

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

D01D 5/253

(45) 공고일자 1998년 12월 01일

(11) 등록번호 특0156870

(24) 등록일자 1998년 07월 24일

(21) 출원번호

특1990-012986

(65) 공개번호

특1991-006523

(22) 출원일자

1990년 08월 22일

(43) 공개일자

1991년 04월 29일

(30) 우선권주장

1-229578 1989년 09월 05일 일본(JP)

(73) 특허권자

도오레 가부시기 가이사 마에다 가쓰노스케

일본국 시가센 오오쓰시 조노야마 1-1-1

(72) 발명자

사루야마 히데오

일본국 애하메센 이요군 마사끼죠오 쓰쓰이 1450

오꾸다 아끼라

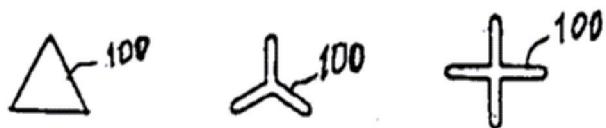
일본국 애하메센 이요시 고미나도 429-3

(74) 대리인

하상구, 하영욱

심사관 : 유동일**(54) 비원형단면 탄소섬유의 제조방법 및 이를 이용한 복합재료****요약**

내용없음.

대표도**명세서**

[발명의 명칭]

비원형 단면탄소섬유의 제조방법 및 이를 이용한 복합재료

[도면의 간단한 설명]

제1a도내지 제1f도는, 각각 본 발명의 탄소섬유제조방법에 사용되는 원사방사용 구금의 토출공을 표시하는 평면도.

제2a도내지 제2f도는, 각각 제1a도내지 제1f도의 토출공에서 건습식방사법에 의하여 방사하여 얻은 섬유 및/또는 소성 후의 탄소섬유의 횡단면도.

제3도는, 탄소섬유의 변형도의 정의를 설명하는 설명도.

제4a도 및 제4b도는, 탄소섬유 단면의 잎맥(lamella)구조를 표시하는 설명도.

제5도는, 탄소섬유의 수지가 스며든 실의 탄성을과 복합재 압축강도와의 관계도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 비원형 단면탄소섬유의 제조방법 및 이를 사용한 복합재료에 관하여, 더욱 상세하게는 탄소섬유와 수지와의 복합재(composite)에 대하여 뛰어난 보강효과를 갖는 비원형 단면탄소섬유의 제조방법 및 이것을 사용한 복합재료에 관한 것이다.

탄소섬유는 다른 섬유에 비하여 뛰어난 비강도 및 비탄성을 등을 보유하므로, 그 뛰어난 기계적 성질을

이용한 수지와 복합재의 보강용 섬유로서 공업적으로 널리 사용되고 있다.

근래에는, 이 탄소섬유의 복합재에 대한 유용성은 점점 높아지고, 특히 스포츠 용도나 항공우주 용도에 있어서는, 탄소섬유의 성능을 더욱 고도화시킬 것이 요망되고 있다.

이와 같은 탄소섬유 고성능화의 요망에 부응하여, 지금까지 수지가 스며든 실의 강도나 탄성을 등의 탄소섬유 자체의 특성은 커다란 진보가 이루어졌다.

그러나, 탄소섬유자체의 성능이 향상되었음에도 불구하고, 탄소섬유가 실제로 활용되는 복합재의 특성은 팔목할 만한 향상이 이루어지지 않았다.

즉, 복합재에 있어서의 탄소섬유의 강도이용률, 층간전단강도(ILSS), 압축강도, 굽힘강도 등의 복합재 기본특성의 향상이 너무 저조한 상태이다.

종래, 이 복합재의 기본특성을 향상시킬 대책으로서, 탄소섬유의 표면특성을 전해표면처리에 의하여 개선하는 방법, 적용하는 매트릭수 수지의 특성을 개선하는 방법, 복합재를 구성하는 탄소섬유의 배열을 고려하는 방법등, 수많은 제안이 제시되어 왔지만, 만족한 결과를 얻지 못하고 있는 실정이다.

본 발명자들은, 이와 같은 종래의 기술적 배경 하에, 탄소섬유와 수지의 복합재 기본특성을 향상시키는 대책에 대하여 여러 가지로 검토한 결과, 후술하는 상세한 설명에 기재되는 것처럼, 탄소섬유자체의 내부구조 등의 개량에 대하여, 섬유단면을 비원형으로 하는 것이 대단히 유효하다는 것을 알아냈다.

종래에, 이와 같이 탄소섬유를 비원형 단면으로 하는 것은, 피치(pitch)계 탄소섬유에 관하여, 예컨대 특개소 61-6313호 공보, 특개소 62-117821호 공보, 특개소 62-231024호 공보, 특개서 62-131034호 공보 등에 의하여 공지되어 있다.

그런데, 이처럼 공지기술이 제안하는 비원형 단면은, 피치계 탄소섬유가 내부에 잎맥구조(lamella)로서 본래적으로 불균일한 결정구조에 의하여 저하되는 강도나 탄성류의 개선대책으로 이루어진 것이다.

그 때문에, 탄소섬유내부의 불균일한 결정구조가 양적으로 적다고는 하지만, 어디까지나 그 불균일한 결정구조는 잔존해 있어, 복합재의 기본특성을 향상시키는 것은 아니었다.

또, 20세기 국제SAMPE기술협의회(20th international Society for the Advancement of Material and Process Engineering Technical Conference)(198

8)강연 예고집, 414-422페이지에는, 폴리 아크릴 니트릴(PAN)을 용융방사법(melt spinning process)에 의하여 얻은 비원형 단면섬유를 원사(原絲)로서 비원형 단면의 탄소섬유로 하는 예가 제시되어 있다.

그러나, PAN의 용융방사를 가능하게 하는 것은, 폴리머 중에 가소제(可塑劑)를 첨가 하든가, 혹은 저분자량의 PAN 폴리머를 사용하는, 어느 한 방법에 의하지 않을 수 없으므로, 어느 것이라도 배향도가 높은 원사를 얻는 것은 곤란하다.

때문에, 이것을 탄소섬유로 하여도, 탄소섬유자체의 기계적 성질을 높이는 것은 거의 불가능하므로, 이 탄소섬유에서 복합재의 기본특성을 향상시키는 것은 대단히 불가능하다.

특히, 폴리머에 가소제를 첨가하는 전자의 경우에는, 이 가소제가 불순물로 되어서 탄소섬유물성에 악영향을 미치게 되므로, 높은 기계적 성질을 얻는 것은 바라기 힘들다.

또, 특개소 57-42927호 공보에는, PAN을 습식방사법에 의하여 얻은 다각형 단면섬유를 원사로서 소성한 다각형 단면탄소섬유가 공개되어 있다.

그러나, 이 습식방사법(wet spinning process)에서 얻은 원사에서의 다각형 단면 탄소섬유는, 복합재에 대한 강도 이용률을 높일 수 없고, 복합재료로서의 인장강도나 압축강도 등의 기본특성을 충분하게 높일 수 없다는 결점을 가지고 있다.

본 발명의 목적은, 복합재에 대한 보강효과를 높이고, 그것에 의하여 복합재의 층간전단강도(ILSS), 압축강도, 굽힘강도 등의 기본특성의 향상을 가능하게 하는 비원형 단면탄소섬유를 제공하는 것에 있다.

본 발명의 다른 목적은, 이와 같이 복합재에 대한 보강효과의 향상을 가능하게 하는 비원형 단면탄소섬유의 제조방법을 제공하는 것에 있다.

본 발명의 또 다른 목적은, 층간전단강도(ILSS), 압축강도, 굽힘강도 등의 기본 특성이 더욱 향상된 탄소섬유 복합재를 제공함에 있다.

상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 비원형 단면탄소섬유는, 횡단면형상에의 중심을 지나는 대칭면을 최소한 1개 보유하고 아울러, $\theta=360^\circ/n$ (n 은 1에서 10까지의 정수)으로 규정되는 회전대칭각도(θ)를 보유하는 비원형 단면형상이며, 내부구조가 실질적으로 균일한 결정구조를 보유하는 잎맥구조(lamella)로서, 섬유표면의 표면 평활도(S)가 1.16 이하이고, 또한 수지가 스며든 실로서의 인장강도가 300kg/mm^2 이상, 인장탄성을 20ton/mm^2 이상인 것을 특징으로 하는 것이다.

또, 본 발명에 의하면, 이와 같은 특징을 보유하는 비원형 단면탄소섬유는, 다음과 같은 아크릴 니트릴계 중합제를 건습식방사법(dry-jet wet spinning process)에 의하여 제사(製絲)된 비원형 단면섬유를 원사로서 사용하고, 이것을 산화성 분위기 중에서 산화(내염화)시키며, 더욱이 불활성분위기 중에서 탄화시키는 것에 의하여 제조할 수가 있다.

상기한 원사는, 최소한 95%의 아크릴 니트릴을 함유하는 아크릴 니트릴계 중합체와 그 용매로 이루어진 방사원액을, 건습식방사법에 의하여 비원형 토출공을 보유하는 방사구금으로부터 일단공기 중 또는 불활성 분위기 중에 실(絲) 상태로 방출하고, 그것을 즉각 상기한 용매와 응고재로 이루어진 응고욕 속에 도입하여 응고시키고, 계속하여 수세하고, 펴고 늘려 제조한다.

그리고, 얻어진 원사 횡단면은, 중심을 통과하는 대칭면을 최소한 1개 보유하고, 또한 $\theta=360^\circ / n$ (단, n 은 1에서 10까지의 정수)으로 규정되는 회전대칭각도(θ)를 보유하게 되는 비원형 단면형상으로 된다.

상기한 바와 같이하여 얻어진 비원형 단면탄소섬유는, 수지와의 복합재로 하였을 때, 그 복합재의 탄소섬유가 보유하는 뛰어난 기계적 성질이 양호하게 반영되어서, 강도 이용률을 향상시킨다.

따라서, 복합재의 기본특성인 굽힘강도, 압축강도, 층간전단강도(ILSS)등이 향상되게 된다.

본 발명의 탄소섬유는, 횡단면형상이 일정한 대칭성을 지닌 비원형으로 되어 있다.

일정한 대칭성을 지닌 비원형 형상이란 중심을 지나는 대칭면을 최소한 1개 보유하고, 또한 $\theta=360^\circ / n$ (단, n 은 1에서 10까지의 정수)으로 규정되는 외전대칭각도(θ)에 의하여 특정된 것이다.

탄소섬유가 이와 같은 비원형 단면인 것이, 복합재 사용될 때 매트릭스수지와의 접촉면적이 증대하여 접착력을 증대시키고, 또한 원형단면에 비하여 매트릭스수지에 대한 균일한 분산성을 높여 복합재의 기본 특성의 대폭적인 향상을 도모할 수가 있다.

더욱이 비원형 단면의 탄소섬유는, 원형단면의 탄소섬유에 비하여 단면 2차 모멘트가 크므로 복합재의 굽힘 강성도 향상시킬 수가 있다.

게다가, 이 비원형 단면형상이 대칭성인 것에 의하여, 복합재의 종방향(섬유길이방향)의 변형에 대한 단면방향의 응력분포를 균일하게 할 수가 있다.

이들의 작용이 총합되는 것에 의하여, 탄소섬유의 뛰어난 기계적 특성이 복합재에 대하여 유효하게 반영된다.

또, 이와 같은 탄소섬유의 복합재에 대한 반영효과는, 탄소섬유의 내부구조가 잎맥구조(lamella)를 지니지 않은 균일한 결정구조인 것에 의하여 더욱 향상되며, 더욱이 섬유표면이 표면 평활도(S=1.16)에서 미세한 요철을 지니지 않는 고도의 평활성을 보유하는 것에 의하여 섬유표면에 있어서의 응력의 국지화를 방지함으로써 더욱 높일 수가 있다.

이와 같은 탄소섬유의 복합재에 대한 반영효과는 수지가 스며든 실의 형태로 하였을 때의 인장탄성을 300kg/mm² 이상, 바람직하게는 320kg/mm² 이상으로 하고, 또한 수지가 스며든 실의 형태로 하였을 때의 인장탄성을 20ton/mm² 이상, 바람직하게는 22ton/mm² 이상으로 함에 있어서, 보다 더 유효하게 할 수가 있다.

본 발명에 있어서, 섬유횡단면이 회전대칭이라 함은, 중심주위로 각도(θ) 회전시켰을 때 도형이 똑같이 반복되는 것을 말하며, 그 때의 회전각도(θ)를 대칭회전각이라고 한다.

또, 대칭면이란, 섬유횡단면에서 거울조작(mirror operation)을 할 때, 도형이 좌우에서 자신이 동일하게 되는 때의 경계면을 말한다.

정다각형이나 정다엽(葉)형의 섬유 횡단면에서는, 어느 것이나 대칭회전각(θ)을 정의하는 n 은 그 각수(角數)와 동일하게 되고, 또한 대칭면의 수도 그 각도와 동일한 수로 된다.

즉, 제2a도의 정삼각형이나 제2b도의 정삼엽형은, 대칭회전각(θ)의 n 이 3이고, 대칭면의 수도 3이다.

또, 제4c도의 정사엽형은, 대칭회전각(θ)의 n 이 4이고, 대칭면의 수도 4이다.

이것에 대하여, 비정다각형이나 비정다엽형의 섬유횡단면의 경우는, 대칭회전각(θ) n 이나 대칭면의 수는 그 변형형상에 따라서 다양하게 다른 숫자로 된다.

예컨대, 이등변 삼각형, 종장 오각형, 하트형, 제2e도의 변형 삼엽형들은, 대칭회전각(θ)의 n 이 1개이고, 대칭면의 수도 1개이다.

또, 직사각형, 종장 육각형, 도그본(dog bone)형, 고치형, 제2d도의 H형이나 제 2f도의 변형사엽형 등은, 대칭회전각(θ)의 n 이 2개이고, 대칭면의 수도 2개이다.

본 발명에 있어서, 대칭회전각(θ)을 정의하는 n 의 상한은 10일 필요가 있고, 바람직하게는 5로 하는 것이 좋다.

n 이 많게 되면, 섬유단면은 원형에 근사하게 되어, 본 발명에 의한 비원형 단면의 효과가 저감되기 때문이다.

또, 탄소섬유의 비원형 단면은, 상술한 대칭성에 대하여, 그 변형도까지도 일정한 범위에 있는 것이 바람직하다.

예컨대, 세로길이인 편평단면과 같이 원형과는 극단적으로 면 형상으로된 것은, 복합재로 했을 때 탄소섬유의 균일한 분산성을 저해하고, 복합재의 기본특성을 저감시킨다.

제3도에 예시하는 탄소섬유(F)의 삼엽형상단면에 있어서, 그 단면도형의 외접원반경(R)과 내접원반경(r)과의 비(R/r)를 변형도(D)로서 정의하면, 그 변형도(D)가 1.1 내지 7.0의 범위인 것이 바람직하며, 그보다 적합하게는 1.2 내지 6.0, 아주 적합하게는 1.3 내지 5.0로 하는 것이 좋다.

전술한 바와 같이, 본 발명의 탄소섬유는, 복합재로 했을 때의 기본 특성의 향상 때문에, 내부구조가 잎맥(lamella)구조를 갖지 않는 균일한 결정구조를 보유하는 것이 아니면 안된다.

잎맥(lamella)구조란, 제4a도나 제4b도에 표시하듯이, 탄소섬유(F)의 횡단면에 방사형상으로 뻗은 나뭇잎형상인 미세구조(a)의 것을 말한다.

이 잎맥구조(lamella)(a)의 유무는, 탄소섬유의 횡단면(파단면)을 주사형 전자현미경(SEM)을 사용하여

관찰하면 쉽게 확인할 수가 있다.

이와 같은 잎맥구조(lamella)의 생성은 후술하는 본 발명의 제조방법에서와 같이, 아크릴 니트릴계 중합체를 건습식방사법(dry-jet wet spinning process)에 의하여 제사된 원사를 사용함에 의하여 해소할 수가 있다.

또 본 발명의 탄성섬유는 표면평활도(S)가 1.16이하로서, 섬유표면에 미세한 요철을 지니지 않는, 극히 고도의 평활성을 보유하고 있는 것이 특징이다.

미세한 요철이 섬유표면에 존재하고 있으면, 그 요철부에 응력이 집중하여 파괴의 개시점으로 되기 쉽고, 특히 복합재로 했을 때 압축강도나 굽힘강도를 저하시키는 원인이 된다.

상기한 표면평활도(S)는, 탄소섬유횡단면을 주사형 전자현미경으로 7,500배 확대 촬영하고, 그것을 다시 4배로 확대한 사진(7,500×4배의 확대사진)의 영상분석(image-analyzer)으로 구한 횡단면의 원주길이(ℓ)와 외접원주길이(ℓ_0)와의 비 ℓ / ℓ_0 의 제곱으로 정의된다. 즉, $S=(\ell / \ell_0)^2$ 으로 결정되는 값이다.

이와 같은 표면 평활도 S=1.16의 탄소섬유는, 아크릴 니트릴계 중합체를 건습식방사법에 의하여 제사된 원사를 사용함에 의하여 쉽게 얻을 수가 있다.

이와 같은 고도의 표면 평활도는 건식방사법이나 용융방사법에 의해서도 얻어지는 것이지만, 전자의 건식방사법의 원사에서는 방사원액용매의 증발에 의한 체적수축이 크므로, 섬유단면의 비원형 토출공과는 크게 달리 되는 경향이 있으므로, 섬유단면을 상술한 변형도(D)에 적정하게 조정하는 것이 어렵다.

또, 용융방사법에서는, 전술한 바와 같이, 양호한 탄소섬유를 얻을 수가 없다.

상술한 본 발명의 비원형 단면탄소섬유의 제조방법으로서는, 폴리아크릴니트릴계중합체를 건습식방사법에 의하여 제사된 원사를 사용하고, 이것을 내염화공정, 탄화공정을 거침으로써 얻을 수가 있다.

이 때에 건습식방사법이란, 방사원액을 토출공에서 일단공기 또는 불활성분위기중에 내보낸 후 즉시 응고욕으로 도입하여 응고시키는 방법이다.

아래에, 이러한 섬유제조방법에 대하여 구체적으로 설명한다.

본 발명의 탄소섬유제조방법에 사용하는 아크릴계섬유원사제조에는, 아크릴 니트릴(이하 AN이라 청함)을 주성분으로 함유하고, 95몰%이상, 바람직하게는 98몰%이상의 AN과, 바람직하게는 5몰이하, 특히 바람직하게는, 2몰%이하의 무과 공중합성이 있고, 내염화 반응을 촉진하는 비닐기 함유화합물(이하 비닐계 모노마라고 한다)과의 공중합체가 사용된다.

내염화를 촉진하는 작용을 보유하는 비닐계 모노마로서는, 예컨대 아크릴산, 메타 아크릴산, 이타콘산, 및 그들의 알칼리 금속염, 암모늄염, α (1-히드록실 에틸) 아크릴 니트릴, 아크릴산 히드록실 에스테르 등을 들 수가 있다.

또, 이들의 내염화 촉진능력을 보유하는 비닐계 모노마 외에 AN계 중합체의 방사성 또는, 제사성 등을 향상시키기 위하여, 상기한 아크릴산이나 메타크릴산의 저급 알킬 에스테르류, 아릴 솔폰산, 스틸렌 솔폰산 및 그들의 알칼리 금속임, 호산 비닐이나 염화 비닐 등의 제3성분을 공중합성분의 총량이 5몰%이하, 바람직하게는 2몰%이하로 되는 범위에서 공중합시키도록 하는 것이 좋다.

이와 같은 AN계의 공중합체는 유화현탁, 덩어리현상, 용액 등의 중합법을 사용하여 중합할 수가 있다.

이들 중합체에서 아크릴계 섬유를 제조하는 데에는, 디메틸 호르모아미드나 디메틸 솔포옥사이드, 질산, 로단 소오다 수용액, 및 염화아연 수용액 등의 용매에서 풀리머 용액을 방사원액으로 한다.

이 방사원액을 건습식방사하는데 사용되는 구금의 토출공으로서는, 얻어진 탄소섬유의 횡단면과 같은 모양의 대칭성을 지닌 비원형일 필요가 있다. 그 비원형은, $\theta=360^\circ / n$ (n은 1에서 10까지의 정수)으로 되는 회전대칭각도(θ)를 보유함과 아울러, 중심을 지니는 대칭면을 최소한 1개 보유하는 비원형 형상이 아니면 안된다.

통상의 원형공에서 내보내고, 응고조건에 의하여 비원형 단면으로 되는 것은 바람직하지 않다.

단면형상의 제어가 곤란하게 되기 때문이다.

예컨대, 그 토출공은, 제1a도내지 제1f도에 100으로 표시되는 형상이다.

이들 제1a도내지 제1f도의 토출공(100)에서 방사되어서 얻어진 섬유의 횡단면은, 각각 제2a도내지 제2f도에 표시하는 F'와 같은 형상으로 된다.

이 횡단면형상은 섬유가 소성되어서 탄소섬유(F)로 변화되었을 때도, 대략 동일한 형상의 횡단면을 유지하고 있다.

이 때문에 원사로 된 섬유의 횡단면의 변형도(D)도, 전술한 탄소섬유와 마찬가지로, 1.1 내지 7.0의 범위에 있는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1.2 내지 6.0보다 더 바람직하게는 1.3 내지 5.0으로 하는 것이 좋다.

토출공에서 방사된 방사원액을 일단 공기 또는 불활성 분위기 속에서 내보내고, 즉시 응고욕에 인도된다.

그 응고욕은 PAN의 용매와 응고제로 구성된다.

응고제로서는, 물, 메탄올, 아세톤 등을 들 수 있지만, 안전성이나 회수면에서 물이 적합하다.

얻어진 응고사는 수세 후, 온수 속에서 연신되고, 다음에 공정유제(工程油劑)를, 건조섬유 중량 0.1 내지 1.5 중량% 부여한다.

유제의 성분으로서는, 특히 소성 중의 단섬유끼리의 용착을 방지하는데 효과적인 실리콘계 화합물을 혹은 변성 실리콘계 화합물을 부여하는 것이 바람직하다.

공정유제를 부여한 후에, 건조시켜 치밀화 처리를 실시하여, 치밀하 섬유를 얻을 수 있다.

다음에 필요에 따라서 예컨대 스텀 속에서 2차 펴고 늘려 행한다.

이와 같이 하여 얻어진 원사의 단사섬도(單絲纖度)는 얻어지는 비원형 단면탄소섬유의 특성을 규정하는데 있어 극히 중요한 인자이다.

본 발명에서는 0.1 내지 2.5 데니어(denier)가 바람직하지만, 보다 바람직하게는 0.2 내지 2.0 데니어, 더욱이 바람직하게는 0.3 내지 1.5 데니어이다.

0.1 데니어 보다도 작으면 단사절단이 발생하기 쉽고, 한편 2.5 데니어를 초과하면 단사 내외층의 균일한 소성이 곤란하게 되고 특성이 뛰어나 탄소섬도를 얻기가 곤란하게 된다.

균일한 소성을 하기 위해서는 섬도를 2.5 데니어 이하로 하는 것이 바람직하다.

이와같은 제사(製絲)된 아크릴계섬유의 원사를 소성하여 탄소섬유로 변환한다.

원사의 소성은 산화(내염화)공정과 탄화공정으로 이루어진다.

이들 공정의 조건은 특별하게 한정되지 않지만, 섬유의 내부에 공극 등의 구조적 결함이 발생하기 힘든 조건을 설정하는 것이 바람직하다.

예컨대, 질소 등의 불활성 분위기 속에서의 탄화 공정조건으로서는, 300 내지 700°C 및 1000 내지 1200 °C의 온도영역에 있어서 온도를 올리는 속도를 100°C/분 이하, 바람직하게는 500°C/분 이하로 하는 것이 좋다.

또 한 예로서는 1400°C 내지 3000°C의 불화성분위기에서 소성하여 흑연화사(黑鉛化絲)를 얻는 것도 가능하다.

이와 같이 하여 얻어진 비원형 단면탄소섬유는, 황산 수용액이나 질산 수용액으로 된 전해조 속에서 전해 산화처리를 실시하거나, 기상(氣象) 또는 액상에서의 산화처리를 실시하는 것이 좋다.

이와 같은 처리에 의하여, 복합재에 사용하는 수지와의 친화성이나 접착성을 향상시킬 수가 있어서 바람직하다.

상술한 본 발명이 제조방법에 의하여 얻이진 탄소섬유는, 섬유의 획단면형상이 대칭성을 지닌 비원형이고, 획단면에는 일맥구조(lamella)가 존재하지 않는 실질적으로 균일한 결정구조를 보유하게 된다.

더욱이, 탄소섬유가 보유하는 강도나 탄성을은, 수지가 스며든 실의 형태에서의 인장강도 300kg/mm²이상, 인장탄성을 20ton/mm²이상인 뛰어난 특성으로 된다.

따라서, 이 탄소섬유를 복합재로 하므로, 복합재의 층간전단강도(ILSS), 압축강도, 굽힘강도 등의 기본 특성을 향상시킬 수가 있다.

본 발명의 탄소섬유 복합재에 사용하는 메트릭스 수지로서는, 열경화성 수지, 열 가소성 수지 중 어느 것이라도 좋고, 예컨대, 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리이미 수지 등을 들 수 있다.

이 탄소섬유 복합재는, 상술한 본 발명의 탄소섬유를 프리프레그(prepreg), 사이트 롤딩 콤파운드(SMC) 혹은 콤퍼 파이버(잘게 절삭된 섬유) 등으로 일단 가공한 후에, 핸드 레이업(Lay-up)법, 프레스 성형법, 오토크랩법(압력통의 열처리법), 투로트루전(protrusion)법 등의 성형법에 의하여 성형 제조할 수가 있다.

아래에, 구체적인 실시예에 대하여 설명함에 있어서, 본문 가운데나 실시예 중에있어서 사용한 물성(物性)의 수치는, 아래에 설명하는 방법에 의하여 측정한 것이다.

[수지가 스며든 실의 강도 및 탄성을]

탄소섬유에 아래에 기재된 조성의 열강화성수지를 스며들게 하여, 130°C, 30분의 강화조건에서 강화된 시료를, JIS R 7601로 규정되어 있는 수지가 스며든 실의 시험법에 준비하여 측정한 값이다.

- 베이클라이트 ERL-4221 ----- 100부
- 3-플루오르화봉소 모노에틸아민(BF-3MEA) 3부
- 아세톤 ----- 4부

[복합재의 특성치]

a. 인장강도, 굽힘강도, 층간전단강도(ILSS)

금속틀에 감긴 탄소섬유를 탄소섬유의 체적 함유율(vf)이 60%가 되도록 금형에 넣고, 아래에 기재한 조성으로 된 수지를 유입시킨 뒤, 아래에 기재된 성형조건에 따라서 가열하여 진공으로 거품을 제거한다.

거품 제거 후, 프레스기로 가압하면서 가열하여 수지를 강화시켜, 시험편을 작성한다.

이 시험편을 인스트룬시험기를 사용하여 측정하고, 그 측정치를 $vf=60\%$ 로 환산한다.

* 수지

에폭시계 수지 Ep 828[매트로 케미컬즈(주)] --- 100부

3-플루오트화붕소 모노에틸아민 --- 0.5부

* 성형조건

거품 제거 : 진공(10mmHg 이하)하, 70°C 2시간

성형 : 프레스압력= 50kg/cm^2 170°C 1시간

포스트큐어 : 금형에서 시험편을 꺼낸 뒤, 170°C 2시간

인장시험의 시험편 : 폭 8mm 두께 1.6mm

굽힘강도 및 ILSS의 시험편 : 폭 6mm 두께 2.5mm

* 측정

· 인장강도 : 시험편의 길이를 150mm로 하고, 양단에 길이 45mm의 알루미늄탭(tab)를 접착한다.

시험편의 중앙부의 두께방향으로, 양쪽에서 반경 75mm의 오목형상인 절삭가공을 실시하여 측정에 제공한다.

또, 오목형상 가공부의 가장 두께가 작은 부분의 두께와 폭을 측정하여 단면적을 구한다.

· 굽힘강도 : 시험편의 길이를 150mm로 하고, 3점 굽힘 시험설치기구를 사용하여 측정한다.

· 층간전단강도(ILSS) : 시험편의 길이를 18mm로 하고, 3점 굽힘 시험설치기구를 사용하여, 지지대를 시험편 두께의 4배로 하여 측정한다.

b. 압축강도

다관능 에포시화합물과 2가의 아민으로 이루어진 도오레(주)제 #3620수지를, 실콘수지 도포페이퍼에 코팅한 수지필름 위에 탄소섬유를 한 방향으로 배열하고, 다시 그 위에 전기한 수지필름을 재차 겹치게 하고, 가압 로울로수지를 탄소섬유내에 스며들게 하여 프리프레그 쉬트를 작성한다.

이 쉬트를 섬유측에 갖추어 적층시켜, 오토크레이브를 사용하여 온도 180°C 압력 6kg/cm^2 에서 2시간 처리하여 수지를 강화시켜서 두께 약 1mm의 평판을 작성한다.

이 평판을 다이아몬드 커리를 사용하여 절단하고, 섬유측방향으로 길이 80mm 섬유측의 직각방향으로 폭 12mm로 되는 시험편을 작성한다.

이 시험편의 중앙부(5mm)를 남기고, 양단의 양쪽으로 탄소섬유와 에폭시수지로된 두께 약 1mm의 복합재의 탭(tab)를 접착하여, 압축강도 측정용의 시험편으로 한다.

[탄소섬유단면의 확인방법]

주사형 전자현미경(SEM)에 의한다.

탄소섬유샘플의 파단면에 금속을 증착시켜, 그 단면을 가속전압 25kv 배율 10,000배로 SEM촬영하여 관찰한다.

[실시예 1-4, 비교예1]

아크릴 니트릴(이하, AN) 99.5몰%, 이타곤산 0.5몰%로 이루어진, 고유점도[3]가 1.80의 AN공중합체의 디메틸 솔폭시드(DMSO)용액에 암모니아를 불어놓고, 그 공중합체의 카드복실 말단기를 암모늄기로 치환하여 폴리머를 반성하여, 이 변성 폴리머의 농도가 20중량%인 DMSO용액을 제작하여, 방사원액으로 하였다.

이 방사원액을 50°C 로, 건습식방사법에 의하여, 각각 슬릿 폭 0.03mm지니고 구멍 형상이 Y공, +공, H공, T공 서로 다른 토출공을, 각각 구멍수 1500홀씩 보유하는 방사구금을 사용하여, 일단 약 3mm 공간의 공기 중에 내보낸 후에, 10°C 의 30% DMSO수용액 중에 도입하여 응고사로 하였다(실시예 1-4).

비교예로서, 상기한 방사원액을, 동일한 건습식방사법에 의하여 직경이 0.06mm의 원형토출공을 보유하는 종래의 구금을 사용하여 마찬가지의 응고사를 얻는다(비교예1).

각 응고사조는 수세 후, 온수 중에서 4단 연신을 실시하고, 육연신사(浴延伸絲)를 얻었다.

연신배율은 전체적으로 3.5배이고, 연신육의 최고온도는 70°C 였다. 다음에, 이러한 육연신사에 변성실리콘계 화합물을 주성분으로 하는 유제를 부여한 후, 130°C 의 가열 로울을 사용하여 건조시켜 치밀화를 실시하였다.

계속하여, 가압 스팀 속에서 2.5배로 펴고 늘려, 단사섬도(單絲纖度)가 1.0데니어, 총섬도가 1500데니어의 아크릴계 섬유사조를 얻었다.

이 아크릴계 섬유사조를 240 내지 260°C의 공기 중에서 1.05배로 펴고 늘리면서 내염화 처리를 실시하고, 계속하여, 최고온도가 1400°C 의 질소분위기속에서, 300내지 700°C의 온도영역에 있어서의 승온속도를 $250^\circ\text{C}/\text{분}$, 1000 내지 1200°C의 온도영역에 있어서의 승온속도를 $400^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 설정한 탄화로에서 소성하여, 탄소섬유로 변환시켰다.

여기서 얻어진 탄소섬유를 1600 내지 3000°C의 탐만로(爐)에서 흡연화하였다.

또한, 이들 탄소섬유는 수지와의 친화성을 향상시키기 위하여황산이나 질산수용액을 전해액으로 하는 전해조에서 적당하게 양극산화처리를 실행하였다.

여기서 얻어진 비원형 단면탄소섬유의 단사를 수중에 파단시켜, 그 파단면을 SEM에서 관찰한 결과 어느 것도 나뭇잎형상의 잎맥구조(lamella)는 관찰되지 아니하였다.

표1에 상술한 내용으로 얻어진 탄소섬유의 수지가 스며든 실의 특성 및 복합재 특성을 표시한다.

이 표1에서, 실시예1내지 401 Y형, +형, H형, T형 등의 비원형 단면탄소섬유는, 비교예1의 원형단면 탄소섬유보다 뛰어난 복합재 특성을 나타내는 것이 판명되었다.

예컨대, 비교예1에서는, 수지가 스며든 실의 강도 530kg/mm²의 원형단면탄소섬유는, 복합재로 하였을 때 인장강도 245kg/mm²로 되어 있으므로, 약 46%의 강력 이용률이지만, 이것에 대하여, 실시예1에서는 수지가 스며든 실의 강도 540kg/mm²의 Y단면탄소섬유가, 복합재로 하였을 때의 인장강도 273kg/mm²로 되어 있으므로 강력 이용률은 약 50%, 실시예2에서는 수지가 스며든 실의 강도 535kg/mm²의 +형 단면 탄소섬유가, 복합재로 하였을 때 인장강도 270kg/mm²이므로 강력 이용률은 약 50%, 실시예3에서는 수지가 스며든 실의 강도 520kg/mm²의 H형 단면 탄소섬유가, 복합재로 하였을 때 인장강도 270kg/mm²이므로 강력 이용률은 약 52%, 실시예4에서는 수지가 스며든 실의 강도 535kg/mm²의 T형 단면 탄소섬유가, 복합재로 하였을 때의 인장강도 270kg/mm²이므로 강력 이용률은 약 50%로 되어 어느 것이나 비교예1보다는 높게 되어 있다.

[표 1]

	단면 형상	회전 대칭각 θ (°)	표면 평활성 S	스트랜드		복합재(Composite)			
				강도 (kg/mm ²)	탄성률 (kg/mm ²)	인장강도 (kg/mm ²)	굽힘강도 (kg/mm ²)	압축강도 (kg/mm ²)	ILSS (kg/mm ²)
비교예1	원	—	1.08	530	23.5	245	145	173	8.0
실시예1	Y자	120	1.09	540	24.5	273	172	205	8.4
실시예2	+자	90	1.05	535	25.0	270	165	198	8.6
실시예3	H자	180	1.10	520	24.5	270	168	200	8.5
실시예4	T자	160	1.09	535	24.5	170	165	200	8.4

[비교예 2-3]

실시예1의 Y형 토출공의 구금 및 비교예1의 원형 토출공의 구금을 사용하는 경우에 있어서, 응고욕을 45 °C의 55% DMSO수용액으로 하고, 방사구금을 이 용액 속에 위치시키고, 응고욕 속에서 직접 방출하여 응고사를 얻었다.

이 응고사를 온수 속의 연신조건을 4단 연신, 전체를 3배 연신함과 아울러 연신욕의 최고온도를 95°C로 하고, 더욱이 가압 스텀 속의 연신조건을 3.3배로 하는 것이외는, 실시예1 및 비교예1과 동일 조건으로 하여, 탄소섬유를 제조하였다.

얻어진 탄소섬유는, 어느 것도 섬유단면에 잎맥구조(lamella)s는 인정되지 않지만, 섬유표면의 평활도(S)가 어느 것이나 크며, 미세한 요철이 존재하고 있었다.

수지가 스며든 실의 특성과 복합재의 특성은 표2와 같으며, 복합재 특성은 크게 향상되지 못했다.

[표 2]

	단면 형상	회전 대칭각 θ (°)	표면 평활성 S	스트랜드특성		복합재특성		
				강도 (kg/mm ²)	탄성률 (kg/mm ²)	인장강도 (kg/mm ²)	굽힘강도 (kg/mm ²)	압축강도 (kg/mm ²)
비교예2	Y자	120	1.22	420	25.5	176	160	165
비교예3	원	—	1.20	400	24.0	168	140	155

[실시예 5 비교 예 4-5]

실시예1에 있어서, 구금으로서 중심에 직경 0.05mm의 원형공을 보유하고, 이 원형공 중심에서 0.05mm 떨어진 위치에서 폭 0.02mm, 길이 0.06mm의 슬릿을 10개 방사형상으로 동간격 배치한 토출공을 100개 보유하는 구금을 사용하는 것, 구금에서의 토출공간을 1.5mm로 하는 것, 단사섬도를 1.5데니어, 전체섬도 150데니어로 하는 것, 제사후의 섬유를 4분 합사하여 내염화 처리하고, 그 내염화 처리시간을 1.5배로 연장한 것 이외는, 실시예1과 동일조건으로 하여 비원형 단면탄소섬유를 제조하였다(실시예5).

또, 비교예로서 상기한 실시예5에 있어서, 토출공의 슬릿을 12개 방사형상으로 동 간격으로 배치한 것 이외는, 실시예5와 동일조건으로 하여 원형단면탄소섬유를 제조하였다.

[비교예 4]

다른 비교예로서, 상기한 실시예5에 있어서, 0.12mm의 원형 토출공을 100개 보유하는 구금을 사용한 이외는, 실시예5와 동일조건으로 하여 원형단면탄소섬유를 제조하였다.

[비교예 5]

얼어진 탄소섬유는, 어느 것이나 섬유단면에 잎맥구조(lamella)는 인정되지 않고, 또한 섬유표면에도 미세한 요철이 존재하지 않았다.

이들 탄소섬유의 수지가 스며든 실의 특성과 복합재 특성은 표3과 같으며, 비교예4의 정심이각형단면의 탄소섬유는 실시예5의 정심각형단면의 탄소섬유에 비하여 복합재 특성이 상승되어 있지 않으며, 비교예5의 원형단면탄소섬유와 변함이 없었다.

[표 3]

단면 형상	회전대칭각 θ (°)	표면평활성 S	스트랜드특성		복합재특성			
			강도 (kg/mm²)	탄성률 (kg/mm²)	인장강도 (kg/mm²)	굽힘강도 (kg/mm²)	압축강도 (kg/mm²)	
실시 예5	정10 각	36	1.09	460	23.5	210	155	182
비교 예4	정12 각	30	1.09	460	23.5	190	145	170
비교 예5	원	—	1.09	450	23.0	195	145	166

실시예1, 비교예1에 있어서, 각각 탄화온도를 변화 조정하는 것에 의하여 탄성률이 다른 3종류의 원형단면탄소섬유와 3종류의 Y형 단면 탄소섬유를 제조하였다.

이들 탄소섬유의 수지가 스며든 실의 탄성률과 합성재로 하였을 때의 압축강도를 제5도에 대비시켜서 표시하였다.

이 제5도에서, 본 발명에 대한 단면탄소섬유는, 원형단면탄소섬유보다도 뛰어난 압축강도를 나타내는 것을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

섬유횡단면 형상이 그 중심을 통과하는 대칭면을 최소한 1개 보유함과 아울러, $\theta=360^\circ/n$ (단, n은 1에서 10까지의 정수)으로 규정되는 회전대칭각도(θ)를 보유하는 비원형상이고, 내부구조가 실질적으로 균일한 결정구조를 보유하는 비잎맥구조인 동시에, 섬유표면의 표면 평활도(S)가 1.16 이하이며, 또한 수지가 스며든 실로서의 인장강도가 300kg/mm²이상, 인장탄성률이 20ton/mm²이상인 것을 특징으로 하는 비원형 단면탄소섬유.

청구항 2

제1항에 있어서, 섬유횡단면 형상의 회전대칭각도 $\theta=360^\circ/n$ 을 규정하는 n이 1에서 5까지의 정수인 것을 특징으로 하는 비원형 단면탄소섬유.

청구항 3

제1항에 있어서, 섬유횡단면 형상의 외접원반경(R)과 내접원반경(r)의 비 R/r 로 정의되는 변형도(D)가 1.1 내지 7.0인 것을 특징으로 하는 비원형 단면탄소섬유.

청구항 4

제1항에 있어서, 섬유횡단면 형상의 외접원반경(R)과 내접원반경(r)의 비 R/r 로 정의되는 변형도(D)가 1.2 내지 6.0인 것을 특징으로 하는 비원형 단면탄소섬유.

청구항 5

제1항에 있어서, 수지가 스며든 실로서의 인장강도가 320kg/mm^2 이상, 인장탄성률이 22ton/mm^2 이상인 것을 특징으로 하는 비원형 단면탄소섬유.

청구항 6

제1항 기재의 탄소섬유와 수지로 구성되는 것을 특징으로 하는 복합재.

청구항 7

최소한 95몰%의 아크릴 니트릴을 함유하는 아크릴 니트릴계 중합체와, 그 중합체의 용매로 이루어진 방사원액(紡絲原液)을 비원형의 토출공(吐出孔)을 보유하는 방사구금(口金)에서 일단 공기 또는 불활성 분위기 속에 방출하고, 방출 후, 즉시 상기한 용매와 응고재로 이루어진 응고욕(凝固浴) 중에 도입하여 응고시키고, 계속 수세하고 펴고 늘리게 하는 것에 의하여, 섬유횡단면형상이 그 중심을 통과하는 대칭면을 초소한 1개 보유함과 아울러, $\theta=360^\circ/n$ (단, n 은 1에서 10까지의 정수)으로 규정되는 회전대칭각도(θ)를 보유하는 비원형 섬유를 제사(製絲)하고, 계속하여, 그 섬유를 원사로서 내염화 처리로 계속해서, 탄화처리하여 탄소섬유로 하는 것을 특징으로 하는 비원형 단면탄소섬유의 제조방법.

청구항 8

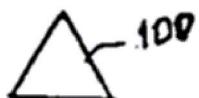
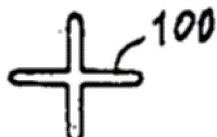
제7항에 있어서, 아크릴 니트릴계 중합체가, 98몰%이상의 아크릴 니트릴과 2몰% 이하의 비닐계 모노머로 이루어진 공(共)중합체인 것을 특징으로 하는 비원형 단면탄소섬유의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 섬유횡단면 형상의 회전대칭각도 $\theta=360^\circ/n$ 을 규정하는 n 이 1에서 5까지의 정수인 것을 특징으로 하는 비원형 단면탄소섬유의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 원사의 단사섬도가 0.1 내지 2.5 데니어인 것을 특징으로 하는 비원형 단면탄소섬유의 제조방법.

도면**도면 1a****도면 1b****도면 1c**

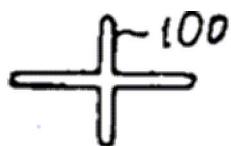
도면 1d



도면 1e



도면 1f



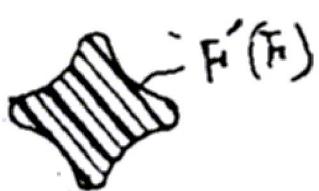
도면 2a



도면 2b



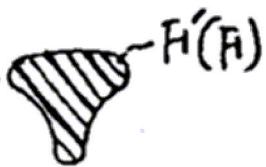
도면 2c



도면 2d



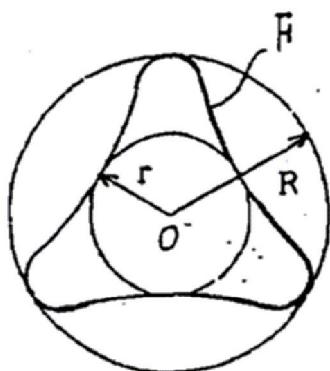
도면2e



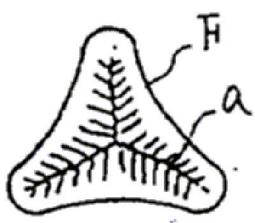
도면2f



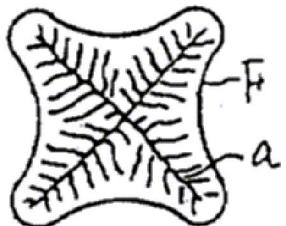
도면3



도면4a



도면4b



도면5

