를 임의의 위치에서 촬영하여 얻어진 화상 상의 절입의 단부끼리를 선분으로 연결함으로써 추출할 수 있다. 예를 들어, 절입이 어떠한 각도로 삽입되어 있는지, 복수의 절입은 평행하게 삽입되어 있는지, 등간격으로 삽입되어 있는지, 등의 패턴을, 하나의 절입에 있어서의 단부끼리를 선분으로 연결함으로써 추출한다. 선분의 길이를 절입의 길이로 하여, 함께 10개의 절입의 길이를 측정하고, 그의 평균값을 절입의 평균 길이로 한다. 절입은 직선상이어도 되고, 곡선상이어도 되는데, 절입이 곡선상

인 경우에는, 그 절입의 단부끼리를 연결한 선분의 길이를 절입의 길이 X로 한다.

[0071] 마찬가지로, 본 발명에 있어서의 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유 R₂의 평균 길이 y는, 절입의 평균 길이와 동일하도록 디지털 현미경 등의 촬영 장치를 사용하여 촬영한 화상을 사용하여 측정된 값으로부터 구한 평균값을 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유 R₂의 평균 길이로 한다. 화상 상에 있어서, 강화 섬유의 섬유 방향 상에서 평행하게 인접하는 2개의 절입을 선정하고, 각각의 절입에 있어서의 단부끼리를 선분으로 연결함으로써 절입 패턴을 추출한다. 그리고, 당해 2개의 인접한 절입 사이의, 강화 섬유의 섬유 방향에 평행한 방향의 거리를 강화 섬유의 길이로 하여, 합계 10개의 선분 간에 대하여 강화 섬유의 길이를 측정하고, 그의 평균값을 절입에 의해 절단된 강화 섬유의 평균 길이 y로 한다.

[0072] 본 발명의 프리프레그 적층체의 다른 형태로서, 절입의 평균 길이 x와 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유 R₂의 평균 길이 y가, $y \geq 6x + 10$ 이 되는 절입 프리프레그를 포함하는 것을 들 수 있다.

[0073] 절입 프리프레그에 포함되는 불연속 강화 섬유 R₂는 배향각이 랜덤하지 않고, 강화 섬유가 일방향으로 배향된 프리프레그로부터 얻어지기 때문에, 강화 섬유의 배향 불균일이나 분포 불균일이 발생할 일은 없이, 높은 역학 특성을 갖는 섬유 강화 플라스틱을 제조할 수 있다. 절입 프리프레그의 역학 특성은 절입의 형상이나 배치 패턴에 의해 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 절입의 길이 X가 짧을수록, 또한 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유 R₂의 길이 Y가 길수록, 절입을 행하기 전의 원래의 프리프레그의 역학 특성으로부터의 녹다운이 낮아, 높은 역학 특성을 발현한다. 따라서, 본 발명의 프리프레그 적층체는, 형상 추종성보다도 역학 특성을 중시하는 경우에는, $y \geq 6x + 10$ 을 충족하는 절입 프리프레그가 포함되는 것이 바람직하다.

[0074] 본 발명의 다른 프리프레그 적층체의 바람직한 형태로서는, 프리프레그 적층체에 포함되는 각 불연속 섬유 프리프레그의 각각의 적층면의 표면적이, 적어도 한쪽 표면층에 배치된 직물 프리프레그 외표면의 표면적 100%에 대하여 80% 이상 100% 미만이어도 된다. 직물 프리프레그의 외표면에, 적층 방향의 면에 있어서의 요철은 포함하지만, 직물 프리프레그의 측면은 포함하지 않는다. 프리프레그 적층체의 양쪽 적층면에 직물 프리프레그가 배치되는 경우에는, 양면 중에서 상기 표면적이 큰 쪽의 직물 프리프레그를 선택하고, 불연속 섬유 프리프레그와의 관계가 상기한 바와 같으면 된다. 무엇보다, 상기 양쪽 표면층의 각각의 직물 프리프레그가, 불연속 섬유 프리프레그와 상기 관계로 되어 있어도 된다. 상기 불연속 섬유 프리프레그에 포함되는 불연속 강화 섬유 R₂는 섬유 길이가 짧고, 가열·가압 시의 형상 추종성을 갖고 있기 때문에, 불연속 섬유 프리프레그의 표면적을 직물 프리프레그의 표면적 100%에 대하여 80% 이상 100% 미만으로 함으로써, 가열·가압 시에 불연속 섬유 프리프레그를 신장 또는 유동시켜서 복잡 형상을 갖는 형에 추종시킬 수 있어, 형의 캐비티 내에 기체가 충전되지 않는 개소가 발생하는 것을 유효하게 방지할 수 있다.

[0075] 구체적으로는, 섬유 강화 플라스틱을 얻기 위한 프리폼으로서 직물 프리프레그와 불연속 섬유 프리프레그를 형에 부형하면서 프리프레그 적층체를 얻는 경우, 직물 프리프레그는 신장하기 어렵기 때문에, 형의 요철에 신중하게 따르게 하는데, 불연속 섬유 프리프레그는 가열 가압함으로써 형의 요철을 따르게 할 수 있으므로, 프리폼의 시점에서는 형의 요철에 신중하게 따르게 할 필요가 없어, 프리프레그 적층체로서는 직물 프리프레그보다도 표면적이 작아진다. 직물 프리프레그를 형의 요철을 따르게 한 뒤에 불연속 섬유 프리프레그를 그 위에 배치하는 경우, 직물 프리프레그와 불연속 섬유 프리프레그는 금형의 볼록부 부근에서만 접촉하고, 오목부 부근에서는 접촉하지 않는 형태를 취한다. 이와 같이, 프리프레그 적층체를 구성하는 직물 프리프레그 및 불연속 섬유 프리프레그는 반드시 적층면 전체에서 밀착해 있을 필요는 없고, 금형의 형상에 따라서 각각의 프리프레그가 접촉하지 않는 개소를 포함하고 있어도 된다. 보다 바람직하게는, 불연속 섬유 프리프레그의 표면적이 상기 일면 또는 양면에 있어서의 직물 프리프레그의 표면적 100%에 대하여 80% 이상 95% 이하로 되는 것이다.

[0076] 또한 본 발명에서는, 상기 프리프레그 적층체를 성형용의 형에 배치하는 배치 공정, 프리프레그 적층체를 예열하는 예열 공정, 프리프레그 적층체를 가열·가압하여 섬유 강화 플라스틱으로 하는 성형 공정을 포함하는 섬유 강화 플라스틱의 제조 방법을 제공한다.

[0077] 상기 형의 형태는 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로는 하형(6)과 상형(7)으로 이루어지는 것이 사용된다. 도 3은, 섬유 강화 플라스틱의 제조 방법의 각 공정의 일례를 도시한 모식도이다. 본 발명에 있어서의 배치 공정이란, 형 밖에서 제조된 상기 프리프레그 적층체(8)를 도 3의 (a)에 도시된 바와 같이 하형(6)에 배치하는 공정, 혹은 하형(6) 상에서 직물 프리프레그(9) 및 불연속 섬유 프리프레그(10)를 적층하여 상기 프리프레그 적층체(8)로 하는 공정을 말한다. 배치 공정에서는, 도 3의 (a)와 같이 프리프레그 적층체의 직물 프리프레그(9)가

배치된 표면과 하형(6) 표면이 접하도록 배치해도 되고, 혹은 불연속 섬유 프리프레그(10)가 배치된 표면과 하형(6) 표면이 접하도록 배치해도 되는데, 전자의 경우에는 직물 프리프레그를 우선적으로 가열할 수 있기 때문에 바람직하다. 프리프레그 적층체 전체를 균질하게 가열하고자 하는 경우, 하형(6)에 프리프레그 적층체(8)를 배치 후, 프리프레그 적층체(8)에 큰 압력이 부하되지 않도록 주의하면서, 프리프레그 적층체(8) 상에 상형(7)을 배치해도 된다.

[0078] 본 발명에 있어서의 예열 공정이란, 형에 배치된 프리프레그 적층체를, 압력을 부여하기 전에 가열하는 공정이다(이하, 프리프레그 적층체에 압력을 부여하기 전에 가열하는 것을 예열이라고 한다). 본 발명에 있어서, 예열 공정에 의해, 직물 프리프레그에 포함되는 열경화성 수지 A의 경화를 불연속 섬유 프리프레그에 포함되는 열경화성 수지 B의 경화보다도 먼저 진행시켜, 후술하는 성형 공정 실시시의 직물 프리프레그의 눈 흐트러짐을 억제할 수 있다. 프리프레그 적층체를 예열하는 방법으로는, 배치 공정에서 프리프레그 적층체(8)를 형에 배치한 후에 상하형의 온도를 상승시킴으로써 예열해도 되고, 미리 표면이 예열된 하형(6)에 프리프레그 적층체(8)를 배치함으로써 예열해도 된다. 특히 후자의 경우에는, 배치 공정 후 즉시 예열 공정을 개시할 수 있기 때문에, 생산성을 향상시키는 점에서 바람직하다. 예열 공정을 실시하는 형의 온도는 특별히 한정되지 않지만, 100℃ 이상이면 상기 Ta와 Tb의 차에 의한 효과가 현저하게 나타나는 점에서 바람직하고, 110℃ 이상 180℃ 이하이면 보다 빠르게 수지의 경화가 진행하여 성형 시간이 단축되기 때문에 바람직하다. 프리프레그 적층체의 예열에 써버리는 시간에 대해서는 5초 이상 300초 이하인 것이 바람직하다. 예열 시간이 상기 바람직한 범위일 경우, 열경화성 수지 A의 경화를 제어하면서 충분히 진행시킬 수 있다. 보다 바람직한 예열 시간은 10초 이상 180초 이하이다.

[0079] 본 발명에 있어서의 성형 공정이란, 도 3의 (b)에 도시하는 바와 같이 예열 공정에서 예열된 프리프레그 적층체를 상하형으로 가열·가압하여, 섬유 강화 플라스틱으로 하는 공정이다. 예열 공정 후에 프리프레그 적층체를 가열·가압함으로써 직물 프리프레그의 변형을 억제하면서, 형상 추종성이 높은 불연속 섬유 프리프레그가 유동하고, 형의 캐비티 내에 충전한다. 이때, 불연속 섬유 프리프레그가 유동함으로써 직물 프리프레그의 측면 및 주위를 충전하는 경우가 있더라도, 본 발명에 있어서의 직물 프리프레그를 구성하는 섬유 다발의 움직임이 억제되어, 눈 흐트러짐이 방지된다. 가열·가압하는 수단은, 예를 들어 프레스기를 사용한 프레스 성형에 의해 실시되는 것이어도 된다.

[0080] 본 발명의 섬유 강화 플라스틱의 제조 방법의 다른 양태로서, 프리프레그 적층체 표면의 한쪽이 불연속 섬유 프리프레그의 표면에 의해 형성되는 경우, 예를 들어, 프리프레그 적층체의 한쪽 외표면을 표면 S₁로 하면, 직물 프리프레그의 표면이 표면 S₁을 형성하고 있고, 상기 프리프레그 적층체의 다른 한쪽 외표면을 표면 S₂로 하면, 불연속 섬유 프리프레그의 표면에서 표면 S₂가 형성되어 있는 경우에 있어서, 상기 표면 S₂에 접하는 형의 표면적이, 표면 S₂의 표면적 100%에 대하여 100%보다 크고 200% 미만이 되는 것도 바람직하다. 여기에서 말하는 형의 표면적이란, 상기 성형 공정에서 가열·가압을 실시하기 직전에 프리프레그 적층체의 표면 S₂와 접하고 있는 형에 있어서, 형을 폐쇄한 때에 형 내에 기체가 완전히 충전되었다고 가정한 경우에, 유동한 기체와 접촉할 수 있는 표면의 면적을 가리킨다. 프리프레그 적층체의 표면 S₂의 표면적 100%에 대하여 상기 형의 표면적을 100%보다 크고 200% 미만으로 함으로써, 상기 성형 공정에서 불연속 섬유 프리프레그가 유동하여 형의 캐비티 내를 충분히 충전하여, 복잡 형상을 갖는 섬유 강화 플라스틱을 제조할 수 있다. 보다 바람직하게는, 110% 이상 150% 이하이다.

[0081] 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 얻어지는 섬유 강화 플라스틱은, 직물 프리프레그에 기인하는 방직 구조의 표면 외관을 갖고, 불연속 섬유 프리프레그에 기인한 섬유 길이가 짧은 강화 섬유를 포함한다. 즉, 섬유 강화 플라스틱에 층 L₁과 복수의 층 L₂가 포함되고, 양자가 적층 구조를 취하는 것으로 하고, 상기 층 L₁은 섬유 강화 플라스틱의 적어도 한쪽 표면에 존재하고, 강화 형태가 방직 구조를 갖는 강화 섬유 및 수지를 포함하고, 상기 층 L₂는, 불연속 강화 섬유 및 수지를 포함하는 것으로 했을 때, 섬유 강화 플라스틱 내의 상기 층 L₁의 섬유 유동도가, 1.0 내지 5.0인 섬유 강화 플라스틱이다.

[0082] 상기에 있어서, 층 L₁은 상기 프리프레그 적층체에 있어서의 직물 프리프레그가 경화한 층을 가리킨다. 기하 형상 디자인의 부여나 표면 품질의 향상을 위해서는 섬유 강화 플라스틱의 표면에 강화 섬유가 방직 구조를 갖는 층 L₁이 마련되어 있는 것이 바람직하다. 층 L₁에 포함되는 강화 섬유의 방직 구조의 형태는 특별히 한정되지 않고 예를 들어, 서로 평행해지도록 일방향으로 정렬된 복수개의 섬유 다발과, 그들에 직교하는 보조 섬유가 서

로 교착하여 방직 구조를 이루는 일방향 직물, 혹은 복수개의 섬유 다발을 2 방향으로 직성하여 이루어지는 2축 직물, 나아가 각각 평행하게 정렬된 섬유 다발을 서로 섬유 방향이 상이하도록 다단으로 적층하고, 그들을 스티칭 등으로 접합한 다축 직물 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 서로 직교하는 섬유 다발을 포함하는 2축 직물은 입체 형상에 대한 추종성이 우수하기 때문에 바람직하고, 평직, 능직, 주자직, 레노직, 모사직, 사문직 등의 다양한 방직 형태를 취해도 된다. 또한, 직물을 구성하는 섬유 다발의 폭은 모든 섬유 다발에서 균일해지고, 섬유 다발에 따라 상이한 폭을 갖고 있어도 된다. 또한, 층 L₂는 상기 프리프레그 적층체에 있어서의 불연속 섬유 프리프레그가 경화한 층을 나타낸다. 층 L₂에 포함되는 강화 섬유는 복잡 형상에 추종하기 위하여 강화 섬유의 길이가 1 내지 100mm인 것이 바람직하고, 10 내지 50mm이 보다 바람직하다.

[0083] 층 L₁ 및 층 L₂에 포함되는 강화 섬유는 특별히 한정되지 않고 유리 섬유, 케블라 섬유, 탄소 섬유, 그래파이트 섬유, 보론 섬유, 아라미드 섬유 등이어도 된다. 그중에서도 특히 탄소 섬유는, 이들 강화 섬유 중에서도 경량이며, 게다가 비강도 및 비탄성률에 있어서 특히 우수한 성질을 갖고 있는 점에서 바람직하다. 또한, 층 L₁에 포함되는 수지는, 열경화성 수지가 경화한 것이면 특별히 한정되지 않고, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐에스테르 수지, 에폭시 수지, 벤조옥사진 수지, 페놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지 및 폴리이미드 수지 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 내열성이나 역학 특성을 향상시킬 목적에서 필러 등이 혼합되어 있는 것이어도 된다.

[0084] 층 L₂에 포함되는 수지로서는 열경화성 수지가 경화한 것이면 특별히 한정되지 않고, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐에스테르 수지, 에폭시 수지, 벤조옥사진 수지, 페놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지 및 폴리이미드 수지 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 내열성이나 역학 특성을 향상시킬 목적에서 필러 등이 혼합되어 있는 것이어도 된다.

[0085] 본 발명에 있어서의 섬유 유동도란, 층 L₁ 중의 방직 구조를 갖는 강화 섬유의 섬유 다발의 폭을 h로 하고, 섬유 강화 플라스틱에 포함되는 h의 최댓값을 h_{max}, h의 최솟값을 h_{min}으로 했을 때, h_{max}/h_{min}로 정의되는 값을 말한다. 또한, 여기에서 말하는 섬유 다발의 폭 h란, 해당 섬유 다발을 구성하는 섬유 중, 가장 외측에 위치하는 2개의 섬유 간의 거리를 가리킨다.

[0086] 도 4는, 섬유 강화 플라스틱에 있어서의 층 L₁의 외관의 예를 모식적으로 도시한 것이다. 평직을 예로서 나타냈지만, 평직에 한정되지 않고, 여러가지 방직 형태여도 된다. 종사(11) 및 횡사(12)에 의해 방직 구조가 형성되어 있다. 섬유 다발의 폭이 가장 좁은 개소(13)에서의 섬유 다발의 폭이 h_{min}, 섬유 다발의 폭이 가장 넓은 개소(14)에 있어서의 섬유 다발의 폭이 h_{max}가 된다. 층 L₁을 형성하는 강화 섬유의 단부에 닿는 섬유 다발(예를 들어 섬유 다발(15))은 섬유 다발의 일부가 결여되어 있을 가능성이 있기 때문에, 섬유 유동도의 평가의 대상으로부터는 제외한다.

[0087] 섬유 다발 폭은, 눈으로 보아 정규나 노기스 등을 사용하여 계측한다. 디지털 스코프를 사용하여 층 L₁의 표면 화상을 취득하고, 화상 처리 소프트웨어를 이용하여 계측하는 방법도 허용된다.

[0088] 섬유 강화 플라스틱의 섬유 유동도가 5.0을 초과하는 경우에는, 방직 구조를 구성하는 섬유 다발의 눈 흐트러짐이 큰 것을 나타내고 있어, 표면 품질이 떨어진다. 섬유 유동도의 바람직한 상한은 2.5이다.

[0089] 본 발명의 섬유 강화 플라스틱의 바람직한 형태로서, 상기 적층 구조를 적층 방향으로 절단한 단면에 있어서의 각각의 층 L₂에 대하여 측정된 분산 파라미터가, 10% 이하로 되는 것을 들 수 있다.

[0090] 여기서, 분산 파라미터란, 섬유 강화 플라스틱의 적층 방향을 가로 지르는 방향의 단면에 보이는 층 L₂ 중의 강화 섬유의 단면을 무작위로 100개 추출하고, 단면 형상을 타원에 근사했을 때에, 당해 100개의 단면의 긴 직경의 표준 편차/평균값을 의미한다. 상기 적층 방향을 가로 지르는 방향에 대해서는 특별히 한정은 없고, 단면을 가로 지르는 방향이면 임의의 각도를 취해도 된다. 또한, 임의의 상기 적층 방향을 가로 지르는 단면을 관찰하고, 한번이라도 상기 분산 파라미터 범위를 충족하는 단면이 존재하면, 본 요건을 충족시키는 것이라고 판단한다. 섬유 강화 플라스틱의 층 L₂에 있어서, 강화 섬유가 일방향으로 배향되어 있는 경우에는 강화 섬유의 단면 형상은 동일하게 된다. 예를 들어, 섬유 방향에 대하여 직각에 가까운 단면에서는 강화 섬유의 단면 형상은 긴 원에 가까운 타원이 되고, 섬유 방향에 대하여 비스듬한 단면에서는 강화 섬유의 단면 형상은 긴 직경과 짧은 직경의 차가 큰 타원이 된다. 본 발명에서는, 섬유 강화 플라스틱의 적층 방향을 가로 지르는 단면에 있어서

적층 방향으로 시인할 수 있는 층 L_2 가 존재하고, 또한 해당 층 내에 있어서 분산 파라미터가 10% 이하인 것은, 층 L_2 내에 있어서 강화 섬유가 일방향으로 배향되어 있는 것을 나타낸다. 섬유 강화 플라스틱의 각 층 L_2 에 포함되는 섬유가 일방향으로 배향되어 있는 경우, 섬유의 분포 불균일이나 배향 불균일이 억제되어, 섬유 강화 플라스틱이 양호한 역학 특성을 발현하기 때문에 바람직하다.

[0091] 분산 파라미터는, 상기한 바와 같이 얻어진 섬유 강화 플라스틱의 단면 화상을, 디지털 스코프 등을 사용하여 취득하고, 해당 단면의 화상으로부터 무작위로 100개의 강화 섬유 단면을 선택하고, 선택된 강화 섬유의 단면 형상을 타원으로 간주하여 그의 긴 직경을 측정하고, 긴 직경의 표준 편차/평균값을 구함으로써 측정한다. 또한, 강화 섬유의 단면 형상을 타원으로 간주했을 때의 긴 직경이란, 취득된 강화 섬유 단면의 원주 상의 임의의 2점을 직선으로 연결했을 때의 직선의 길이의 최대값으로 한다.

[0092] 본 발명에서는, 섬유 강화 플라스틱이 복수의 층 L_2 를 갖고, 적층 방향을 가로 지르는 임의의 위치에서 절단하여 얻어지는 단면 내에 보이는 하나의 층 L_2 에 있어서, 강화 섬유의 단면을 무작위로 100개 추출하고, 이들의 섬유 단면 형상을 타원에 근사했을 때에, 추출된 100개의 단면의 긴 직경의 평균값 D_1 을 구하고, 전술한 단면과 동일한 단면 내의 다른층 L_2 에 있어서, 강화 섬유의 단면을 무작위로 100개 추출하고, 이들 섬유 단면 형상을 타원에 근사했을 때에, 추출된 100개의 단면의 긴 직경의 평균값 D_2 를 구한 경우, D_1 이 D_2 의 2배 이상으로 되는 단면이 존재하는 것이 보다 바람직한 양태이다. 상기 적층 방향을 가로 지르는 방향에 대해서는 특별히 한정은 없고, 단면을 가로 지르는 방향이면 임의의 각도를 취해도 된다.

[0093] D_1 이 D_2 의 2배 이상으로 된다면, 섬유 강화 플라스틱을 구성하는 복수의 층 L_2 에 있어서, 각 층 L_2 에 포함되는 강화 섬유의 배향 방향이 상이한 조가 존재하는 것을 나타낸다. 섬유 강화 플라스틱에 있어서 복수의 방향으로 강화 섬유가 배향되어 있음으로써, 섬유 강화 플라스틱이 갖는 역학적 특성이 등방적인 것이 되기 때문에 바람직하다. 또한, 3 이상의 층 L_2 가 존재할 때, 그중 하나의 층의 섬유 단면의 긴 직경 평균값이 다른 몇개의 층의 긴 직경 평균값의 2배 이상이 아니더라도, 그 이외의 어느 층의 긴 직경 평균값의 2배 이상이면 된다.

[0094] 본 발명의 보다 바람직한 양태로서, 섬유 강화 플라스틱이 복수의 층 L_2 를 갖고, 하나의 층 L_2 에 포함되는 강화 섬유의 길이의 평균값이, 다른층 L_2 에 포함되는 강화 섬유의 길이의 평균값보다도 짧은 것이 바람직하다.

[0095] 섬유 강화 플라스틱이 갖는 기계적 특성은, 섬유 강화 플라스틱에 포함되는 강화 섬유의 길이에 의존한다. 기본적으로, 섬유 강화 플라스틱에 포함되는 강화 섬유의 길이가 길수록 역학적 특성이 우수하다. 또한, 강화 섬유의 길이가 짧을수록 성형 시의 형상 추종성이 우수하다. 즉, 섬유 강화 플라스틱에 포함되는 강화 섬유의 길이는 요구되는 역학 특성이나 형상에 따라 선택된다. 섬유 강화 플라스틱이 서로 다른 섬유 길이를 갖는 층 L_2 를 가짐으로써, 원하는 역학 특성이나 형상을 갖는 섬유 강화 플라스틱이 얻어지기 때문에, 바람직하다. 또한, 3개 이상의 층 L_2 가 존재할 때, 그중 하나의 층의 강화 섬유의 길이의 평균값이 다른 몇개의 층의 강화 섬유의 길이의 평균값과 동일한 길이일지라도, 그 이외의 어느 층의 강화 섬유의 길이의 평균값과 상이한 것이면 된다. 섬유 강화 플라스틱이 복수의 층 L_2 를 갖고, 하나의 층 L_2 에 포함되는 강화 섬유의 길이의 평균값이, 다른층 L_2 에 포함되는 강화 섬유의 길이의 평균값보다도 짧은 것을 확인하기 위해서는, 섬유 강화 플라스틱의 수지를 연소제거함으로써 강화 섬유의 섬유 길이를 측정하는 방법을 사용한다. 구체적으로는, 얻어진 섬유 강화 플라스틱의 수지를 연소제거해서(연소제거 온도는 예폭시 수지의 경우에는 500℃), 강화 섬유를 포함하는 섬유 매트를 얻는다. 섬유 강화 플라스틱에 포함되는 강화 섬유의 섬유 길이의 평균은, 해당 섬유 매트 표면으로부터 임의로 추출한 10개의 강화 섬유의 평균값으로 한다. 강화 섬유의 길이의 평균값의 측정 후, 상기 섬유 매트의 섬유를 표면으로부터 균등하게 박리해 가고, 섬유 길이가 크게 변화한 시점에서, 그 시점에서의 섬유 매트의 표면으로부터 강화 섬유를 10개 추출하고, 다시 강화 섬유의 길이의 평균값을 구한다. 구한 강화 섬유의 길이의 평균값을 최초로 구한 강화 섬유의 평균값과 비교하고, 길이가 1mm 이상 상이한 경우, 섬유 강화 플라스틱에 있어서, 하나의 층 L_2 에 포함되는 강화 섬유의 길이의 평균값이, 다른층 L_2 에 포함되는 강화 섬유의 길이의 평균값보다도 짧다고 판단한다.

[0096] 실시예

[0097] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 실시예에 기재된 발명에 한정되는 것은

아니다.

- [0098] 실시예에서 사용한 프리프레그의 제작 방법을 이하에 나타내었다.
- [0099] <에폭시 수지 조성물>
- [0100] 이하에 나타내는 원료를 사용하여 에폭시 수지 조성물 C₁ 내지 C₅를 제작하였다. 에폭시 수지 조성물 C₁ 내지 C₅의 수지 조성에 대하여 표 1에 정리하였다.
- [0101] 본 발명에서 사용하는 에폭시 수지 조성물의 구성 요소는 이하와 같다.
- [0102] · 에폭시 수지
- [0103] "jER(등록 상표)"828(비스페놀 A형 에폭시 수지, 미쓰비시 케미컬(주)제).
- [0104] "jER(등록 상표)"1007FS(비스페놀 A형 에폭시 수지, 미쓰비시 케미컬(주)제).
- [0105] "EPICLON(등록 상표)"N740(페놀노블락형 에폭시 수지, DIC(주)제).
- [0106] "스미 에폭시(등록 상표)"ELM434(디아미노디페닐메탄형 에폭시 수지, 스미토모 가가꾸 고교(주)제).
- [0107] "아랄다이트(등록 상표)"MY0600(아미노페놀형 에폭시 수지, 헌츠맨 · 어드밴스트 · 머티리얼즈사제).
- [0108] · 경화제
- [0109] DICY7(디시안디아미드, 미쓰비시 케미컬(주)제).
- [0110] · 경화 촉진제
- [0111] "Omicure(등록 상표)"24(4,4'-메틸렌비스(페닐디메틸우레아, PTI 재팬(주)제).
- [0112] DCMU-99(3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아, 호도가야 가가꾸 고교(주)제).
- [0113] · 열가소성 수지
- [0114] "비닐렉(등록 상표)"K(폴리비닐포르말, JNC(주)제).
- [0115] "스미카엑셀(등록 상표)"PES5003P(폴리에테르술폰, 스미토모 가가꾸(주)제).
- [0116] <에폭시 수지 조성물의 조제 방법>
- [0117] 에폭시 수지 조성물의 주재료로서, 비이커 내에 상기 에폭시 수지 및 상기 열가소성 수지를 투입하고, 150℃의 온도까지 승온시켜 30분 가열 혼련을 행하고, 60℃의 온도까지 강온시킨 후, 경화제 및 경화 촉진제를 투입하고, 10분간 혼련하여, 에폭시 수지 조성물을 얻었다.
- [0118] <탄소 함유>
- [0119] "토레카(등록 상표)"T300(도레이(주)제), "토레카(등록 상표)"T700S(도레이(주)제), "토레카(등록 상표)"T1100G(도레이(주)제)
- [0120] <프리프레그의 제작 방법>
- [0121] 상기 에폭시 수지 조성물의 조제 방법에 준하여 얻어진 에폭시 수지 조성물을, 리버스 롤 코터를 사용하여 이형지 상에 도포하여, 수지 필름을 2매 제작하였다. 이어서, 시트상으로 정렬시킨 상기 탄소 섬유에 기재된 "토레카(등록 상표)"에 얻어진 수지 필름 2매를 탄소 섬유의 양면에서 겹치고, 온도 110℃, 압력 2MPa의 조건에서 가압 가열하여 에폭시 수지 조성물을 함침시켜, 프리프레그 P₁ 내지 P₇을 얻었다. 또한, 상기 프리프레그의 제작 방법에 따라서 제작한 프리프레그에 사용한, 에폭시 수지 조성물과 탄소 섬유의 조합을 표 2에 정리하였다.
- [0122] 프리프레그 P₁, 프리프레그 P₅, 프리프레그 P₆, 프리프레그 P₇은 강화 섬유가 방직 구조를 갖는 직물 프리프레그이다. 본 실시예에서는, 불연속 섬유 프리프레그로서 절입 프리프레그를 사용하였다. 프리프레그 P₂, P₃ 및 P₄는 강화 섬유가 일방향으로 배향된 프리프레그이다. 프리프레그 P₂, P₃ 및 P₄에는 강화 섬유를 절단하는 절입을 삽입하여, 절입 프리프레그로 하였다. 상기 프리프레그를 사용하여, 이하에 기재된 성형성 평가 E₁, 성형성 평가 E₂, 성형성 평가 E₃을 각각 실시하였다. 얻어진 결과는 표 3, 표 4, 표 5에 정리하였다.

[0123] <Ta 및 Tb의 측정>

[0124] 본 발명에 있어서의 히트 플로우 곡선(1)은 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여, 알루미늄제의 샘플 팬에 에폭시 수지 조성물 C₁ 내지 C₅를 약 10mg분 봉입하여 셀 내의 샘플대에 배치하고, 레퍼런스로서의 빈 알루미늄제 샘플 팬을 레퍼런스대에 배치하고, 각각의 샘플을 질소 분위기 중에서 50℃부터 700℃/min으로 130℃까지 승온하고, 그 후 130℃에서 열경화 반응이 종료할 때까지 유지하는 분석을 행함으로써 취득하였다. 얻어진 히트 플로우 곡선(1)으로부터, 구분 구적의 사다리꼴 공식에 의해 에폭시 수지 조성물 C₁ 내지 C₅의 총발열량을 각각 계산하고, 각각의 에폭시 수지 조성물에서 발열량이 총발열량의 50%에 도달할 때까지의 시간을 구하였다. 이하에서는, 에폭시 수지 조성물 C₁ 내지 C₅의 발열량이 총발열량의 50%에 도달할 때까지의 시간을 각각 T_{C1} 내지 T_{C5}로 나타낸다. 분석의 결과, T_{C1}=215.1초, T_{C2}=374.4초, T_{C3}=361.7초, T_{C4}=171.0초, T_{C5}=168.7초였다.

[0125] <성형성 평가 E₁>

[0126] 성형성 평가 E₁에서는, 도 5에 도시하는 평판 섬유 강화 플라스틱을 제조하였다. 먼저, 각 프리프레그를 임의의 치수로 재단하고, 적층하여 프리프레그 적층체로 하였다. 이때, 프리프레그 적층체의 한쪽 표면에만 직물 프리프레그가 배치되도록 적층하였다. 그 후, 반면(盤面)의 형상이 100mm×100mm인 정사각형이며, 깊이 10mm의 캐비티를 갖는 하부 금형에, 프리프레그 적층체를 직물 프리프레그가 배치된 표면이 하부 금형의 표면과 접하도록 배치하였다. 이때, 하부 금형은 미리 일정한 온도까지 승온되어 있었다. 그 후, 프리프레그 적층체 상에 하부 금형과 동일한 온도까지 승온한 상부 금형을 배치하였다. 그 후, 일정 시간 유지하여 프리프레그 적층체를 예열하였다. 일정 시간 경과 후, 프레스기로 가열·가압하여, 평판 섬유 강화 플라스틱을 제조하였다. 이 때 얻어진 섬유 강화 플라스틱의 금형에 대한 충전 상황을 관찰함과 함께 섬유 강화 플라스틱 표면의 섬유 유동도를 계산하고, 이하에 나타내는 양호, 가능, 불가의 3단계로 평가하였다.

[0127] 양호: 기재가 형 내에 충전되고, 섬유 유동도가 1.0 이상 2.5 미만

[0128] 가능: 기재가 형 내에 충전되고, 섬유 유동도가 2.5 이상

[0129] 불가: 기재가 형 내에 충전되지 않았다.

[0130] <성형성 평가 E₂>

[0131] 성형성 평가 E₂에서는, 도 6에 도시하는 리브를 갖는 섬유 강화 플라스틱을 제조하였다. 먼저, 각 프리프레그를 적층하여 프리프레그 적층체를 제조하였다. 이때, 프리프레그 적층체의 한쪽 표면에만 직물 프리프레그가 배치되도록 적층하였다. 배치 공정에서는, 반면의 형상이 100mm×100mm인 정사각형이며, 깊이 10mm의 캐비티를 갖는 하부 금형에, 프리프레그 적층체를 직물 프리프레그가 배치된 표면이 하부 금형의 표면에 접하도록 배치하였다. 하부 금형은 미리 일정한 온도까지 승온되어 있었다. 그 후, 프리프레그 적층체 상에 하부 금형과 동일한 온도까지 승온한 상부 금형을 배치하였다. 그 후, 일정 시간 유지하여 프리프레그 적층체를 예열하였다. 일정 시간 경과 후, 프레스기로 프레스 성형을 실시하여, 리브를 갖는 섬유 강화 플라스틱을 얻었다. 이 때 얻어진 섬유 강화 플라스틱의 리브 높이 Z와 섬유 유동도를 계산하고, 그 값을 이하에 나타내는 양호, 가능, 불가의 3단계로 평가하였다. 또한, 여기에서 말하는 리브의 높이란 섬유 강화 플라스틱에 형성된 리브의 높이의 최댓값을 말한다.

[0132] 양호: 세워진 리브의 높이가 5mm 이상이며, 섬유 유동도가 1.0 이상 2.5 미만

[0133] 가능: 세워진 리브의 높이가 5mm 이상이며, 섬유 유동도가 2.5 이상

[0134] 불가: 세워진 리브의 높이가 5mm 미만

[0135] <성형성 평가 E₃>

[0136] 성형성 평가 E₃에서는, 도 7에 도시하는 바와 같은 표면에 요철의 곡면을 갖는 섬유 강화 플라스틱을 제조하였다. 먼저, 각 프리프레그를 임의의 사이즈로 재단하고, 적층하여 프리프레그 적층체를 제조하였다. 이때, 프리프레그 적층체의 한쪽 표면에만 직물 프리프레그가 배치되도록 적층하였다. 배치 공정에서는 반면에 요철의 곡면을 갖는 170mm×170mm의 하부 금형에, 프리프레그 적층체를, 직물 프리프레그를 갖는 표면이 하부 금형의 표면에 접하도록 배치하였다. 이때, 하부 금형을 미리 일정한 온도까지 승온해 두었다. 그 후, 프리프

레그 적층체 상에 하부 금형과 동일한 온도까지 승온한 상부 금형을 배치하였다. 그 후, 일정 시간 유지하여, 프리프레그 적층체를 예열하였다. 일정 시간 경과 후, 프레스기로 프레스 성형을 실시하여, 표면에 요철을 갖는 섬유 강화 플라스틱을 얻었다. 이 때 얻어진 섬유 강화 플라스틱의 섬유 유동도를 계산하고, 그 값을 이항에 나타내는 양호, 가능, 불가의 3단계로 평가하였다.

- [0137] 양호: 섬유 유동도가 1.0 이상 2.5 미만
- [0138] 가능: 섬유 유동도가 2.5 이상
- [0139] 불가: 성형할 수 없었다
- [0140] <섬유 유동도의 측정 방법>
- [0141] 얻어진 섬유 강화 플라스틱의 표면을 눈으로 보아 관찰하고, 최소 스케일이 1mm인 정규를 사용하여 h_{min} 및 h_{max} 를 측정하고, 섬유 유동도를 구하였다.
- [0142] <섬유 강화 플라스틱의 단면의 관찰 방법>
- [0143] 얻어진 섬유 강화 플라스틱을 두께 방향(적층 방향)으로 절단하여, 층 구조를 노출시킨 샘플을 제작하였다. 그 후 샘플의 단면을 연마기에 의해 연마하였다. 단면을 연마한 샘플을 디지털 스코프로 관찰하고, 섬유 강화 플라스틱 단면에 보이는 층 L_2 의 분산 파라미터를 측정하였다.
- [0144] (실시예 1)
- [0145] 프리프레그 P_6 을 97mm×97mm의 정사각형으로 재단하여, 본 발명에 있어서의 직물 프리프레그로 하였다. 다음으로 프리프레그 P_3 을 85mm×85mm의 정사각형으로 재단하고, 절입의 평균 길이가 1mm, 절입이 강화 섬유의 배향 방향과 이루는 각도(절입 각도)에 대하여 14° 인 절입에 의해, 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유의 평균 길이가 25mm가 되도록 절입을 삽입하여, 본 발명에 있어서의 절입 프리프레그로 하였다. 절입 프리프레그를 적층 구성이 $[0^\circ / 90^\circ]_{4S}$ 가 되도록 적층한 뒤, 적층체의 한쪽 표면에 상기 직물 프리프레그를 적층하여 프리프레그 적층체로 하였다. 이어서, 얻어진 프리프레그 적층체를 미리 130℃로 달구어진 성형성 평가 E_1 에 기재된 섬유 강화 플라스틱을 제조하기 위한 하부 금형에 배치하였다. 프리프레그 적층체를 배치 후, 하부 금형과 동일한 온도까지 승온한 상부 금형을 배치하고, 150초간 유지하여 프리프레그 적층체를 예열하였다. 그 후 상부 금형의 온도를 130℃로 유지한 채 면압 5MPa로 프레스기에 의해 프레스 성형을 실시하고, 섬유 강화 플라스틱을 제조하여 성형성 평가 E_1 을 실시하였다.
- [0146] 이 경우, 본 발명에 있어서의 상기 열경화성 수지 A는 상기 에폭시 수지 조성물 C_4 에 해당하고, 상기 열경화성 수지 B는 상기 에폭시 수지 조성물 C_1 에 해당하기 때문에, $T_b - T_a = 44.1$ 로, 발열량 조건을 충족하고 있었다. 또한, 모든 절입 프리프레그에 삽입된 절입의 평균 길이 x 와 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유의 평균 길이 y 의 관계는 $y \geq 6x + 10$ 을 충족하고 있었다. 또한, 절입 프리프레그의 표면적의 직물 프리프레그의 적층 방향의 최표면의 표면적 100%에 대한 비(면적비 AR_1 , 이하 마찬가지로)는 77%였다. 또한, 여기에서의 절입 프리프레그의 표면적이란, 직물 프리프레그와 접하는 절입 프리프레그의 표면적을 가리킨다. 또한, 프리프레그 적층체의 절입 프리프레그가 배치된 측, 즉 상기한 곳의 표면 S_2 에 접하는 형의 표면적은, 표면 S_2 의 표면적 100%에 대한 비(면적비 AR_2 , 이하 마찬가지로)가 138%였다.
- [0147] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 기체가 금형의 단부까지 충전되어 있고, 섬유 유동도는 3.5였다. 또한, 각 층 L_2 는, 상기 분산 파라미터를 충족하고 있었다. 또한, 적층체의 적층 방향에 있어서의 동일 단면에 보이는 하나의 층 L_2 의 강화 섬유의 단면의 긴 직경의 평균값 D_1 이, 다른층 L_2 의 강화 섬유의 단면의 긴 직경의 평균값 D_2 의 2배 이상으로 되는 층 L_2 의 조합이 존재하고 있었다.
- [0148] (실시예 2)
- [0149] 프리프레그 P_6 을 프리프레그 P_1 로 하고, 프리프레그 P_3 을 프리프레그 P_2 로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E_1 을 실시하였다.

- [0150] 이때, $T_b - T_a = 159.3$ 으로, 발열량 조건을 충족하고 있고, 모든 절입 프리프레그에 삽입된 절입의 평균 길이 x 와 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유 평균 길이 y 의 관계는 $y \geq 6x + 10$ 을 충족하고 있었다. 또한, 면적비 AR_1 은 77%이며 면적비 AR_2 는 138%였다.
- [0151] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 기체가 금형의 단부까지 충전되어 있고, 섬유 유동도는 1.8이었다. 또한, 각 층 L_2 는, 상기 분산 파라미터를 충족하고 있었다. 또한, 적층체의 적층 방향에 있어서의 동일 단면에 보이는 하나의 층 L_2 의 강화 섬유의 단면의 긴 직경의 평균값 D_1 이, 다른층 L_2 의 강화 섬유의 단면의 긴 직경의 평균값 D_2 의 2배 이상으로 되는 층 L_2 의 조합이 존재하고 있었다.
- [0152] (실시예 3)
- [0153] 절입 프리프레그에 삽입된 절입의 평균 길이가 1mm이고, 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유의 섬유 길이를 12.5mm으로 한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E_1 을 실시하였다.
- [0154] 이때, $T_b - T_a = 159.3$ 으로, 발열량 조건을 충족하고 있고, 모든 절입 프리프레그에 삽입된 절입의 평균 길이 x 와 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유의 평균 길이 y 의 관계는 $y < 6x + 10$ 을 충족하고 있었다. 또한, 면적비 AR_1 은 77%이며, 면적비 AR_2 는 138%였다.
- [0155] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 기체가 금형의 단부까지 충전되어 있고, 섬유 유동도는 2.1이었다. 또한, 각 층 L_2 는, 상기 분산 파라미터를 충족하고 있었다. 또한, 상기 D_1 이 상기 D_2 의 2배 이상으로 되는 층 L_2 의 조합이 존재하고 있었다.
- [0156] (실시예 4)
- [0157] 직물 프리프레그의 치수를 90mm×90mm의 정사각형으로 한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E_1 을 실시하였다.
- [0158] 이때, $T_b - T_a = 159.3$ 으로, 발열량 조건을 충족하고 있고, 모든 절입 프리프레그에 삽입된 절입의 평균 길이 x 와 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유의 평균 길이 y 의 관계는 $y \geq 6x + 10$ 을 충족하고 있었다. 또한, 면적비 AR_1 은 89%이며, 면적비 AR_2 는 138%였다.
- [0159] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 기체가 금형의 단부까지 충전되어 있고, 섬유 유동도는 1.7이었다. 또한, 각 층 L_2 는, 상기 분산 파라미터를 충족하고 있었다. 또한, 상기 D_1 이 상기 D_2 의 2배 이상으로 되는 층 L_2 의 조합이 존재하고 있었다.
- [0160] (실시예 5)
- [0161] 직물 프리프레그의 치수를 50mm×50mm의 정사각형으로 하였다. 또한 프리프레그 P_3 를 프리프레그 P_4 로 하고, 절입 프리프레그의 치수를 45mm×45mm으로 한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E_1 을 실시하였다.
- [0162] 이때, $T_b - T_a = 146.6$ 으로, 발열량 조건을 충족하고 있고, 모든 절입 프리프레그에 삽입된 절입의 평균 길이 x 와 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유의 평균 길이 y 의 관계는 $y \geq 6x + 10$ 을 충족하고 있었다. 또한, 면적비 AR_1 은 81%이며, 면적비 AR_2 는 493%였다.
- [0163] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 섬유 유동도는 2.0이었지만, 기체가 금형의 단부까지 충전되지 않아, 원하는 형상이 얻어지지 않았다. 또한, 각 층 L_2 는, 상기 분산 파라미터를 충족하고 있었다. 또한, 상기 D_1 이 상기 D_2 의 2배 이상으로 되는 층 L_2 의 조합이 존재하고 있었다.
- [0164] (실시예 6)
- [0165] 예열 공정에 있어서, 금형의 온도를 140℃로 하고, 예열의 시간을 120초로 한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로

로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E₁을 실시하였다.

- [0166] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 기재가 금형의 단부까지 충전되어 있고, 섬유 유동도는 1.9였다. 또한, 각 층 L₂는, 상기 분산 파라미터를 충족하고 있었다. 또한, 상기 D₁이 상기 D₂의 2배 이상으로 되는 층 L₂의 조합이 존재하고 있었다.
- [0167] (실시예 7)
- [0168] 예열 공정에 있어서, 금형의 온도를 120℃로 하고, 예열 시간을 180초로 한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E₁을 실시하였다.
- [0169] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 기재가 금형의 단부까지 충전되어 있고, 섬유 유동도는 1.3이었다. 또한, 각 층 L₂는, 상기 분산 파라미터를 충족하고 있었다. 또한, 상기 D₁이 상기 D₂의 2배 이상으로 되는 층 L₂의 조합이 존재하고 있었다.
- [0170] (실시예 8)
- [0171] 프리프레그 적층체의 층 L₂의 적층 구성을 [0°]₄로 한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E₁을 실시하였다.
- [0172] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 기재가 금형에 충전되어 있고, 섬유 유동도는 1.5였다. 또한, 각 층 L₂는, 상기 분산 파라미터를 충족하고 있었다.
- [0173] (실시예 9)
- [0174] 프리프레그 적층체의 적층 구성을 의사 등방 적층 [45° / 0° / -45° / 90°]₂₅로 한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E₁을 실시하였다.
- [0175] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 기재가 금형에 충전되어 있고, 섬유 유동도는 1.3이었다. 또한, 각 층 L₂는, 상기 분산 파라미터를 충족하고 있었다. 또한, 상기 D₁이 상기 D₂의 2배 이상으로 되는 층 L₂의 조합이 존재하고 있었다.
- [0176] (실시예 10)
- [0177] 프리프레그 P₁을 프리프레그 P₆으로 하고, 프리프레그 P₂를 프리프레그 P₃으로 한 것 이외에는, 실시예 9와 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E₁을 실시하였다.
- [0178] 이때, Tb-Ta=44.1로 발열량 조건을 충족하고 있고, 모든 절입 프리프레그에 삽입된 절입의 평균 길이 x와 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유의 평균 길이 y의 관계는 y<6x+10을 충족하고 있었다. 또한, 면적비 AR₁은 77%이며, 면적비 AR₂는 138%였다.
- [0179] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 기재가 금형의 단부까지 충전되어 있고, 섬유 유동도는 3.3이었다. 또한, 각 층 L₂는, 상기 분산 파라미터를 충족하고 있었다. 또한, 상기 D₁이 상기 D₂의 2배 이상으로 되는 층 L₂의 조합이 존재하고 있었다.
- [0180] (실시예 11)
- [0181] 프리프레그 P₁을 프리프레그 P₇로 하고, 프리프레그 P₂를 프리프레그 P₃으로 한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E₁을 실시하였다.
- [0182] 이때, Tb-Ta=46.4로 발열량 조건을 충족하고 있고, 모든 절입 프리프레그에 삽입된 절입의 평균 길이 x와 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유의 평균 길이 y의 관계는 y≥6x+10을 충족하고 있었다. 또한, 면적비 AR₁은 77%이며, 면적비 AR₂는 138%였다.
- [0183] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 기재가 금형의 단부까지 충전되어 있고, 섬유 유동도는 3.6이었다.

또한, 각 층 L_2 는, 상기 분산 파라미터를 충족하고 있었다. 또한, 상기 D_1 이 상기 D_2 의 2배 이상으로 되는 층 L_2 의 조합이 존재하고 있었다.

[0184] (실시예 12)

[0185] 프리프레그 P_1 을 프리프레그 P_3 로 하고, 프리프레그 P_2 를 프리프레그 P_4 로 한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E_1 을 실시하였다.

[0186] 이때, $T_b - T_a = 146.6$ 으로 발열량 조건을 충족하고 있고, 모든 절입 프리프레그에 삽입된 절입의 평균 길이 x 와 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유층의 평균 길이 y 의 관계는 $y \geq 6x + 10$ 을 충족하고 있었다. 또한, 면적비 AR_1 은 77%이며, 면적비 AR_2 는 138%였다.

[0187] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 기체가 금형의 단부까지 충전되어 있고, 섬유 유동도는 2.0이었다. 또한, 각 층 L_2 는, 상기 분산 파라미터를 충족하고 있었다. 또한, 상기 D_1 이 상기 D_2 의 2배 이상으로 되는 층 L_2 의 조합이 존재하고 있었다.

[0188] (실시예 13)

[0189] 프리프레그 P_1 을 $90\text{mm} \times 90\text{mm}$ 의 정사각형으로 재단하여, 직물 프리프레그로 하였다. 다음으로 프리프레그 P_2 를 $85\text{mm} \times 85\text{mm}$ 의 정사각형으로 재단하고, 절입의 평균 길이가 1mm, 절입 각도가 강화 섬유의 배향 방향에 대하여 14° 인 절입에 의해, 절단된 불연속 강화 섬유의 평균 길이가 25mm가 되도록 절입을 삽입하여, 절입 프리프레그로 하였다. 절입 프리프레그를 적층 구성이 $[0^\circ / 90^\circ]_{4S}$ 가 되도록 적층한 뒤, 적층체의 한쪽 표면에 직물 프리프레그를 적층하여 프리프레그 적층체로 하였다. 이어서, 얻어진 프리프레그 적층체를 미리 130°C 로 달구어진 성형성 평가 E_2 에 기재된 섬유 강화 플라스틱을 제조하기 위한 하부 금형에 배치하였다. 프리프레그 적층체를 배치 후, 하부 금형과 동일한 온도까지 승온한 상부 금형을 배치하고, 150초간 유지하여 프리프레그 적층체를 예열하였다. 그 후 상부 금형의 온도를 130°C 로 유지한 채 면압 5MPa로 프레스기에 의해 프레스 성형을 실시하고, 성형성 평가 E_2 를 실시하였다.

[0190] 이때, $T_b - T_a = 159.3$ 으로 발열량 조건을 충족하고 있고, 모든 절입 프리프레그에 삽입된 절입의 평균 길이 x 와 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유의 평균 길이 y 의 관계는 $y \geq 6x + 10$ 을 충족하고 있었다. 또한, 면적비 AR_1 은 89%이며, 면적비 AR_2 는 193%였다.

[0191] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 섬유 유동도가 1.8이었다. 또한, 높이 7mm의 리브가 세워졌다. 또한, 각 층 L_2 는, 상기 분산 파라미터를 충족하고 있었다. 또한, 상기 D_1 이 상기 D_2 의 2배 이상으로 되는 층 L_2 의 조합이 존재하고 있었다.

[0192] (실시예 14)

[0193] 절입 프리프레그를 $[45^\circ / 0^\circ / -45^\circ / 90^\circ]_{2S}$ 의 적층 구성으로 적층할 때에 직물 프리프레그가 배치되는 쪽의 표면에서 8층의 절입 프리프레그를, 불연속 강화 섬유의 섬유 길이가 25mm인 절입 프리프레그를 사용하여 적층하고, 나머지 8층을 섬유 길이가 12.5mm인 절입 프리프레그를 사용하여 적층하여 얻어지는 프리프레그 적층체를 사용한 것 이외에는 실시예 9와 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E_2 를 실시하였다.

[0194] 평가의 결과, 섬유 강화 플라스틱은 13mm의 리브를 갖고 있었다. 또한, 섬유 유동도는 1.7이며, 양호한 표면 품질을 갖고 있었다. 또한, 섬유 강화 플라스틱 단면에 보이는 각 층 L_2 는, 상기 분산 파라미터를 충족하고 있었다. 또한, 상기 D_1 이 상기 D_2 의 2배 이상으로 되는 층 L_2 의 조합이 존재하고 있었다.

[0195] (실시예 15)

[0196] 프리프레그 P_1 을 $180\text{mm} \times 180\text{mm}$ 의 정사각형으로 재단하여, 직물 프리프레그로 하였다. 다음으로 프리프레그 P_2 를 $170\text{mm} \times 170\text{mm}$ 의 정사각형으로 재단하고, 절입 길이가 1mm, 절입 각도가 강화 섬유의 배향 방향에 대하여 14° 인 절입에 의해 섬유 길이가 25mm가 되도록 절입을 삽입하고, 상기 절입 프리프레그로 하였다. 절입 프리프레그를 적층 구성이 $[0^\circ / 90^\circ]_{4S}$ 가 되도록 적층한 뒤, 적층체의 한쪽 표면에 직물 프리프레그를 적층하여 프리프레그

적층체로 하였다. 얻어진 프리프레그 적층체를 미리 130℃로 달구어진 하부 금형에 배치하였다. 프리프레그 적층체를 배치 후, 상부 금형을 설치하고, 150초간 유지하여 예열하였다. 그 후 금형의 온도를 130℃로 유지한 채 면압 5MPa로 프레스기에 의해 가압하고, 성형성 평가 E₃을 실시하였다.

[0197] 이때, Tb-Ta=159.3으로 발열량 조건을 충족하고 있고, 모든 절입 프리프레그에 삽입된 절입의 평균 길이 x와 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유 y의 관계는 $y \geq 6x+10$ 을 충족하고 있었다. 또한, 면적비 AR₁은 89%이며, 면적비 AR₂는 173%였다.

[0198] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 기재는 금형 내에 주름 없이 충전되어 있었다. 섬유 유동도는 1.5로, 양호한 표면 품질을 갖고 있었다. 또한, 섬유 강화 플라스틱 단면에 보이는 각 층 L₂는, 상기 분산 파라미터를 충족하고 있었다. 또한, 상기 D₁이 상기 D₂의 2배 이상으로 되는 층 L₂의 조합이 존재하고 있었다.

[0199] (실시에 16)

[0200] 프리프레그 P₁을 200mm×200mm의 정사각형으로 재단하여, 직물 프리프레그로 하였다. 다음으로 프리프레그 P₂를 170mm×170mm의 정사각형으로 재단하고, 절입 길이가 1mm, 절입 각도가 강화 섬유의 배향 방향에 대하여 14°인 절입에 의해 섬유 길이가 25mm가 되도록 절입을 삽입하여, 절입 프리프레그로 하였다. 먼저, 표면의 온도가 실온인 금형 상에 직물 프리프레그를 요철을 따르게 하면서 부형하고, 그 후 [0°/90°]₄₅의 적층 구성으로 적층한 절입 프리프레그 적층체를 직물 프리프레그 상에 배치하여, 프리프레그 적층체로 하였다. 이때, 직물 프리프레그와 절입 프리프레그 적층체는 일부 접촉하고 있고, 완전히 밀착해 있지는 않았다. 얻어진 프리프레그 적층체를 미리 130℃로 달구어진 하부 금형에 배치하였다. 프리프레그 적층체를 배치 후, 상부 금형을 설치하고, 150초간 유지하여 예열하였다. 그 후 금형의 온도를 130℃로 유지한 채 면압 5MPa로 프레스기에 의해 가압하고, 성형성 평가 E₃을 실시하였다.

[0201] 이때, Tb-Ta=159.3으로 발열량 조건을 충족하고 있고, 모든 절입 프리프레그에 삽입된 절입의 평균 길이 x와 절입에 의해 절단된 불연속 강화 섬유의 평균 길이 y의 관계는 $y \geq 6x+10$ 을 충족하고 있었다. 또한, 면적비 AR₁은 72%이며, 면적비 AR₂는 173%였다.

[0202] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 기재는 금형 내에 주름 없이 충전되어 있었다. 섬유 유동도는 1.7로, 양호한 표면 품질을 갖고 있었다. 또한, 섬유 강화 플라스틱 단면에 보이는 각 층 L₂는, 상기 분산 파라미터를 충족하고 있었다. 또한, 상기 D₁이 상기 D₂의 2배 이상으로 되는 층 L₂의 조합이 존재하고 있었다.

[0203] (비교예 1)

[0204] 프리프레그 P₂를 프리프레그 P₃로 하고, 예열의 시간을 30초로 한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E₁을 실시하였다. 또한, 프리프레그 P₃에 포함되어 있는 수지는 프리프레그 P₁에 포함되어 있는 수지와 동일한 것이었다. 따라서, 직물 프리프레그에 포함되는 열경화성 수지 A의 Ta와, 절입 프리프레그에 포함되는 열경화성 수지 B의 Tb는, 발열량 조건을 충족하지 않았다.

[0205] 평가의 결과, 얻어진 섬유 강화 플라스틱의 섬유 유동도는 3.8이며, 직물 프리프레그의 눈 흐트러짐이 눈에 띄어서 표면 품질이 나빴다.

[0206] (비교예 2)

[0207] 프리프레그 P₂에 절입을 삽입하지 않고, 절입 프리프레그로 하지 않은 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E₁을 실시하였다.

[0208] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 섬유 유동도는 1.8이었지만, 기재가 금형에 끝까지 충전되지 않았다.

[0209] (비교예 3)

[0210] 예열 공정을 실시하지 않은 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E₁을 실시하였다. 즉, 하부 금형에 프리프레그 적층체를 배치 후 즉시 성형 공정으로 이행하여 섬유 강화 플라스

틱을 제조하였다.

- [0211] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 섬유 유동도가 4.3이며, 직물의 눈 호트러짐이 눈에 띄어서 표면 품질이 나빴다.
- [0212] (비교예 4)
- [0213] 프리프레그 P₂를 프리프레그 P₃으로 하고, 예열의 시간을 30초로 한 것 이외에는 실시예 13과 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E₂를 실시하였다.
- [0214] 평가의 결과, 얻어진 섬유 강화 플라스틱의 섬유 유동도는 2.7이며, 직물 프리프레그의 눈 호트러짐이 눈에 띄어서 표면 품질은 나빴다. 또한, 높이 7mm의 리브가 세워졌다.
- [0215] (비교예 5)
- [0216] 프리프레그 P₂에 절입을 삽입하지 않고, 절입 프리프레그로 하지 않은 것 이외에는 실시예 13과 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E₂를 실시하였다.
- [0217] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 섬유 유동도는 1.3이었지만, 리브의 높이는 3mm이며, 리브부예의 기재의 충전이 극단적으로 나빴다.
- [0218] (비교예 6)
- [0219] 예열 공정을 실시하지 않은 것 이외에는 실시예 13과 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E₂를 실시하였다. 즉, 하부 금형에 프리프레그 적층체를 배치 후 즉시 성형 공정으로 이행하여 섬유 강화 플라스틱을 제조하였다.
- [0220] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 섬유 유동도가 4.3이며, 직물의 눈 호트러짐이 눈에 띄어서 표면 품질이 나빴다.
- [0221] (비교예 7)
- [0222] 프리프레그 P₂를 프리프레그 P₃으로 하고, 예열의 시간을 30초로 한 것 이외에는 실시예 15와 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E₃을 실시하였다.
- [0223] 평가의 결과, 얻어진 섬유 강화 플라스틱의 섬유 유동도는 2.7이며, 직물 프리프레그의 눈 호트러짐이 눈에 띄어서 표면 품질은 나빴다.
- [0224] (비교예 8)
- [0225] 프리프레그 P₂에 절입을 삽입하지 않고, 절입 프리프레그로 하지 않은 것 이외에는 실시예 15와 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E₃을 실시하였다.
- [0226] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 성형 공정 시에 기재의 주름을 물고 들어가버려, 성형할 수 없었다.
- [0227] (비교예 9)
- [0228] 예열 공정을 실시하지 않은 것 이외에는 실시예 15와 마찬가지로 프리프레그 적층체를 제조하고, 성형성 평가 E₃을 실시하였다. 즉, 하부 금형에 프리프레그 적층체를 배치 후 즉시 성형 공정으로 이행하여 섬유 강화 플라스틱을 제조하였다.
- [0229] 평가의 결과 얻어진 섬유 강화 플라스틱은, 섬유 유동도는 4.3이며, 직물의 눈 호트러짐이 눈에 띄어서 표면 품질이 나빴다.

표 1

| 수지 조성물의 구성 요소 | | 수지 조성물C ₁ | 수지 조성물C ₂ | 수지 조성물C ₃ | 수지 조성물C ₄ | 수지 조성물C ₅ |
|---------------|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 에폭시 수지 | "JER®"828 | 40 | 40 | 20 | 30 | 20 |
| | "JER®"1007FS | 25 | 25 | 10 | 30 | 40 |
| | "아탈다이트®"MY0600 | | | 30 | | 20 |
| | "스미에폭시®"ELM434 | | | 30 | | 20 |
| | "EPICLON®"N740 | 35 | 35 | | 40 | |
| 경화제 | DICY7 | 3.5 | 2.6 | 4 | 3.4 | 3.8 |
| 경화 촉진제 | "Omicure®"24 | 2 | | | 2.5 | |
| | DCMU-99 | | 3 | 4 | | 4.8 |
| 열가소성 수지 | "비닐렉®"K | 3 | 3 | | 3 | |
| | "스미카 엑셀®"PES5003P | | | 7 | | 8 |

[0230]

표 2

| 프리프레그 | 종류 | 강화 섬유 | | 에폭시 수지 조성물 |
|----------------|-----------|--------|----------------------|----------------------|
| | | 탄소 섬유 | 방직 구조 (섬유 다발의 필라멘트수) | |
| P ₁ | 직물 프리프레그 | T300 | 능직(3,000개) | 수지 조성물C ₁ |
| P ₂ | 일방향 프리프레그 | T700S | — | 수지 조성물C ₂ |
| P ₃ | 일방향 프리프레그 | T700S | — | 수지 조성물C ₁ |
| P ₄ | 일방향 프리프레그 | T700S | — | 수지 조성물C ₃ |
| P ₅ | 직물 프리프레그 | T1100G | 능직(12,000개) | 수지 조성물C ₁ |
| P ₆ | 직물 프리프레그 | T300 | 평직(1,000개) | 수지 조성물C ₄ |
| P ₇ | 직물 프리프레그 | T1100G | 주자직(12,000개) | 수지 조성물C ₅ |

[0231]

표 3

| | 열경화성 수지 A | 열경화성 수지 B | Tb-Ta | 침입 파라미터 (X(mm), y(mm)) | 면적비 AR ₁ (%) | 면적비 AR ₂ (%) | 성형 온도 (°C) | 예열 시간 (s) | 평가 E ₁ | 침유 유동도 | 비고 |
|---------|-----------------------|-----------------------|-------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|--------------|----------------------|-----------|----|
| 실시 예 1 | 수지 조성물 C ₄ | 수지 조성물 C ₁ | 44.1 | (1, 25) | 77 | 138 | 130 | 150 | 가능 | 3.5 | |
| 실시 예 2 | 수지 조성물 C ₁ | 수지 조성물 C ₂ | 159.3 | (1, 25) | 77 | 138 | 130 | 150 | 양호 | 1.8 | |
| 실시 예 3 | 수지 조성물 C ₁ | 수지 조성물 C ₂ | 159.3 | (1, 12.5) | 77 | 138 | 130 | 150 | 양호 | 2.1 | |
| 실시 예 4 | 수지 조성물 C ₁ | 수지 조성물 C ₂ | 159.3 | (1, 25) | 89 | 138 | 130 | 150 | 양호 | 1.7 | |
| 실시 예 5 | 수지 조성물 C ₁ | 수지 조성물 C ₃ | 146.6 | (1, 25) | 81 | 493 | 130 | 150 | 양호 | 2.0 | *1 |
| 실시 예 6 | 수지 조성물 C ₁ | 수지 조성물 C ₂ | 159.3 | (1, 25) | 77 | 138 | 140 | 120 | 양호 | 1.9 | |
| 실시 예 7 | 수지 조성물 C ₁ | 수지 조성물 C ₂ | 159.3 | (1, 25) | 77 | 138 | 120 | 180 | 양호 | 1.3 | |
| 실시 예 8 | 수지 조성물 C ₁ | 수지 조성물 C ₂ | 159.3 | (1, 25) | 77 | 138 | 130 | 150 | 양호 | 1.5 | |
| 실시 예 9 | 수지 조성물 C ₁ | 수지 조성물 C ₂ | 159.3 | (1, 25) | 77 | 138 | 130 | 150 | 양호 | 1.3 | |
| 실시 예 10 | 수지 조성물 C ₄ | 수지 조성물 C ₁ | 44.1 | (1, 25) | 77 | 138 | 130 | 150 | 가능 | 3.3 | |
| 실시 예 11 | 수지 조성물 C ₂ | 수지 조성물 C ₁ | 46.4 | (1, 25) | 77 | 138 | 130 | 150 | 가능 | 3.6 | |
| 실시 예 12 | 수지 조성물 C ₁ | 수지 조성물 C ₃ | 146.6 | (1, 25) | 77 | 138 | 130 | 150 | 양호 | 2.5 | |
| 비교 예 1 | 수지 조성물 C ₁ | 수지 조성물 C ₁ | 0 | (1, 25) | 77 | 138 | 130 | 30 | 가능 | 3.8 | |
| 비교 예 2 | 수지 조성물 C ₁ | 수지 조성물 C ₂ | 159.3 | — | 77 | 138 | 130 | 150 | 불가 | 1.8 | *1 |
| 비교 예 3 | 수지 조성물 C ₁ | 수지 조성물 C ₂ | 159.3 | (1, 25) | 77 | 138 | 130 | 0 | 가능 | 4.3 | |

주) *1: 급형의 단부까지 기체가 충전되지 않았다.

표 4

| | 열경화성 수지 A 조성물 C ₁ | 열경화성 수지 B 조성물 C ₂ | Tb-Ta | 절입 파라미터 (X(mm), Y(mm)) | 면적비 AR ₁ (%) | 면적비 AR ₂ (%) | 성형 온도 (°C) | 예열 시간 (s) | 형성 평가 E ₂ | 섭유 유동도 | 비고 |
|--------|------------------------------------|------------------------------------|-------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|--------------|-------------------------|-----------|----|
| 실시예 13 | 수지 조성물 C ₁ | 수지 조성물 C ₂ | 159.3 | (1, 25) | 89 | 193 | 130 | 150 | 양호 | 1.8 | *3 |
| 실시예 14 | 수지 조성물 C ₁ | 수지 조성물 C ₂ | 159.3 | (1, 25)와(1, 12.5) 를 병용 | 89 | 193 | 130 | 150 | 양호 | 1.7 | *4 |
| 비교예 4 | 수지 조성물 C ₁ | 수지 조성물 C ₁ | 0 | (1, 25) | 89 | 193 | 130 | 30 | 가능 | 2.7 | *3 |
| 비교예 5 | 수지 조성물 C ₁ | 수지 조성물 C ₂ | 159.3 | — | 89 | 193 | 130 | 150 | 불가 | 1.3 | *5 |
| 비교예 6 | 수지 조성물 C ₁ | 수지 조성물 C ₂ | 159.3 | (1, 25) | 89 | 193 | 130 | 0 | 가능 | 4.3 | *2 |

주) *2: 높이 1.1mm의 리브가 세워졌다 *3: 높이 7mm의 리브가 세워졌다 *4: 높이 13mm의 리브가 세워졌다 *5: 리브가 세워지지 않았다.

표 5

| | 열경화성 수지 A | 열경화성 수지 B | Tb-Ta | 절입 파라미터 (X(mm), Y(mm)) | 면적비AR ₁ (%) | 면적비AR ₂ (%) | 성형 온도 (°C) | 에열 시간 (s) | 성형 평가 E ₃ | 점유 유동도 | 비교 |
|--------|----------------------|----------------------|-------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------|--------------|-------------------------|-----------|----|
| 실시예 15 | 수지 조성물C ₁ | 수지 조성물C ₂ | 159.3 | (1, 25) | 89 | 173 | 130 | 150 | 양호 | 1.5 | |
| 실시예 16 | 수지 조성물C ₁ | 수지 조성물C ₂ | 159.3 | (1, 25) | 72 | 173 | 130 | 150 | 양호 | 1.7 | |
| 비교예 7 | 수지 조성물C ₁ | 수지 조성물C ₁ | 0 | (1, 25) | 89 | 173 | 130 | 30 | 가능 | 2.7 | |
| 비교예 8 | 수지 조성물C ₁ | 수지 조성물C ₂ | 159.3 | — | 89 | 173 | 130 | 150 | 불가 | — | *6 |
| 비교예 9 | 수지 조성물C ₁ | 수지 조성물C ₂ | 159.3 | (1, 25) | 89 | 173 | 130 | 0 | 가능 | 4.3 | |

주) *6: 주름을 물고 들어가지, 성형할 수 없음

[0234]

산업상 이용가능성

[0235]

본 발명에 따르면, 직물 프리프레그와 불연속 섬유 프리프레그를 조합하더라도 성형 시의 눈 흐트러짐이 적은 프리프레그 적층체를 얻으므로, 외판 부재로서 적합한 섬유 강화 플라스틱을 얻을 수 있다. 이러한 외판 부재는 항공기, 우주기, 자동차, 철도, 선박, 전기 제품, 스포츠 등의 구조 용도로 전개할 수 있다.

부호의 설명

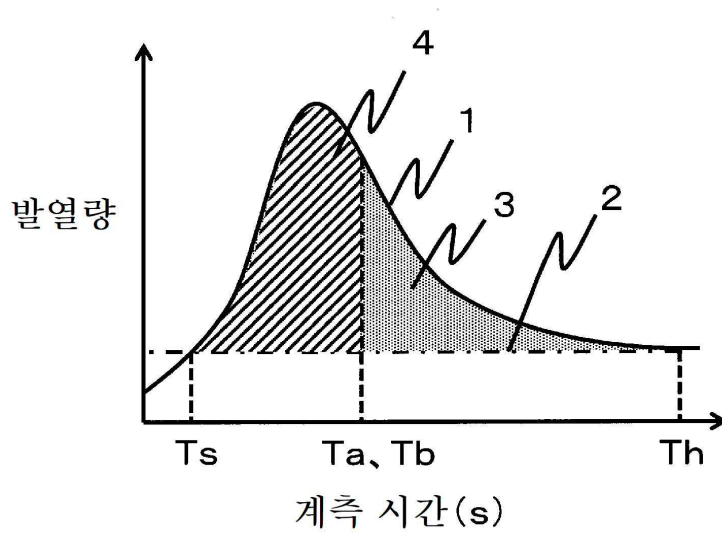
[0236]

- 1: 히트 플로우 곡선
- 2: 베이스 라인
- 3: 총발열량

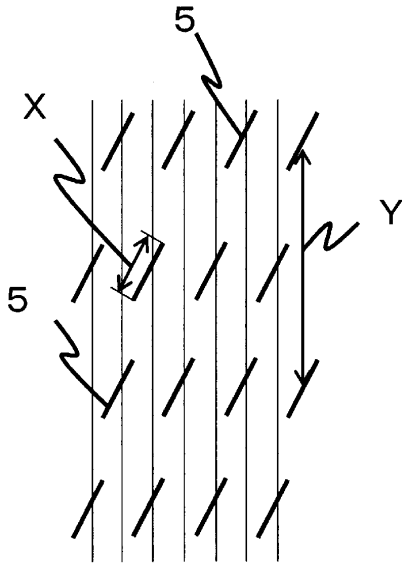
- 4: 총발열량의 50%의 발열량
- 5: 절입
- 6: 하형
- 7: 상형
- 8: 프리프레그 적층체
- 9: 직물 프리프레그
- 10: 불연속 섬유 프리프레그
- 11: 종사
- 12: 횡사
- 13: 섬유 다발의 최소폭
- 14: 섬유 다발의 최대폭
- 15: 층 L_1 단부의 섬유 다발
- Z: 리브의 높이

도면

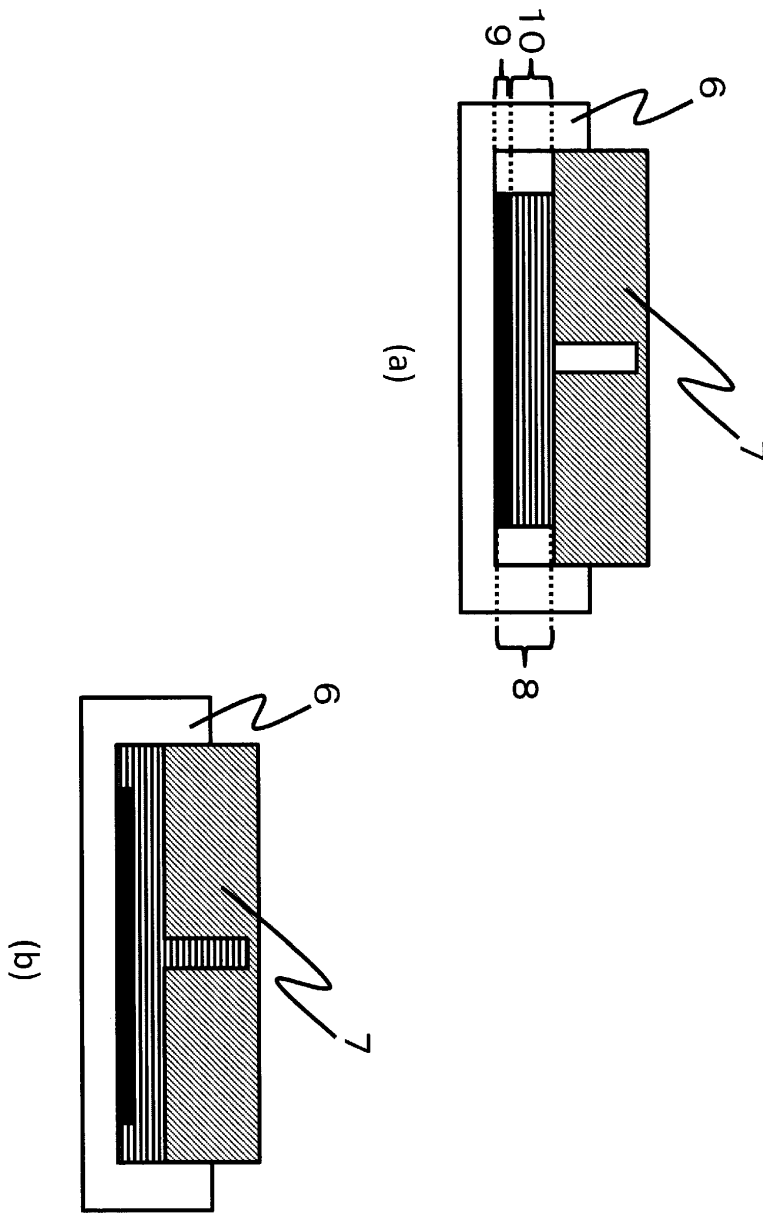
도면1



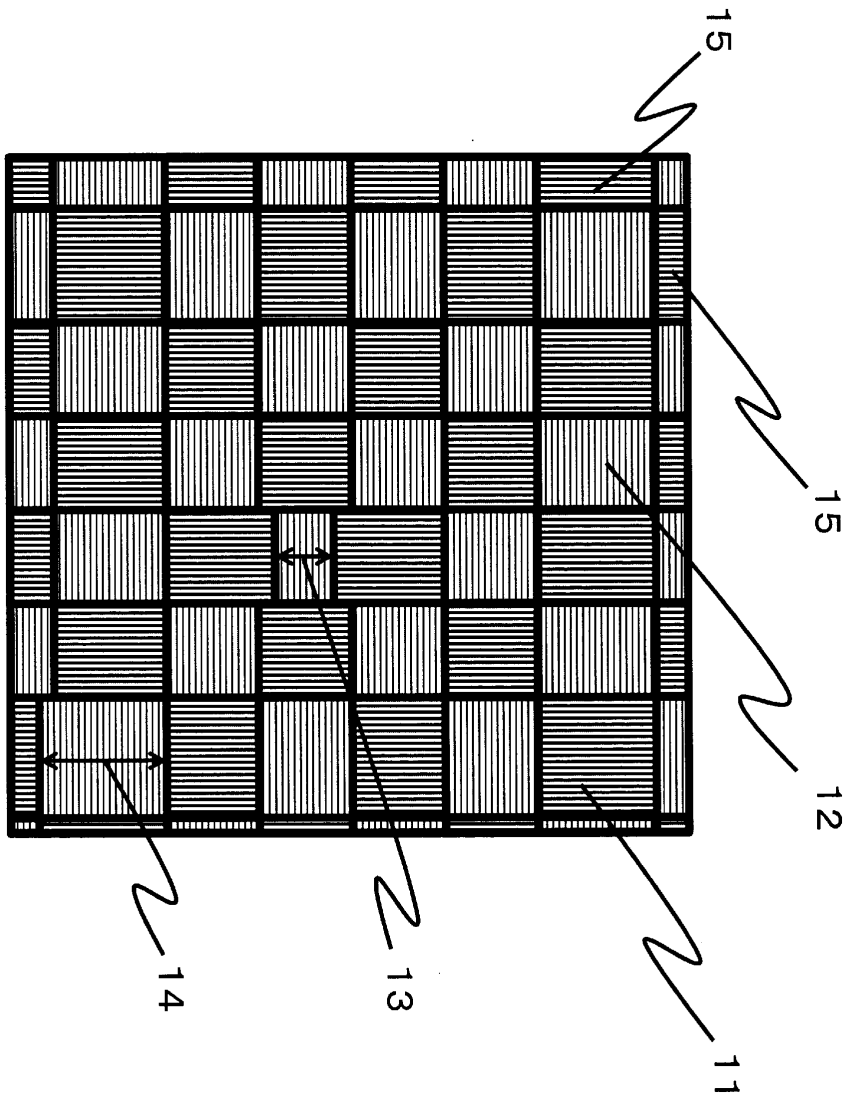
도면2



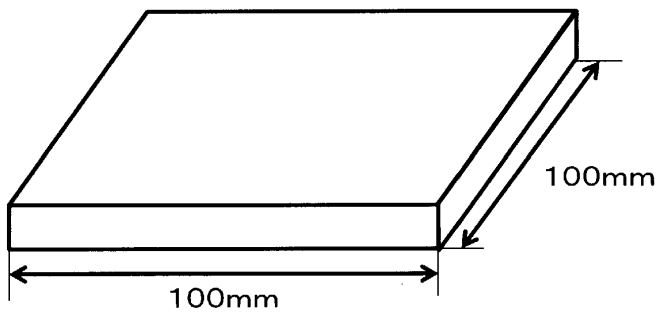
도면3



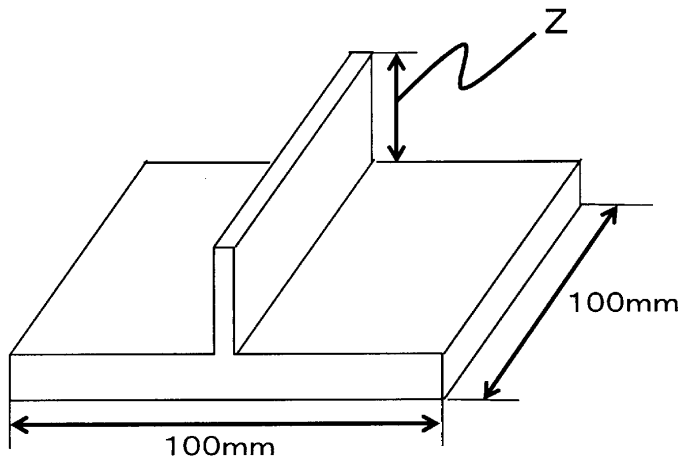
도면4



도면5



도면6



도면7

