



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월12일
(11) 등록번호 10-1757045
(24) 등록일자 2017년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 17/10 (2006.01) D01F 9/12 (2006.01)
D03D 47/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 17/1055 (2013.01)
B32B 17/10807 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0084211
(22) 출원일자 2015년06월15일
심사청구일자 2015년06월15일
(65) 공개번호 10-2016-0147446
(43) 공개일자 2016년12월23일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100059559 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
서울시립대학교 산학협력단
서울특별시 동대문구 서울시립대로 163 (전농동, 서울시립대학교내)
(72) 발명자
박병은
서울특별시 양천구 목동중앙북로10길 17-10, 빌라 302호 (목동, 청림)
(74) 대리인
특허법인 아이퍼스

전체 청구항 수 : 총 23 항

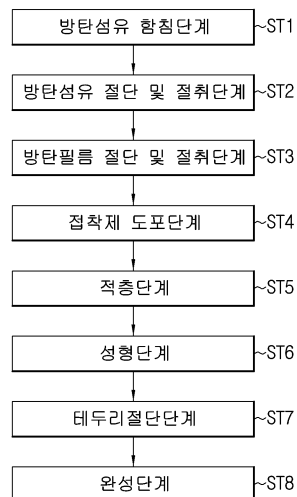
심사관 : 이동재

(54) 발명의 명칭 강유전체 물질을 이용한 방탄유리 제조방법

(57) 요약

본 발명은 강유전체 물질을 이용한 방탄유리 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 일예와 관련된 방탄유리 제조방법에 있어서, 상기 방탄유리는, 복수의 층으로 접합되는 복수의 강화유리; 상기 복수의 강화유리 사이에 적층 배치되는 복수의 폴리에틸렌 필름층; 및 상기 복수의 강화유리 및 복수의 폴리에틸렌 필름층 중 적어도 일부 사이에 배치되는 강유전체층;을 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D01F 9/12 (2013.01)

D03D 47/30 (2013.01)

B32B 2323/04 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020090006212 A*

JP5099596 B2*

KR101411374 B1*

KR101258388 B1*

KR1020110136602 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

방탄유리 제조방법에 있어서,
 상기 방탄유리는,
 복수의 층으로 접합되는 복수의 강화유리;
 상기 복수의 강화유리 사이에 적층 배치되는 복수의 폴리에틸렌 필름층; 및
 상기 복수의 강화유리 및 복수의 폴리에틸렌 필름층 중 적어도 일부 사이에 배치되는 강유전체층;을 포함하되,
 상기 강유전체층은 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름이고,
 상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름을 제조하는 방법은,
 PVDF와 아조벤젠을 중합하여 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액을 제조하는 제 1 단계;
 상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액을 기판 상에 도포하는 제 2 단계;
 상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액의 용매를 증발시켜 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름을 형성하는 제 3 단계; 및
 상기 기판을 상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름으로부터 분리하는 제 4 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 제 1 단계는,
 PVDF 용액과 아조벤젠 용액을 혼합하는 방법, PVDF 용액에 아조벤젠을 분산시키는 방법 및 아조벤젠 용액에 PVDF를 분산시키는 방법 중 어느 하나의 방법을 사용하는 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,
 상기 PVDF 용액의 용매는 MIBK (methyl isobutyl ketone), MEK (methyl ethyl ketone), NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone), DMF (dimethylformamide) 및 DME(dimethyl ether) 중 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,
 상기 아조벤젠 용액의 용매는, 극성 용매인 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,
 상기 아조벤젠 용액의 용매는, 에틸아세테이트, THF(Tetrahydrofuran), 부틸 알콜(butyl alcohol), IPA(isopropyl antipyrine), 아세톤(acetone) 및 아세토니트릴(acetonitrile) 중 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 제 1 단계는,

상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액에 탄소나노튜브(CNT)를 분산시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액에 대하여 0.01 내지 0.1 중량%인 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 제 1 단계 후,

상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액에 가시광선을 조사하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 제 1 단계는,

상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액에 메탈 파티클(metal particle)을 분산시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

제 2 단계에서,

어플리케이터를 사용하는 방법, 마코터를 사용하는 방법 및 스핀 코팅 방법 중 적어도 하나의 방법을 사용하는 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 기판은 친수성 코팅 처리된 재질로 이루어진 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 기판은 유리 또는 폴리머로 이루어진 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 제 3 단계에서,

상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액 위로 기체의 유동을 만들어 상기 용매의 균일한 휘발을 유도하는 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 기체는 불활성 기체인 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 15

제 1항에 있어서,

상기 제 3 단계 후,

상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름에 지지막을 접합하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조 방법.

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 지지막은 실리콘 일래스토머(silicone elastomer) 및 PDMS(polydimethylsiloxane) 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 17

제 16항에 있어서,

상기 지지막은 PET(polyethylene terephthalate) 필름 상에 실리콘 일래스토머(silicone elastomer) 및 PDMS(polydimethylsiloxane) 중 적어도 하나를 코팅하여 형성되는 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 18

제 1항에 있어서,

상기 제 4 단계 전,

상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름과 상기 기관 사이의 접착력을 약화시키는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 19

제 18항에 있어서,

상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름과 상기 기관 사이의 접착력을 약화시키는 단계에서,

상기 기관과 상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름에 습윤 환경을 제공하는 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 20

제 19항에 있어서,

상기 습윤 환경은 물, 증류수(distilled water), 탈이온수(deionized water) 또는 IPA(isopropyl alcohol)을 사용하는 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 21

제 1항에 있어서,

상기 제 4 단계 후,

풀림(annealing) 공정을 더 수행하는 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 22

제 1항에 있어서,

상기 제 4 단계 후,

폴링(electrical poling) 공정을 더 수행하는 것을 특징으로 하는, 방탄유리 제조방법.

청구항 23

제 1항 내지 제22항 중 어느 한 항의 방탄유리 제조방법을 이용하여 제조된 방탄유리.

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 강유전체 물질을 이용한 방탄유리 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 1920년 로셀염이라는 물질에서 처음 그 성질이 발견되어 알려지게 된 물질이다. 물질에 전기장을 가하면 그 방향으로 일반적으로 쌍극자모멘트가 생겨서 전기편극이 일어난다. 그러나 어떤 특정한 물질은 전기장을 가하지 않아도 자발적으로 전기편극이 일어나는 것이 있는데, 이 물질을 강유전체라 한다.

[0003] 즉, 강유전체(*ferroelectrics*)는 자연상태에서 전기편극을 가지고 있는 물질이다. 자발분극을 나타내는 이 물질들이 전기장 속에서 분극의 방향이 바뀌지 않는 것은 제외되고, 분극이 변하는 것에 의해 압전성과 초전성을 띤다.

[0004] 강유전체는 전기적으로는 절연체인 유전체의 일종으로서, 특수한 물리적 성질을 가지고 있다.

- [0005] 또한, 보통의 유전체와는 달리 유전편극이 전기장에 비례하지 않고, 강자성체와 마찬가지로 편극과 전기장과의 관계가 히스테리시스, 포화 등 이상성을 나타낸다는 특징이 있다. 현재까지 1백 수십 종류나 되는 강유전체 물질이 발견되었다.
- [0006] 이들 물질은 특징적으로 자발분극(spontaneous polarization)을 가지고 있을 뿐만 아니라 이 자발분극이 전기장에 의해 역전되는 현상이 나타나는 물성을 가지고 있다.
- [0007] 유전체 중에서 자발분극을 가지는 물질은 많지만 전기장으로 분극의 방향을 바꿀 수 없으면 이는 강유전체라고 할 수 없다.
- [0008] 강유전체는 큐리온도에서 상전이현상을 보이는데, 상전이온도 아래에서는 전기 쌍극자끼리의 상호작용을 통해 자발분극이 특정한 방향으로 배열하고 있다가 그 온도 이상에서는 열적 요동에 의해 자발분극을 잃게 되는 현상이 나타난다.
- [0009] 큐리온도 아래에서는 자발분극이 일정한 방향으로 배열을 하게 되지만 구역(domain)이라는 것이 함께 형성된다.
- [0010] 강유전체의 물성은 이러한 자발분극의 역전현상에 의해 압전성(piezoelectric)과 초전성(pyroelectric)을 가진다.
- [0011] 강유전체의 이러한 특성을 이용하여 개인 휴대용 야시경이나 위성을 이용한 위치추적 장치인 GPS, 자동차의 야간 시야 확보를 위한 장치 등을 개발할 수 있다.
- [0012] 또한, 강유전체는 광학적 특성이 우수하므로 굴절률이 높고 비선형 광학상수 또한 큰 값을 가진다.
- [0013] 이러한 특성을 이용하여, 광도파로에 응용할 수 있으며, 레이저의 진동수를 2배로 증가시킬 수도 있다.
- [0014] 그 외에도 강유전체 물질은 큰 압전율을 가지고 있으므로 음향기계에 많이 사용하며, 유전율이 큰 점을 이용해서 소형 콘덴서의 유전체로도 사용한다.
- [0015] 한편, 방탄제품은 탄환이나 포탄으로부터 인체를 보호하기 위한 제품으로서, 우수한 방탄 성능과 함께 좋은 착용감이 요구된다. 그러나, 방탄 성능의 향상을 위해서는 방탄 제품의 착용감이 어느 정도 희생되는 것이 일반적이었다.
- [0016] 반대로, 방탄 제품의 착용감 향상은 방탄 성능의 저하를 야기하는 것이 일반적이었다.
- [0017] 방탄 제품의 경량화 및 방탄 성능의 향상을 위하여 일방향성 원단(unidirectional fabrics)을 이용하는 것이 공지되어 있다.
- [0018] 미국 공개특허공보 제US2011/0219943호는 방탄성능을 향상시키기 위하여 고강도 섬유와 고강도 섬유의 일방향성 원단을 모두 포함하는 복합 원단을 제안하고 있다. 상기 공보는, 복합 원단의 직물이 매트릭스 수지로 코팅되지 않는 것이 바람직하고, 만약 코팅될 때에는 일방향성 원단의 매트릭스 수지와 동일 또는 유사한 화학 구조를 갖는 매트릭스 수지로 코팅되는 것이 바람직하다고 교시하고 있고(공보 단락 [0054] 참조), 직물과 일방향성 원단을 모두 포함하는 방탄 제품이 일방향성 원단들만을 포함하는 방탄 제품에 비해 더욱 우수한 방탄 성능을 가질 뿐만 아니라 탄환 충돌로 인한 후면 변형을 더욱 감소시킬 수 있다고 설명하고 있다(공보 단락 [0054] 참조).
- [0019] 비록, 상기 공보에 의해 제안된 복합 원단이 우수한 방탄 특성을 나타내기는 하지만, 후면 변형 특성(antitrauma) 측면에서 여전히 개선되어야 할 여지가 남아 있다.
- [0020] 이러한 이유로, 방탄소재의 후면 변형 특성 향상을 위하여 폴리프로필렌 필름을 소재의 후면에 접착시키는 방법이 제안된 바 있다. 그러나, 폴리프로필렌 필름 특유의 뻣뻣한(rigid) 특성으로 말미암아 폴리프로필렌 필름이 접착된 방탄소재로 제조되는 방탄복의 착용감이 좋지 못하다는 문제점이 있었다.
- [0021] 따라서 전술한 문제점을 강유전체 물질을 이용한 방탄유리 제조방법을 통해 해결하는 방법이 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0022] (특허문헌 0001) 대한민국 특허청 공개번호 제 10-2014-0145012 호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0023] 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명은 강유전체 물질을 이용한 방탄유리 제조방법을 사용자에게 제공하는데 그 목적이 있다. 구체적으로, 본 발명은 강화유리와 폴리에틸렌을 접착체를 통해 결합시켜 방탄유리를 만드는 기존의 방식과 달리, 강유전체와 같은 압전소재를 포함시켜 강화유리를 만듦으로써 공정을 단순화시키고, 비용을 절감하며, 더 효과적인 방탄유리를 사용자에게 제공하는데 그 목적이 있다.

[0024] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0025] 상술한 과제를 실현하기 위한 본 발명의 일예와 관련된 방탄유리 제조방법에 있어서, 상기 방탄유리는, 복수의 층으로 접합되는 복수의 강화유리; 상기 복수의 강화유리 사이에 적층 배치되는 복수의 폴리에틸렌 필름층; 및 상기 복수의 강화유리 및 복수의 폴리에틸렌 필름층 중 적어도 일부 사이에 배치되는 강유전체층;을 포함할 수 있다.

[0026] 또한, 상기 방탄유리는, 탄소나노튜브(CNT)를 더 포함할 수 있다.

[0027] 또한, 상기 방탄유리는, 그래핀을 더 포함할 수 있다.

[0028] 또한, 고투명 폴리카보네이트 필름(Polycarbonate Film)층, 상기 폴리카보네이트 필름 층과 라미네이트(Lamination)되는 폴리에스터 필름(Polyester Film)층 및 상기 폴리에스터 필름층에 결합형성되는 PVB필름(Polyvinyl butyral Film)층을 포함할 수 있다.

[0029] 또한, 상기 강유전체층은 탄소섬유 제조방법을 통해 제조되며, 상기 탄소섬유 제조방법은, 압연, 압출 및 인발 중 적어도 하나를 이용할 수 있다.

[0030] 또한, 상기 탄소섬유 제조방법은, 제직시에 헬드의 개폐구에서의 헬드 정지 각도가 기 설정된 범위 이내인 에어 제트 직기를 이용할 수 있다.

[0031] 또한, 상기 탄소섬유 제조방법은, 직성하는 탄소 섬유 직물의 적어도 씨실 삽입측과는 반대측의 단부에, 그 탄소 섬유 직물을 직성하는 씨실을 이용하여 별도 조직을 동시에 직성함과 함께, 상기 별도 조직과 상기 탄소 섬유 직물의 사이에서 씨실을 절단하여 상기 별도 조직과 탄소 섬유 직물을 분리하고, 상기 별도 조직에 꼬임을 가할 수 있다.

[0032] 또한, 상기 탄소섬유 제조방법은, 상기 별도 조직을 직성하거나 직성한 후에, 그 별도 조직과 상기 탄소 섬유 직물의 거리가 넓어지도록 상기 별도 조직을 안내할 수 있다.

[0033] 또한, 상기 탄소섬유 제조방법은, 직성하는 탄소 섬유 직물의 씨실 삽입측과는 반대측에, 축이 그 씨실의 비주 방향과 교차하도록 관상체를 배치하거나, 또는 축이 굴곡하고 있는 관상체를 배치하고, 탄소 섬유 직물을 직성하기 위해서 삽입한 씨실을 그 관상체의 한쪽 개구로부터 다른 쪽 개구로 통과시킬 수 있다.

[0034] 또한, 상기 탄소섬유 제조방법은, 구멍을 가진 가이드에 상기 별도 조직을 통과시키고, 그 가이드를 회전시킴으로써 상기 별도 조직에 꼬임을 가할 수 있다.

[0035] 또한, 상기 탄소 섬유 직물이 평직, 능직 또는 수자직의 조직이고, 상기 별도 조직이 평직, 레노직 또는 그들의 조합의 조직일 수 있다.

[0036] 또한, 상기 폴리에틸렌 섬유는 초고분자량 폴리에틸렌 섬유이고, 상기 폴리에틸렌 섬유 및 아라미드 섬유 중 적어도 하나와 강유전체층과 폴리벤즈옥사졸 섬유를 이용하여 상기 방탄원단을 제조할 수 있다.

[0037] 또한, 상기 폴리에틸렌 섬유 및 아라미드 섬유 중 적어도 하나와 강유전체층과 폴리벤즈옥사졸 섬유를 이용하여

원단을 제조하는 단계; 플로오로카본 및 경도-강화 수지를 포함하는 발수제를 준비하는 단계; 상기 발수제를 상기 원단에 가하는 단계; 및 상기 발수제가 가해진 원단을 열처리하는 단계;를 포함할 수 있다.

- [0038] 또한, 상기 경도-강화 수지는 폴리비닐아세테이트 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아크릴레이트 수지, 멜라민 수지, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 발수제를 상기 원단에 가하는 단계는 패딩, 코팅, 침지, 분무, 또는 브러싱에 의해 수행될 수 있다.
- [0040] 또한, 상기 발수제를 상기 원단에 가하기 전에, 상기 원단을 계면활성제(surfactant)를 포함하는 정련제(scouring agent)로 정련하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0041] 또한, 상기 발수제는 가교제를 더 포함할 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 가교제는 이소시아네이트 화합물이고, 상기 경도-강화 수지는 폴리비닐아세테이트 수지일 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 강유전체층은 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름이고, 상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름을 제조하는 방법은, PVDF와 아조벤젠을 중합하여 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액을 제조하는 제 1 단계; 상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액을 기판 상에 도포하는 제 2 단계; 상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액의 용매를 증발시켜 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름을 형성하는 제 3 단계; 및 상기 기판을 상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름으로부터 분리하는 제 4 단계;를 포함할 수 있다.
- [0044] 또한, 상기 제 1 단계는, PVDF 용액과 아조벤젠 용액을 혼합하는 방법, PVDF 용액에 아조벤젠을 분산시키는 방법 및 아조벤젠 용액에 PVDF를 분산시키는 방법 중 어느 하나의 방법을 사용할 수 있다.
- [0045] 또한, 상기 PVDF 용액의 용매는 MIBK (methyl isobutyl ketone), MEK (methyl ethyl ketone), NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone), DMF (dimethylformamide) 및 DME(dimethyl ether) 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 아조벤젠 용액의 용매는, 극성 용매일 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 아조벤젠 용액의 용매는, 에틸아세테이트, THF(Tetrahydrofuran), 부틸 알콜(butyl alcohol), IPA(isopropyl antipyrine), 아세톤(acetone) 및 아세토니트릴(acetonitrile) 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 제 1 단계는, 상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액에 탄소나노튜브(CNT)를 분산시키는 것을 포함할 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 탄소나노튜브는 상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액에 대하여 0.01 내지 0.1 중량%일 수 있다.
- [0050] 또한, 상기 제 1 단계 후, 상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액에 가시광선을 조사하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 제 1 단계는, 상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액에 메탈 파티클(metal particle)을 분산시키는 것을 포함할 수 있다.
- [0052] 또한, 제 2 단계에서, 어플리케이터를 사용하는 방법, 바코터를 사용하는 방법 및 스핀 코팅 방법 중 적어도 하나의 방법을 사용할 수 있다.
- [0053] 또한, 상기 기판은 친수성 코팅 처리된 재질로 이루어질 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 기판은 유리 또는 폴리머로 이루어질 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 제 3 단계에서, 상기 PVDF계 폴리머 용액 위로 기체의 유동을 만들어 상기 용매의 균일한 휘발을 유도할 수 있다.
- [0056] 또한, 상기 기체는 불활성 기체일 수 있다.
- [0057] 또한, 상기 제 3 단계 후, 상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름에 지지막을 접합하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0058] 또한, 상기 지지막은 실리콘 엘라스토머(silicone elastomer) 및 PDMS(polydimethylsiloxane) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0059] 또한, 상기 지지막은 PET(polyethylene terephthalate) 필름 상에 실리콘 엘라스토머(silicone elastomer) 및 PDMS(polydimethylsiloxane) 중 적어도 하나를 코팅하여 형성될 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 제 4 단계 전, 상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름과 상기 기판 사이의 접착력을 약화시키는 단계;를 더 포함할 수 있다.

- [0061] 또한, 상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름과 상기 기판 사이의 접착력을 약화시키는 단계에서, 상기 기판과 상기 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름에 습윤 환경을 제공할 수 있다.
- [0062] 또한, 상기 습윤 환경은 물, 증류수(distilled water), 탈이온수(deionized water) 또는 IPA(isopropyl alcohol)을 사용할 수 있다.
- [0063] 또한, 상기 제 4 단계 후, 폴링(annealing) 공정을 더 수행할 수 있다.
- [0064] 또한, 상기 제 4 단계 후, 폴링(electrical poling) 공정을 더 수행할 수 있다.

발명의 효과

- [0065] 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서 강유전체 물질을 이용한 방탄유리 제조방법을 사용자에게 제공할 수 있다. 구체적으로, 본 발명은 강화유리와 폴리에틸렌을 접착체를 통해 결합시켜 방탄유리를 만드는 기존의 방식과 달리, 강유전체와 같은 압전소재를 포함시켜 강화유리를 만듦으로써 공정을 단순화시키고, 비용을 절감하며, 더 효과적인 방탄유리를 사용자에게 제공할 수 있다.
- [0066] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0067] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 일 실시예를 예시하는 것이며, 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술적 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석 되어서는 아니 된다.
- 도 1은 본 발명에 따른 방탄유리를 제조하는 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- 도 2 내지 도 5는 본 발명에 따라 제조된 방탄소재의 단면도의 일례를 도시한 것이다.
- 도 6은 일반적인 유기물의 전압-용량 특성을 나타낸 특성 그래프의 일례이다.
- 도 7a 및 도 7b는 본 발명에 적용된 강유전체 유기물의 전압-용량 특성을 나타낸 특성 그래프의 일례이다.
- 도 8a 및 도 8b는 본 발명에 적용된 강유전체 유기물의 다른 전압-용량 특성을 나타낸 특성 그래프의 일례이다.
- 도 9는 본 발명의 강유전체 화이버 제조의 제 1 실시례와 관련된 에어 제트 직기에서의 각종 노즐 및 관상체의 위치 관계를 나타내는 평면도이다.
- 도 10은 본 발명의 강유전체 화이버 제조의 제 2 실시례와 관련하여, RTM 성형 장치의 개략 종단면도이다.
- 도 11은 본 발명의 강유전체 화이버 제조의 제 3 실시례에 따른 용기의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 12는 본 발명의 강유전체 화이버 제조의 제 4 실시례에 따른 스퍼기어를 이용한 요철형상이 형성된 금속섬유 제조방법을 나타내는 도면이다.
- 도 13은 본 발명의 아조벤젠을 이용하는 실시례에 따른 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- 도 14a 내지 도 14c는 본 발명의 아조벤젠을 이용하는 일 실시례에 따라 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액을 제조하는 것을 나타낸 그림이다.
- 도 15a는 트랜스형 아조벤젠의 화학구조를 나타내고, 도 15b는 시스형 아조벤젠의 화학구조를 나타낸다.
- 도 16은 본 발명의 아조벤젠을 이용하는 일 실시례에 따라 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액에 가시광선을 조사하는 것을 나타낸 그림이다.
- 도 17a는 본 발명의 일 실시례에 따라 기판에 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액이 도포된 것을 나타내고, 도 17b는 본 발명의 일 실시례에 따라 어플리케이션을 사용하여 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액을 균일한 두께로 형성하는 것을 나타낸다.
- 도 18은 본 발명의 아조벤젠을 이용하는 일 실시례에 따라 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액의 용매가 증발되는 것을

나타낸다.

도 19는 본 발명의 아조벤젠을 이용하는 일 실시례에 따라 지지막이 PVDF-아조벤젠 필름위에 지지막이 접합된 것을 나타낸다.

도 20은 본 발명의 아조벤젠을 이용하는 일 실시례에 따라 필름을 분리하기 위해 습윤 환경을 조성한 것을 나타낸다.

도 21a는 본 발명의 일 실시례에 따라 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름이 기관으로부터 분리되는 것을 나타내고, 도 21b는 본 발명의 아조벤젠을 이용하는 일 실시례에 따라 제조된 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름이 접합된 전사막(TF)을 나타낸다.

도 22는 본 발명의 일 실시례에 따라 제조한 PVDF-아조벤젠의 화학구조이다.

도 23은 본 발명의 일 실시례에 따라 제조한 PVDF-아조벤젠의 다른 화학구조이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0068] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 일 실시예에 대해서 설명한다. 또한, 이하에 설명하는 일 실시예는 특허청구범위에 기재된 본 발명의 내용을 부당하게 한정하지 않으며, 본 실시 형태에서 설명되는 구성 전체가 본 발명의 해결 수단으로서 필수적이라고는 할 수 없다.
- [0069] 본 발명의 구체적인 설명에 앞서, 방탄 유리를 제조하는 방법에 대해 구체적으로 설명한다. 구체적으로 방탄 유리에 적용되는 방탄 필름을 제조하는 방법에 대해 설명한다.
- [0070] 설명의 편의를 위해 방탄 필름은 방탄 헬멧으로 제작되는 것으로 가정하여 설명하나 본 발명의 내용이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0071] 도 1은 본 발명에 따른 복합 원단의 분해 단면도의 일례를 도시한 것이다.
- [0072] 본 발명은, 공급로울러에서 공급되는 방탄섬유를 페놀수지에 함침시키는 방탄섬유 함침단계(ST1)와; 상기 방탄섬유를 일정한 크기로 절단하여 헬멧형상을 이루도록 방사상으로 절취하는 방탄섬유 절단 및 절취단계(ST2)와; 상기 방탄섬유와 동일한 크기로 방탄필름을 절단하여 헬멧형상을 이루도록 방사상으로 절취하는 방탄필름 절단 및 절취단계(ST3)와; 상기 방탄필름의 양면에 접착제를 도포하는 접착제도포단계(ST4)와; 상기 방탄섬유를 몰드의 내부에 다수 겹으로 적층하되 적층되는 방탄섬유 사이에 방탄필름이 적어도 1장 이상 끼워지도록 적층하는 적층단계(ST5)와; 상기 방탄섬유와 방탄필름을 고착시키도록 고온의 열을 발산하는 프레스로 가압하여 고착시키는 성형단계(ST6)와; 상기 고착된 방탄섬유와 방탄필름의 하단부 테두리를 절단하여 반제품을 제조하는 테두리 절단단계(ST7)와; 상기 반제품의 표면을 코팅처리한 후 내측에 턱고정끈 및 머리고정끈을 고정하여 방탄헬멧을 완성하는 완성단계(ST8)로 이루어진 것으로, 이를 좀 더 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0073] 상기 방탄필름은 헬멧형상으로 제조한 상태로 적층된다.
- [0074] 상기 방탄섬유는, 아라미드(Aramid)섬유, 나일론(Nylon), 폴리에틸렌(Polyethylene) 계열의 섬유 또는 유리섬유 중에 한 개 이상으로 형성된다.
- [0075] 상기 방탄필름은, PETG(Polyethylene Terephthalate Glyco)필름으로 형성된다.
- [0076] 먼저, 공급로울러에서 공급되는 방탄섬유를 저장조에 저장된 페놀수지에 함침시키게 되면 방탄섬유는 페놀수지를 흡수하게 된다.
- [0077] 여기서 방탄섬유에 함침되어 있는 페놀수지의 함량은 방탄섬유 무게의 5~20%범위 내에서 조절할 수 있으나 이는 제조방법에 따라서 적절히 조절하는 것이 바람직하다.
- [0078] 상기 방탄섬유는 아라미드섬유를 사용함이 바람직하다.
- [0079] 상기와 같이 페놀수지가 함침된 방탄섬유를 일정한 크기로 다수 개 절단하고, 절단된 방탄섬유를 헬멧형상으로 변형시키기 용이하도록 가장자리를 방사상으로 절취한다.
- [0080] 또한, 방탄필름을 방탄섬유와 동일한 크기로 절단한 후, 헬멧형상으로 변형이 용이하도록 가장자리를 방사상으로 절취한다.
- [0081] 상기와 같이 절취된 방탄필름의 양면에 접착제를 골고루 도포시킨다.

- [0082] 상기 방탄필름에 사용되는 접착제는 폴리 비닐 아세테이드(Polyvinyl acetate)을 사용함이 바람직하다.
- [0083] 상기 방탄섬유와 방탄필름을 헬멧형상으로 형성된 지그의 내부에 적층시키되, 먼저 방탄섬유 7장을 몰드 내부에 적층하고, 방탄섬유의 상부에 접착제가 도포된 방탄필름 1장을 적층한 후, 방탄섬유 7장을 차례로 적층시킨다.
- [0084] 상기와 같이 방탄섬유와 방탄필름이 몰드 내부에 적층된 상태에서, 프레스에 전원을 인가하여 작동시키게 되면, 프레스는 방탄섬유를 상부에서 가압하게 됨과 동시에 프레스에서 발산되는 고온의 열이 방탄섬유에 흡수된 페놀 수지를 녹이면서 방탄섬유와 방탄필름을 헬멧형상으로 고착시켜 성형하게 된다.
- [0085] 상기와 같이 고착된 방탄섬유와 방탄필름의 하단부에 고착되지 않은 테두리 부분을 절단기기를 사용하여 절단하게 되면 헬멧형상의 반제품이 완성된다.
- [0086] 상기 반제품의 표면에 코팅제를 도포하여 광택이 발생하지 않게 코팅처리한 후, 반제품의 내부에 착용자의 턱을 고정하여 방탄헬멧을 움직이지 않게 하는 턱고정끈과 머리를 고정하는 머리고정끈을 고정하게 되면 방탄헬멧의 제조가 완료되는 것이다.
- [0087] 또한, 상기 방탄섬유와 방탄필름을 적층시, 본 발명의 다른 실시예를 설명하면, 먼저 상기 방탄섬유와 방탄필름을 헬멧 형상으로 된 지그의 내부에 적층시키되, 먼저 방탄섬유를 3장 적층시킨 후 방탄필름 1장을 적층시키게 되면 방탄필름은 접착제에 의해 방탄섬유와 접착된 상태가 된다.
- [0088] 한편, 상기 방탄필름의 상부에 방탄섬유 3장을 재차 적층시킨 후 다시 방탄필름 1장을 적층시킨다.
- [0089] 상기와 같은 적층과정을 한번 더 반복하게 되면 방탄섬유는 총 12장이 되며 그 사이에 방탄필름은 총 3장이 적층된 상태가 되는 것이다.
- [0090] 또한, 상기에서 서술한 본 발명의 방탄섬유는 아라미드섬유만 적층하는 것으로 서술하였으나, 상기 방탄섬유는 아라미드섬유와 유리섬유를 50:50 비율로 적층시킬 수도 있으며, 이를 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0091] 먼저, 지그의 내부에 아라미드섬유를 3장 적층시킨 후 양면에 접착제가 도포된 방탄필름을 1장 적층시키게 되면 아라미드섬유와 방탄필름은 접착제에 의해 접착된 상태가 된다.
- [0092] 또한, 상기 방탄필름의 상부에 유리섬유 3장을 재차 적층시킨 후 다시 방탄필름 1장을 적층시킨다.
- [0093] 상기와 같은 적층과정을 한번 더 반복하게 되면 아라미드섬유와 유리섬유는 각각 순차적으로 6장씩 적층되며 아라미드섬유와 유리섬유 사이에 방탄필름은 총 3장이 적층된 상태가 되는 것이다.
- [0094] 상기와 같이 아라미드섬유와 유리섬유가 적층된 상태에서, 프레스에 전원을 인가하여 작동시키게 되면, 프레스는 아라미드섬유 및 유리섬유와 방탄필름을 상부에서 가압하게 됨과 동시에 프레스에서 발산되는 고온의 열이 방탄섬유에 흡수된 페놀수지를 녹이면서 헬멧형상으로 고착시켜 성형하게 되는 것이다.
- [0095] 한편, 본 발명에 적용될 수 있는 다른 방탄유리에 적용되는 방탄소재를 제조하는 방법에 대해 설명한다.
- [0096] 도 2은 본 발명의 제1 실시예에 따른 방탄소재의 단면도이다.
- [0097] 도 2에 예시된 바와 같이, 본 발명의 제1 실시예에 따른 방탄소재(100)는 탄환이 충돌하게 될 전면(FS) 및 그 반대 편의 후면(BS)을 갖는다. 방탄소재(100)는 전면(FS) 측에 위치한 복수의 제1 섬유층들(110) 및 상기 제1 섬유층들(110)에 인접한 제2 섬유층(120)을 포함한다.
- [0098] 방탄소재(100)는, 방탄복의 경량화 요구를 만족시키는 면밀도, 예를 들어 3 내지 6.8 kg/m의 면밀도를 갖기 위하여, 적절한 매수의 제1 섬유층들(110) 및 제2 섬유층(120)을 포함한다. 본 발명의 제1 실시예에 따르면, 방탄소재(100)는 10 내지 32 매(plies)의 제1 섬유층들(110) 및 1매의 제2 섬유층(120)을 포함한다.
- [0099] 전면(FS) 측에 위치한 제1 섬유층들(110)은 11 g/denier 이상의 강도 및 200 g/denier 이상의 인장 탄성율을 갖는 고강도 섬유의 네트워크를 포함한다. 상기 고강도 섬유는 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE) 섬유 또는 아라미드(aramid) 섬유일 수 있다.
- [0100] 본 발명의 제1 실시예에 의하면, 상기 고강도 섬유의 네트워크는 아라미드 섬유를 경사 및 위사로 포함하는 아라미드 직물(aramid woven fabric)이다. 상기 직물들 각각은 150 내지 500 g/m의 면밀도를 갖는다. 상기 면밀도가 150g/m미만이면, 직물에 틈들이 존재할 수 있어 방탄 성능의 저하를 야기할 수 있다. 반면, 상기 면밀도가 500g/m를 초과하도록 제직하는 것은 생산 효율의 저하를 야기한다.
- [0101] 한편, 아라미드 섬유는 수분에 취약하기 때문에 시간의 경과에 따라 그 방탄성능이 저하되는 문제가 발생할 수

있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 제1 섬유층들(110)의 아라미드 직물은 플루오로카본, 가교제 및 경도-강화 수지(hardness-enhancing resin)를 포함하는 발수제로 코팅되어 있을 수 있다.

- [0102] 플루오로카본은 제1 섬유층들(110)에 발수성을 부여하는 역할을 한다. 플루오로카본으로서 하이드록실레이티드 퍼플루오로알킬에틸 아크릴레이트 코폴리머(hydroxylated perfluoroalkylethyl acrylate copolymer)가 사용될 수 있다.
- [0103] 한편, 가혹한 환경 하에서 또는 장기간 사용 후에는 플루오로카본과 같은 발수제 성분이 고강도 섬유의 네트워크로부터 제거되고, 그로 인해 수분으로 인한 고강도 섬유의 물성 취하 및 방탄 성능의 급격한 저하가 초래될 수 있다. 따라서, 고강도 섬유와 플루오로카본 사이의 결합을 강화시키기 위하여, 상기 발수제는 플루오로카본 외에 가교제, 예를 들어 톨루엔 디이소시아네이트 또는 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트와 같은 이소시아네이트계 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0104] 또한, 방탄소재(100)의 후면 변형을 억제하기 위하여, 상기 발수제는 폴리비닐아세테이트와 같은 경도-강화 수지(hardness-enhancing resin)를 더 포함할 수 있다.
- [0105] 선택적으로, 상기 발수제는 기포 제거를 위한 소포제(예를 들어, 디프로필렌글리콜) 및 에멀전 안정제(예를 들어, 사과산)를 더 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 발수제는 0.5 내지 10 중량%의 플루오로카본, 0.5 내지 10 중량%의 경도-강화 수지, 0.5 내지 5 중량%의 가교제, 0.1 내지 2 중량%의 소포제, 0.1 내지 2 중량%의 에멀전 안정제, 및 73 내지 98.3 중량%의 물을 포함할 수 있다.
- [0106] 플루오로카본의 함량이 0.5중량% 미만일 경우 원하는 발수성을 기대하기 어렵고, 그 함량이 10중량%를 초과할 경우 발수성 증가는 크지 않으면서 방탄소재(100)의 유연성이 오히려 떨어질 수 있다.
- [0107] 경도-강화 수지의 함량이 0.5중량% 미만일 경우 방탄소재(100)의 후면 변형 특성 향상이 거의 나타나지 않고, 그 함량이 10중량%를 초과할 경우 방탄소재(100)의 유연성이 떨어져 그것으로 제조된 방탄복의 착용감이 크게 저하된다.
- [0108] 가교제의 함량이 0.5중량% 미만일 경우에는 원하는 만큼의 발수성 유지가 어렵고, 그 함량이 5중량%를 초과할 경우에는 더 이상의 효과가 나타나지 않고 제조비만 상승하는 문제점이 있다.
- [0109] 상기 발수제를 고강도 섬유의 네트워크 상에 가하기 위한 방법으로서, 패딩, 코팅, 침지, 분무, 브러싱, 또는 필름-코팅 등의 방법이 이용될 수 있다. 발수제가 상기 네트워크 상에 가해진 후에는, 120 내지 200℃에서 15 내지 150초 동안 열처리 공정이 수행될 수 있다.
- [0110] 선택적으로, 상기 제1 섬유층들(110)의 고강도 섬유의 네트워크는 일방향으로 배열된 다수의 초고분자량 폴리에틸렌 섬유들 및/또는 아라미드 섬유들을 포함할 수 있고, 상기 고강도 섬유의 네트워크는 폴리우레탄 수지를 포함하는 조성물로 코팅될 수 있다. 각각의 제1 섬유층(111, 112, 113) 내에서 고강도 섬유들은 실질적으로 평행하게 일방향으로 배열(unidirectionally oriented)되어 있다. 폴리우레탄 수지를 포함하는 조성물로 상기 제1 섬유층들(111, 112, 113)의 고강도 섬유들이 코팅됨으로써 고강도 섬유들의 배열이 유지될 수 있다. 상기 조성물은 스프레이 방식을 통해 상기 고강도 섬유들에 분사되거나, 필름의 형태로 상기 고강도 섬유들에 가해질 수 있다. 서로 인접한 제1 섬유층들(111, 112)의 고강도 섬유들이 약 90°의 각도를 이루도록, 상기 인접한 제1 섬유층들(111, 112)이 교차접합될(cross-plied) 수 있다. 교차접합된 제1 섬유층들(111, 112)은 하나의 일방향성원단(unidirectional fabric)을 형성한다.
- [0111] 선택적으로, 상기 일방향성 원단은 일방향으로 배열된 초고밀도 폴리에틸렌 섬유 또는 아라미드 섬유를 각각 포함하는 4개의 섬유층들로 구성될 수 있다. 이 경우, 4개의 상기 섬유층들은 그들의 고강도 섬유들의 회전 각도가 0°/90°/0°/90° 되도록 교차접합될 수 있다.
- [0112] 방탄소재(100)의 후면(BS) 측에 위치한 제2 섬유층(120)은 탄소 섬유의 네트워크를 포함한다. 상기 탄소 섬유의 네트워크는 탄소 방적사(carbon spun yarn)를 경사 및 위사로서 포함하는 직물일 수 있다.
- [0113] 상기 제2 섬유층(120)은 110 내지 480 g/m의 면밀도를 갖는다. 면밀도가 110g/m 미만이면 제2 섬유층(120)에 틈들이 존재할 수 있어 방탄 성능의 저하를 야기할 수 있다. 반면, 상기 면밀도가 480g/m를 초과하도록 제2 섬유층(120)이 제조될 경우, 방탄소재(100)의 경량화를 저해하거나 방탄성능의 저하(방탄소재의 면밀도를 적정 수준으로 맞추기 위해 제1 섬유층의 개수를 감소시킬 경우)를 초래할 수 있다.
- [0114] 방탄소재(100)가 그 전면(FS)에서 탄환에 의한 물리적 충격을 받을 경우 방탄소재(100)의 전면(FS)이 국부적으로

로 변형되고, 상기 전면(FS)의 변형이 방탄소재(100)의 후면(BS)으로까지 확산되어 허용 안전 이격 거리를 초과하는 후면 변형이 발생할 수 있다. 방탄소재(100)의 후면 변형이 심각할 경우 착용자에게 치명적 손상을 입힐 수 있다.

- [0115] 본 발명에 의하면, 방탄소재(100)의 후면(BS) 측에 위치한 제2 섬유층(120)의 탄소섬유 네트워크는 충격 흡수력이 거의 제로에 가깝기 때문에 탄환 충돌로 인한 충격을 받을 경우 부서지면서 충격을 주위로 분산시키고, 그 결과 방탄소재(100)의 후면 변형 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 탄소섬유의 네트워크는 방탄소재(100)의 후면 변형 특성 향상을 위하여 종래에 제안되었던 폴리프로필렌 필름 등의 뻣뻣한 소재에 비해 상대적으로 부드러운 특성을 가지기 때문에, 폴리프로필렌 필름에 비해 더욱 우수한 착용감을 방탄복에 제공할 수 있다.
- [0116] 선택적으로, 상기 탄소섬유의 네트워크는 페놀 수지 및 폴리비닐부티랄 수지를 포함하는 조성물로 코팅될 수 있다. 구체적으로, 상기 조성물은 20 내지 70 중량%의 페놀 수지, 20 내지 70 중량%의 폴리비닐부티랄 수지, 및 1 내지 10 중량%의 가소제를 포함할 수 있다. 상기 가소제는 디옥틸프탈레이트(dioctyl phthalate: DOP), 디옥틸아디페이트(dioctyl adipate: DOA), 트리크레실포스페이트(tricresyl phosphate: TCP), 또는 디이소노닐프탈레이트(diisononyl phthalate: DINP)일 수 있다. 상기 조성물의 페놀 수지는 제2 섬유층(120)의 경도를 한층 향상시키며, 상기 폴리비닐부티랄 수지는 제1 섬유층(113)과 제2 섬유층(120) 사이의 접착력을 향상시킨다.
- [0117] 상기 탄소섬유의 네트워크를 상기 조성물로 코팅하는 방법의 예로는 상기 네트워크를 상기 조성물이 포함된 용액에 침지하는 방법과 상기 조성물을 필름 형태로 상기 탄소섬유의 네트워크에 라미네이팅하는 방법이 있다.
- [0118] 먼저, 침지 방법에 대하여 설명하면, 탄소섬유의 네트워크를 용매(예를 들어, 메탄올)로 희석된 조성물에 10 내지 60분 동안 디핑한다. 탄소섬유의 네트워크 전체가 상기 조성물로 균일하게 함침될 수 있도록, 상기 디핑 공정이 수차례 반복될 수 있다. 이어서, 건조 공정을 통해, 상기 디핑 공정에 의해 상기 희석 용매를 제거한다.
- [0119] 선택적으로, 상기 건조 공정 전에, 상기 조성물로 함침된 탄소섬유의 네트워크를 스퀴징하는 단계를 더 수행할 수 있다. 상기 스퀴징 공정은, 가압 롤러를 이용하여 연속적으로 수행되거나, 가압 판을 이용하여 비연속적으로 수행될 수 있다.
- [0120] 이어서, 탄소섬유의 네트워크의 일 면 상에 상기 폴리머 필름을 라미네이팅한다. 즉, 상기 탄소섬유의 네트워크의 일 면 상에 상기 폴리머 필름을 얹는 단계, 상기 폴리머 필름이 얹혀진 탄소섬유의 네트워크를 20 내지 60℃에서 1 내지 7분 동안 건조시키는 단계, 및 100 내지 130℃에서 상기 탄소섬유의 네트워크 및 고분자 필름에 압력을 가하는 단계를 순차적으로 수행한다. 상기 건조 공정은 챔버 등을 이용하여 연속적으로 수행될 수 있다.
- [0121] 이 경우, 상기 폴리머 필름이 얹혀진 탄소섬유의 네트워크가 20 내지 60℃로 유지되는 챔버(들)를 4 내지 20 m/분의 속도로 통과하도록 할 수 있다. 건조온도가 20℃ 미만인 경우 건조가 원활하게 이루어질 수 없고, 반면 상기 건조온도가 60℃를 초과할 경우 상기 폴리머 필름의 조성물이 경화됨으로써 제1 섬유층(113)과의 접착력이 떨어질 수 있다. 상기 가압 공정은, 가열된 가압 롤러를 이용하여 연속적으로 수행되거나, 가압 판을 이용하여 비연속적으로 수행될 수 있다.
- [0122] 우선, 상기 조성물이 코팅된 탄소 섬유의 네트워크, 즉 제2 섬유층(120)을 하나의 제1 섬유층(113)과 함께 고온 및 고압의 프레스를 통과시킴으로써 하나의 복합 시트를 형성한다. 이어서, 이 복합 시트를 나머지 제1 섬유층들(111, 112)과 예를 들어 다이아몬드 스탬핑 방법에 의해 서로 결합시킨다.
- [0123] 선택적으로, 상기 코팅 공정 및 상기 복합 시트 형성 공정이 동시에 수행될 수도 있다. 즉, 상기 폴리머 필름을 상기 탄소 섬유의 네트워크와 제1 섬유층(113) 사이에 삽입하고 이들을 약 50℃로 유지되는 챔버를 통과시킨 후 약 160℃로 가열된 롤러를 이용하여 가압함으로써 제1 섬유층(113)과 제2 섬유층(120)의 복합 시트를 형성할 수 있다.
- [0124] 이하에서는, 도 3를 참조하여 본 발명의 제2 실시예에 따른 방탄소재를 설명한다.
- [0125] 도 3에 예시된 바와 같이, 본 발명의 제2 실시예에 의한 방탄소재(200)는 전면(FS) 측에 위치한 복수의 제1 섬유층들(210), 상기 제1 섬유층들(210)에 인접한 제2 섬유층(220), 및 후면(BS) 측에 위치한 제3 섬유층(230)을 포함한다. 즉, 상기 제2 섬유층(220)은 상기 제1 섬유층들(210)과 제3 섬유층(230) 사이에 위치한다.
- [0126] 본 발명의 제2 실시예에 의하면, 상기 제1 및 제3 섬유층들(210, 230)은 고강도 섬유의 네트워크로서 아라미드 직물을 포함한다. 상기 아라미드 직물은 플루오로카본, 가교제, 및 경도-강화 수지를 포함하는 발수제로 코팅되어 있을 수 있는데, 상기 가교제는 이소시아네이트계 화합물이고, 상기 경도-강화 수지는 폴리비닐아세테이트이

다.

- [0127] 한편, 상기 제2 섬유층(220)은 탄소섬유의 네트워크를 포함한다. 상기 탄소섬유의 네트워크는 탄소 방적사를 경사 및 위사로서 포함하는 직물일 수 있으며, 페놀 수지 및 폴리비닐부티랄 수지를 포함하는 조성물로 코팅되어 있을 수 있다.
- [0128] 상기 방탄소재(200)는, 방탄복의 경량화 요구를 만족시키는 면밀도, 예를 들어 3 내지 6.8 kg/m의 면밀도를 갖기 위하여, 제1 내지 제3 섬유층들(210, 220, 230)을 적절한 매수의 조합으로 포함한다.
- [0129] 상기 조성물이 코팅된 탄소 섬유의 네트워크, 즉 제2 섬유층(220)을 제3 섬유층(230)과 함께 고온 및 고압의 프레스를 통과시킴으로써 하나의 복합 시트를 형성한 후, 이 복합 시트를 제1 섬유층들(210)과 예를 들어 다이아몬드 스티칭 방법에 의해 도 3에 도시된 적층 순서로 결합시킬 수 있다.
- [0130] 선택적으로, 상기 코팅 공정 및 상기 복합 시트 형성 공정이 동시에 수행될 수도 있다. 즉, 상기 조성물의 폴리머 필름을 상기 탄소 섬유의 네트워크와 제3 섬유층(230) 사이에 삽입하고 이들을 약 50℃로 유지되는 챔버를 통과시킨 후 약 160℃로 가열된 롤러를 이용하여 가압함으로써 제2 섬유층(220)과 제3 섬유층(230)의 복합 시트를 형성할 수 있다.
- [0131] 이하에서는, 도 4를 참조하여 본 발명의 제3 실시예에 따른 방탄소재를 설명한다.
- [0132] 도 4에 예시된 바와 같이, 본 발명의 제3 실시예에 의한 방탄소재(300)는 전면(FS) 측에 위치한 복수의 제1 섬유층들(310), 상기 제1 섬유층들(310)에 인접한 제2 섬유층(320), 후면(BS) 측에 위치한 제3 섬유층(330), 및 상기 제2 및 제3 섬유층들(320, 330) 사이의 제4 섬유층(340)을 포함한다.
- [0133] 본 발명의 제3 실시예에 의하면, 상기 제1 및 제4 섬유층들(310, 340)은 고강도 섬유의 네트워크로서 아라미드 직물을 포함한다. 상기 아라미드 직물은 플루오로카본, 가교제, 및 경도-강화 수지를 포함하는 발수제로 코팅되어 있을 수 있는데, 상기 가교제는 이소시아네이트계 화합물이고, 상기 경도-강화 수지는 폴리비닐아세테이트이다.
- [0134] 한편, 상기 제2 및 제3 섬유층들(320, 330)은 탄소섬유의 네트워크를 포함한다. 상기 탄소섬유의 네트워크는 탄소 방적사를 경사 및 위사로서 포함하는 직물일 수 있으며, 페놀 수지 및 폴리비닐부티랄 수지를 포함하는 조성물로 코팅되어 있을 수 있다.
- [0135] 상기 방탄소재(300)는, 방탄복의 경량화 요구를 만족시키는 면밀도, 예를 들어 3 내지 6.8 kg/m의 면밀도를 갖기 위하여, 제1 내지 제4 섬유층들(310, 320, 330, 340)을 적절한 매수의 조합으로 포함한다. 제1 내지 제4 섬유층들(310, 320, 330, 340)은 다이아몬드 스티칭 등과 같은 방법에 의해 서로 결합된다.
- [0136] 제1 내지 제4 섬유층들(310, 320, 330, 340)의 적층/결합 방법은 위에서 설명한 제1 및 제2 실시예들과 유사하다. 즉, 하나의 제1 섬유층(313)과 제2 섬유층(320)의 복합 시트 및 제3 섬유층(330)과 제4 섬유층(340)의 복합 시트를 각각 형성한 후, 이 복합 시트들을 나머지 제1 섬유층들(311, 312)과 함께 도 4에 도시된 방식으로 적층한 후 다이아몬드 스티칭 방법을 통해 서로 결합시킬 수 있다.
- [0137] 또한, 상기 제2 및 제3 섬유층(320, 330)을 각각 구성하는 상기 탄소섬유 네트워크들에 대한 상기 조성물 코팅 공정이 상기 복합 시트들 각각의 형성 공정과 동시에 수행될 수도 있다.
- [0138] 이하에서는, 도 5를 참조하여 본 발명의 제4 실시예에 따른 방탄소재를 설명한다.
- [0139] 도 5에 예시된 바와 같이, 본 발명의 제4 실시예에 의한 방탄소재(400)는 전면(FS) 측에 위치한 복수의 제1 섬유층들(410), 후면(BS) 측에 위치한 제2 섬유층(420), 상기 제1 섬유층들(410) 및 상기 제2 섬유층(420) 사이에 위치한 제3 및 제4 섬유층들(431, 432)을 포함한다.
- [0140] 본 발명의 제4 실시예에 의하면, 상기 제1 섬유층들(410)은 고강도 섬유의 네트워크로서 아라미드 직물을 포함한다. 상기 아라미드 직물은 플루오로카본, 가교제, 및 경도-강화 수지를 포함하는 발수제로 코팅되어 있을 수 있는데, 상기 가교제는 이소시아네이트계 화합물이고, 상기 경도-강화 수지는 폴리비닐아세테이트이다.
- [0141] 방탄소재(400) 후면(BS) 측의 상기 제2 섬유층(420)은 탄소섬유의 네트워크를 포함한다. 상기 탄소섬유의 네트워크는 탄소 방적사를 경사 및 위사로서 포함하는 직물일 수 있으며, 페놀 수지 및 폴리비닐부티랄 수지를 포함하는 조성물로 코팅되어 있을 수 있다.
- [0142] 상기 제3 및 제4 섬유층들(431, 432) 각각은 일방향으로 배열된 다수의 고강도 섬유들, 예를 들어 초고분자량

폴리에틸렌 섬유들 또는 아라미드 섬유들을 포함한다. 상기 제3 및 제4 섬유층들(431, 432)의 고강도 섬유들은 폴리에틸렌 수지를 포함하는 조성물로 코팅됨으로써 고강도 섬유들의 배열이 유지될 수 있다. 상기 조성물은 스프레이 방식을 통해 상기 고강도 섬유들에 분사되거나, 필름의 형태로 상기 고강도 섬유들에 가해질 수 있다.

- [0143] 서로 인접한 제3 및 제4 섬유층들(431, 432)은 약 90°의 각도를 이루도록 교차접합됨으로써 하나의 일방향성 원단(430)을 형성한다.
- [0144] 우선, 상기 조성물이 코팅된 탄소 섬유의 네트워크, 즉 제2 섬유층(420)을 상기 일방향성 원단(430)과 함께 고온 및 고압의 프레스를 통과시킴으로써 하나의 복합 시트를 형성한다. 이 복합 시트를 제1 섬유층들(410)과 도 5에 도시된 바와 같이 적층한 후 예를 들어 다이아몬드 스티칭 방법에 의해 서로 결합시킨다.
- [0145] 선택적으로, 상기 코팅 공정 및 상기 복합 시트 형성 공정이 동시에 수행될 수도 있다. 즉, 상기 조성물을 포함하는 폴리머 필름을 상기 탄소 섬유의 네트워크와 일방향성 원단(430) 사이에 삽입하고 이들을 약 50℃로 유지되는 챔버를 통과시킨 후 약 160℃로 가열된 롤러를 이용하여 가압함으로써 일방향성 원단(430)과 제2 섬유층(420)의 복합 시트를 형성할 수 있다.
- [0146] 선택적으로, 상기 복합 시트와 상기 제1 섬유층들(410) 사이에 1개 이상의 일방향성 원단들이 포함될 수 있다.
- [0147] 도시되지는 않았으나, 상기 일방향성 원단(430)과 제2 섬유층(420) 사이에 하나의 제1 섬유층, 즉 아라미드 직물이 더 포함될 수 있다. 이 경우, 상기 제2 섬유층(420)과 상기 아라미드 직물의 복합 시트가 상술한 방법들을 이용하여 먼저 제조된 후 상기 제1 섬유층들(410) 및 일방향성 원단(들)(430)과 함께 다이아몬드 스티칭 방법을 통해 서로 결합될 수 있다.
- [0148] 제4 실시예에 의한 방탄소재(400)는 전면(FS) 측에 위치한 복수의 제1 섬유층들(410), 후면(BS) 측에 위치한 제2 섬유층(420), 상기 제1 섬유층들(410) 및 상기 제2 섬유층(420) 사이에 위치한 제3 및 제4 섬유층들(431, 432)을 포함한다.
- [0149] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 방탄소재(100, 200, 300, 400)는 후면(BS) 측 또는 후면(BS) 부근에 탄소섬유의 네트워크를 포함하는 섬유층을 포함함으로써 탄환 충돌로 인한 충격을 주위로 분산시킬 수 있고, 그 결과 방탄소재(100, 200, 300, 400)의 후면 변형 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0150] 또한, 상기 탄소섬유의 네트워크는 후면 변형 특성 향상을 위하여 종래에 제안되었던 폴리프로필렌 필름 등의 뻣뻣한 소재에 비해 상대적으로 부드러움 때문에, 폴리프로필렌 필름에 비해 더욱 우수한 착용감을 방탄복에 제공할 수 있다.
- [0151] 그러나 전술한 방법에 의한 방탄유리의 경우, 강화유리와 폴리에틸렌, 아라미드 섬유 등을 접착체로 몇겹으로 필름을 형성해야 하는바, 에너지 효율이 떨어지고, 유리의 두께가 두꺼워 진다는 문제점이 있다.
- [0152] 따라서 본 발명에서는 강화유리와 폴리에틸렌을 접착체를 통해 결합시켜 방탄유리를 만드는 기존의 방식과 달리, 강유전체와 같은 압전소재를 포함시켜 강화유리를 만듦으로써 공정을 단순화시키고, 비용을 절감하며, 더 효과적인 방탄유리를 사용자에게 제공하고자 한다.
- [0153] 본 발명에 적용되는 강유전체에 대해 구체적으로 설명한다.
- [0154] 도 6은 일반적인 유기물의 전압-용량 특성을 나타낸 특성 그래프의 일례이다.
- [0155] 또한, 도 7a 및 도 2b는 본 발명에 적용된 강유전체 유기물의 전압-용량 특성을 나타낸 특성 그래프의 일례이고, 도 8a 및 도 3b는 본 발명에 적용된 강유전체 유기물의 다른 전압-용량 특성을 나타낸 특성 그래프의 일례이다.
- [0156] 강유전성 물질로서는 PZT, SBT, BLT 등의 무기물을 들 수 있다.
- [0157] 그러나, 이러한 무기물은 시간에 따른 극성(분극)특성의 열화가 초래되어 데이터 유지시간을 길게 설정하는데 기본적으로 문제를 갖고 있다.
- [0158] 또한, 이러한 무기물 강유전체는 가격이 고가이고, 박막형성에 고온처리가 필요함은 물론 막형성에 고가의 장비가 필요하다는 문제가 있다.
- [0159] 상기한 무기물 이외에 강유전 특성을 갖는 유기물로서 다양한 종류의 것이 알려져 있다. 이 중 대표적인 것으로서 폴리비닐리덴(PVDF)이나, 이 PVDF를 포함하는 중합체, 공중합체, 또는 삼원공중합체를 들 수 있고, 그 밖에

홀수의 나일론, 시아노중합체 및 이들의 중합체나 공중합체를 들 수 있다.

- [0160] 상기한 강유전성 유기물 중에 PVDF와 이들의 중합체, 공중합체, 또는 삼원공중합체가 유기물 반도체의 재료로서 많이 연구되고 있다.
- [0161] 일반적으로 강유전성 유기물을 메모리 장치의 재료로서 사용하기 위해서는 해당 유기물이 전압에 대하여 히스테리시스적인 극성특성을 갖추어야 한다. 그러나, 상기한 PVDF의 경우에는 도 6에 나타낸 바와 같이 인가전압에 따라 그 캐패시턴스가 증가하는 특성을 나타내고, 메모리 장치에 사용하기 적합한 히스테리시스적인 특성을 갖지 않는다.
- [0162] 본 출원의 발명자가 연구한 바에 따르면, PVDF의 경우에는 α , β , γ , δ 의 4종류의 결정구조를 갖고 있는데, 이때 β 상의 결정구조에서 양호한 히스테리시스 극성특성을 갖는 것으로 확인되었다. 이때, PVDF의 상결정을 β 상으로 결정하기 위해서는 PVDF를 β 상으로 상전이가 일어나는 예컨대 60~70℃의 온도, 바람직하게는 대략 65℃의 온도, 또는 PVDF가 β 상을 나타내는 온도에서 PVDF를 급속 냉각시키는 방법으로 PVDF를 β 상으로 결정하게 된다. 다만, 이러한 온도의 내용은 예시적인 것일 뿐 본 발명의 내용이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0163] 도 7는 본 발명에 따라 생성된 PVDF 박막의 전압에 대한 분극특성을 나타낸 그래프로서, 이는 실리콘 기판상에 β 상을 갖는 PVDF 박막을 형성하고, PVDF 박막상에 상부전극을 형성한 후, 실리콘 기판과 상부전극 사이에 소정의 전압을 인가하여 측정한 결과이다.
- [0164] 특히, 도 7a는 PVDF 박막의 두께를 대략 10nm, 도 7b는 PVDF 박막의 두께를 대략 60nm로 형성한 경우를 나타낸 것으로서, 이들 박막은 예컨대 3,000rpm 이하의 스핀코팅법과 120℃ 이상의 어닐링처리를 통해 소정 두께의 PVDF 박막을 형성한 후, 핫플레이트(hot plate)상에서 PVDF 박막의 온도를 단조적으로 감소시키다가 예컨대 65℃ 온도에서 PVDF 박막을 급속 냉각시키는 방법을 통하여 형성하였다. 다만, 이러한 온도의 내용은 예시적인 것일 뿐 본 발명의 내용이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0165] 도 7에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따라 생성된 PVDF 박막은 대략 0~1V의 사이에서 인가전압이 상승함에 따라 그 용량값이 감소하고, 다시 0~1V의 사이에서 인가전압이 하강함에 따라 용량값이 상승하는 양호한 히스테리시스 특성을 갖는다.
- [0166] 또한, 도 8는 상기와 같이 생성된 PVDF 박막의 용량값이 시간에 따라 변화되는 정도를 측정한 그래프로서, 도 8a 및 도 8b는 각각 도 7a 및 도 7b에 대응되는 것이다.
- [0167] 도 8에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따라 생성된 PVDF 박막은 시간에 따라 그 용량값이 변동되지 않고 일정 시간이상 일정하게 유지되는 것이 확인되었다.
- [0168] 따라서, 도 7 및 도 8로부터 확인된 바와 같이 본 발명에 따른 PVDF 박막은 다음과 같은 특징을 갖는다.
- [0169] 첫째, 본 발명에 따른 PVDF 박막은 0V에서 일정 이상의 용량값을 나타낸다. 이는 외부에서 전압이 인가되지 않는 0V에서도 PVDF 박막의 분극값이 변동되지 않고 유지되는 것을 의미한다. 즉, 본 발명에 따른 PVDF 박막은 비휘발성 메모리의 재질로서 유용하게 사용될 수 있다.
- [0170] 둘째, 본 발명에 따른 PVDF 박막은 1V 이하의 범위내에서도 메모리특성을 나타낸다. 즉, 매우 낮은 저전압으로 데이터 기록 및 삭제가 가능하게 된다. 즉, 본 발명에 따른 PVDF 박막은 저전압으로 동작하는 메모리장치를 구현하는 유용하게 사용될 수 있다.
- [0171] 셋째, 본 발명에 따른 PVDF 박막은 시간에 따라 그 용량값이 변동되지 않고 일정하게 유지되는 특성을 갖는다.
- [0172] 즉, 본 발명에 따른 PVDF 박막은 한번 기록된 데이터값을 일정 시간이상 유지하는 우수한 데이터유지특성을 갖는다.
- [0173] 단, 상기에서는 본 발명이 적용되는 강유전체가 PVDF이고, PVDF가 메모리장치에 적용되는 것으로 가정하여 설명하였으나 이는 설명의 편의를 위한 것이고 본 발명의 내용이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0174] 전술한 방탄유리는 아라미드 섬유, 폴리에틸렌 등을 층층이 겹으로 쌓아 접착제로 연결함으로써 이를 다중 겹으로 제작하여 총알 등에 의한 충격을 열에너지로 분산함으로써, 방탄 기능을 제공하는 방법이 이용되어 왔다.
- [0175] 그러나 이러한 방법에 적용되는 아라미드 섬유와 폴리에틸렌의 가격이 비싸고, 이를 처리하기 위한 공정이 복잡하다는 점을 고려할 때, 본 발명에서는 아라미드 섬유와 폴리에틸렌의 이용을 줄이고 그 대신 강유전체를 이용하는 방법을 제안하고자 한다.

- [0176] 강유전체와 같은 압전소자는 피에조전기소자라고도 한다.
- [0177] 압전기란 어떠한 종류의 결정판에 일정한 방향에서 압력을 가하면 판의 양면에 외력에 비례하는 양·음의 전하가 나타나는 현상인데 1880년 프랑스의 자크 퀴리(Jacque Curie)와 피에르 퀴리(Pierre Curie: 1859~1906) 형제가 처음 발견하였다. 이후 한 장의 결정판에 나타나는 압전기는 미약하지만 금속박을 삽입하면서 여러 장을 겹칠 경우 그 양이 크게 증대된다는 것이 알려졌다.
- [0178] 또 결정판에는 고유의 진동이 있고 탄성진동과 전기진동이 일치하면 압전기와 결합되어 더욱 강한 진동이 일어난다는 사실도 발견되었다. 그리고 이들 현상을 이용하는 여러 가지 발명이 뒤따랐다.
- [0179] 이에 따라 마이크로폰이나 전축의 픽업에는 로셀염, 전화기나 라디오의 스피커, 초음파 탐지기, 수정시계의 진동자, 방송기기, 원거리 통신회로 등에는 수정과 타이타늄산바륨 등이 압전소자로서 많이 사용되고 있다.
- [0180] 압전 효과(기계적 압력을 인가하면 전압이 발생하고, 전압을 인가하면 기계적 변형이 생기는 현상)를 지닌 소자는 즉 외력을 가하면 전기 분극이 일어나서 전위차가 생기고, 반대로 전압을 가하면 변형이나 변형력이 생기는 성질을 가진 소자를 말한다.
- [0181] 따라서 이러한 압전 효과를 갖는 강유전체를 적용하여 섬유를 만드는 경우에는 방탄의 기능을 제공할 수 있게 된다.
- [0182] 즉, 본 발명에서는 아라미드 섬유와 폴리에틸렌의 이용을 줄이고 그 대신 압전 효과를 이용하여 방탄 기능을 제공하는 강유전체를 이용하는 방법을 제안한다.
- [0183] 또한, 본 발명에서는 압전효과를 제공하는 강유전체를 제작하는 방법에 대해서도 제안하고자 한다.
- [0184] 특히, 본 발명에서는 섬유 제조방법을 이용하여 방탄 유리에 적용되는 강유전체층을 제조하는 방법을 제안하고자 한다.
- [0185] 본 발명이 제안하는 강유전체층의 제조방법은 4가지의 실시례로 설명될 수 있다.
- [0186] (1) 제 1 실시례: 탄소섬유 제조방법을 이용한 강유전체층의 제조방법
- [0187] (2) 제 2 실시례: FRP 제조방법을 이용한 강유전체층의 제조방법
- [0188] (3) 제 3 실시례: 그라파이트 섬유 제조방법을 이용한 강유전체층의 제조방법
- [0189] (4) 제 4 실시례: 금속섬유 제조방법을 이용한 강유전체층의 제조방법
- [0190] 이하에서는 본 발명이 제안하는 각각의 실시례에 대해 도면을 참조하여 설명한다.
- [0191] 제 1 실시례
- [0192] 본 발명이 제안하는 제 1 실시례는 탄소섬유 제조방법을 이용한 강유전체층의 제조방법에 관한 것이다.
- [0193] 도 9는 본 발명의 제 1 실시례와 관련된 에어 제트 직기에서의 각종 노즐 및 관상체의 위치 관계를 나타내는 평면도이다.
- [0194] 본 발명에서는, 섬도가 400~6,000tex인 탄소 섬유 사조를 날실로 하고, 섬도가 그 탄소 섬유 사조의 1/5 이하인 보조 섬유를 씨실로 하여 일방향성 탄소 섬유 직물을 제작할 때에, 에어 제트 직기를 이용할 수 있다.
- [0195] 셔틀 직기나, 레피어 직기로 탄소 섬유 직물을 제조하는 경우에는 (1) 셔틀 직기 또는 레피어 직기를 이용한 경우, 셔틀이나 레피어에 의한, 씨실 삽입 운동에 물리적인 속도의 상한이 존재하고, (2) 씨실의 삽입에 관하여, 고회전으로의 제작시에, 셔틀이나 레피어와 날실이 직접 접촉함으로써 찰과되어, 탄소 섬유 사조가 쉽게 보풀이 인다라고 하는 문제가 있었다.
- [0196] 그러나, 에어 제트 직기를 이용함으로써, 셔틀이나 레피어 등의 물리적인 속도의 영향을 받지 않고, 또한, 날실과 셔틀이나 레피어 등과의 찰과가 본질적으로 발생하지 않는다.
- [0197] 여기서 워터 제트 직기를 이용하면, 직사인 탄소 섬유 사조에 미리 부착되어 있는 사이징제(대부분은 수용성의 수지 조성물)의 탈락·부착량의 불균일이 발생할 우려가 있고, 또한, 직물을 나중에 건조시키는 공정이 필요하게 되는 문제가 있다.

- [0198] 이러한 에어 제트 직기를 이용하는 제직에서는, 헬드의 개폐구에서의 헬드 정지 각도를 $0\sim 50^\circ$ 의 범위 내, 바람직하게는 $0\sim 25^\circ$ 의 범위 내, 더 바람직하게는 0° 로 한다. 이러한 헬드 정지 각도는 작으면 작을수록 바람직하다.
- [0199] 헬드 정지 각도란, 씨실을 삽입하는 직기의 반복 동작의 1주기분을 직기의 모터 주축(크랭크)의 회전 각도, 즉 360도로 나눈 경우에, 헬드의 개폐구의 움직임(변위)에 있어서 연속하여 변위에 움직임이 없는 범위의 각도를 말한다.
- [0200] 일반적인 셔틀 직기나 레피어 직기 등을 이용하면, 씨실 삽입 수단인 셔틀이나 레피어와 날실군이 국소적으로 접촉하거나 하는 경우가 있고, 제직시에 부하되는 날실 각각에의 장력을 균일하게 할 수 없다.
- [0201] 또한, 셔틀이나 레피어 등을 저구에 삽입하기 위해서, 헬드의 개구량을 크게, 또한, 셔틀이나 레피어가 운동하는 동안은 헬드를 개구한 상태로 정지시키지 않을 수 없다. 그 때문에, 예를 들면 일반적인 레피어 직기에서는, 헬드 정지 각도가 $150\sim 220^\circ$ 로 된다. 이에 의해, 제직의 운동이 간헐 운동(불연속 운동)으로 되고, 날실이 팽팽해지거나 느슨해지거나 하여 불안정하게 될 뿐만 아니라, 날실 각각에의 장력을 불균일하게 하는 원인 중 하나로 되어 있었다.
- [0202] 이 점으로 인하여, 얻어지는 탄소 섬유 직물에서의 날실의 길이의 차를 0.15% 이하, 또한, 날실의 길이의 변동 계수를 8% 이하로 할 수 없을 뿐만 아니라, 정지하고 있던 날실이 움직이기 시작하기 때문에 탄소 섬유사조와 헬드의 찰과도 커져서 보풀도 많이 발생하기 때문에, 품질이 뛰어난 직물을 얻기가 어려웠다.
- [0203] 한편, 에어 제트 직기에서는 헬드의 개구 상태를 길게 유지할 필요가 없다. 즉, 에어 제트 직기를 이용함으로써, 씨실 삽입 수단과 날실군의 물리적인 접촉이 전혀 없게 되고, 또한, 개구 상태를 유지하기 위해서 헬드를 오랫동안 정지할 필요가 없기 때문에, 헬드 정지 각도를 $0\sim 50^\circ$ 의 범위 내로 할 수 있고, 제직시에 부하되는 날실 각각에의 장력을 더 균일하게 할 수 있다. 그 결과, 날실의 길이의 차가 0.15% 이하이고, 또한, 날실의 길이의 변동 계수가 8% 이하인 탄소 섬유 직물을 쉽게 얻을 수 있다. 더 바람직한 날실의 길이의 차는 0.1% 이하, 더욱 바람직하게는 0.05% 이하이다. 또한, 더 바람직한 변동 계수는 6% 이하, 더욱 바람직하게는 4% 이하이다. 상기 범위의 날실의 길이의 차 및 변동 계수이면, 바닥 위에 직물을 연반한 경우의 직물의 요철이 최소한으로 억제되어 외관 품질이 뛰어날 뿐만 아니라, 얻어진 직물을 CFRP로 성형했을 때에 뛰어난 역학 특성을 발휘하게 된다. 또한, 상기 날실의 길이의 차 및 날실 길이의 변동 계수는, 다음의 순서로 측정된다.
- [0204] (a) 탄소 섬유 직물이 느슨해지지 않도록 5500mm를 연반하여 무장력 하에서 정치한다.
- [0205] (b) 측정 기준으로서, 연반한 직물의 길이 방향과 수직으로 1개소 절단한다.
- [0206] (c) 측정 기준으로부터, 직물 폭 방향의 양단부의 날실 각각에 관하여 5000mm를 측정하고, 그 개소를 연결한 선으로 절단한다. 측정시에는, 직물이 느슨해지지 않도록 연반하여 무장력 하에서 정치하여 5000mm를 장척 메저로 측정한다.
- [0207] (d) 직물을 분해하면서, 직물 전체 폭에 걸쳐 날실을 5개 간격으로 차례로 빼낸다.
- [0208] (e) 빼낸 날실 길이를 0.1mm의 자리수까지 각각 측정한다. 측정시에는, 날실이 사행되지 않도록 손으로 잡아 당기는 정도의 장력을 가하면서 장척 메저로 측정한다.
- [0209] (f) 측정한 날실 길이의 최대값과 최소값의 차를 산출한다. 산출한 차를 5000mm로 나누어 100을 곱한 값을 날실의 길이의 차로 한다(단위는 %).
- [0210] (g) 측정한 날실 길이의 모든 값의 표준 편차 및 평균값을 산출한다. 산출한 표준 편차를 평균값으로 나누어 100을 곱한 값을 변동 계수로 한다(단위는 %).
- [0211] 원래, 에어 제트 직기는 유리 섬유의 일방향성 직물의 공업적인 제조에 이용되어 왔지만, 이는, 이용하는 유리 섬유의 파단 신도가 약 4%로 높아서 보풀이 일기 어려운 것만이 이유는 아니다. 그 외에, 이용하는 유리 섬유의 섬도가 예를 들면 8~100tex로 가늘고, 직밀도(날실 개수, 씨실 개수)가 촘촘한 직물을 대상으로 하고 있기 때문에, 씨실의 비주에서 분사하는 에어의 누락을 최소한으로 할 수 있고, 또한, 씨실의 사행(굴곡)이 현제화하지 않는다고 하는 조건이 갖추어져 있기 때문이다(FUTURE TEXTILES, p81~84, 호리 테루오, 섬유사). 한편, 본 발명에서는, 이용하는 탄소 섬유 사조는 유리 섬유에 비해 보풀이 일기 쉽고 또한, 태섬도인 것, 제조하는 직물이 일방향성 직물인 것이라고 하는, 에어 제트 직기를 이용하기에는 불리한 장애가 명확하게 복수 존재한다.
- [0212] 그럼에도 불구하고, 본 발명에서는, 일방향성 탄소 섬유 직물을 에어 제트 직기로 제직한다고 하는 개념에 상도

하고, 나아가서는 상기한 불리한 장애를 해결하여 에어 제트 직기에 의한 제직을 실현한 것이다.

- [0213] 본 발명에서 제조하는 탄소 섬유 직물에서는, 날실 밀도가 1~8개/cm, 씨실 밀도가 0.4~8개/cm인 것이 바람직하다.
- [0214] 더 바람직하게는 날실 밀도가 2~6개/cm, 씨실 밀도가 1~6개/cm, 더욱 바람직하게는 날실 밀도가 3~5개/cm, 씨실 밀도가 2~5개/cm의 범위인 것이 바람직하다. 날실 밀도가 너무 작으면, 탄소 섬유 직물의 형태 안정성이 떨어질 뿐만 아니라, 날실의 틈새가 너무 커지고, 에어 제트 직기의 씨실 삽입 효율이 지나치게 저하되는 경우가 있다.
- [0215] 한편, 날실 밀도가 너무 크면, 탄소 섬유 사조의 찰과에 의한 보풀이 많아지고, 탄소 섬유 직물의 품위를 해치는 경우가 있다. 또한, 씨실 밀도가 너무 작으면, 탄소 섬유 직물의 형태 안정성이 떨어지고, 얻어지는 직물의 취급성이 떨어지기 쉽다. 한편, 씨실 밀도가 너무 크면, 탄소 섬유 직물의 제조 속도를 고속으로 하는 것이 어려워지는 경우가 있을 뿐만 아니라, 씨실의 사행을 완전히 억제할 수 없는 경우가 있다.
- [0216] 본 발명의 탄소 섬유 직물의 제조 방법은, 날실끼리의 틈새가 0.1~0.8mm, 바람직하게는 0.15~0.6mm, 더 바람직하게는 0.2~0.5mm의 범위인 탄소 섬유 직물을 제조하는 데 적합하다. 얻어지는 직물에서, 날실끼리의 틈새가 너무 작으면, 탄소 섬유 사조의 찰과에 의한 보풀이 많아지고, 탄소 섬유 직물의 품위를 해치는 경우가 있을 뿐만 아니라, 탄소 섬유 직물을 제직한 후에 매트릭스 수지를 함침시켜 CFRP(탄소 섬유 강화 플라스틱)를 성형하는 경우에, 매트릭스 수지의 함침성을 저해하는 경우가 있다.
- [0217] 에어 제트 직기를 이용하는 경우에는, 제직시에 탄소 섬유 사조의 사이에 돌출하는 서브 노즐(자세한 것은 후술)이 탄소 섬유 사조와 찰과하기 때문에, 탄소 섬유 사조의 보풀이 상상 이상으로 많아지는 경우가 있다.
- [0218] 한편, 날실끼리의 틈새가 너무 큰 경우에는, 보풀은 억제되지만, 씨실 삽입 효율이 저하되는 경우가 있고, 나아가서는, CFRP를 성형한 경우에, 수지 리치 부분을 크게 형성하고, CFRP의 역학 특성을 저하시키는 경우가 있다.
- [0219] 본 발명에서는, 직성하는 탄소 섬유 직물의 씨실 삽입측과는 반대측(이하, 「반 씨실 삽입측」이라고 함)에, 양단이 개구되어 있는 관상체를 배치하고, 탄소 섬유 직물을 직성하기 위해서 삽입하여 비주시킨 씨실을 그 관상체의 한쪽 개구로부터 다른 쪽 개구로 통과시키는 것이 바람직하다. 씨실과 그 관상체의 내벽과의 마찰로 씨실의 느슨해짐을 방지할 수 있다. 관상체는 축이 직선의 것 외에, 축이 굴곡되어 있는 것일 수 있고, 축이 직선인 관상체는 그 축이 씨실의 비주 방향과 교차하도록(평행이 되지 않도록) 관상체를 배치한다.
- [0220] 에어 제트 직기(10)에서는, 적어도 메인 노즐(12) 및 서브 노즐(2a, 2b...)로부터 에어를 분사하고, 씨실(14)을 씨실 삽입측(A)으로부터 반 씨실 삽입측(B)으로, 바디 날개군(1a)을 통과시키면서 비주시킨다. 씨실이 횡입된 후에는, 바디(7)로 바디 치기하여, 날실과 씨실(14)을 직성한다.
- [0221] 여기서, 메인 노즐이란 직기의 씨실 삽입측에 배치되고, 비주시키는 씨실에 대하여 최초로 압공을 부여하는 노즐이고, 서브 노즐이란 그 메인 노즐에 의해 비주하고 있는 씨실을 더 계속해서 비주시키기 위해서, 보조적으로 압공을 작용시키는 노즐을 말한다.
- [0222] 본 발명에서 이용하는 에어 제트 직기로서는, 씨실 삽입측(A)에 1개의 메인 노즐(12)을 배치하고, 씨실 삽입측(A)과 반 씨실 삽입측(B)의 사이에, 복수의 서브 노즐(2a, 2b...)을, 직물 폭 2~15cm당 1개의 간격으로 배치한 것이 바람직하다.
- [0223] 서브 노즐의 바람직한 배치 간격은, 직물 폭 3~12cm당 1개, 더욱 바람직하게는 직물 폭 4~10cm당 1개이다. 또한, 서브 노즐의 총수는 직물 폭에 따라 다르지만, 직물 폭이 100cm인 경우에는 7~30개, 직물 폭이 350cm인 경우에는 23~105개의 범위 내가 바람직하다.
- [0224] 이들 복수의 서브 노즐(2a, 2b...)의 배치는, 특히 에어 제트 직기의 바디 입구 폭이 후술하는 바와 같은 범위(바디 입구 폭이 100~350cm인 범위 내)와 같은 광폭인 경우, 씨실 삽입측(A)에서의 최단부의 서브 노즐과 그에 인접하는 서브 노즐 사이의 거리보다, 반 씨실 삽입측(B)에서의 최단부의 서브 노즐과 그에 인접하는 서브 노즐 사이의 거리 쪽이 짧아지도록 하는 것이 바람직하다.
- [0225] 구체적으로는, 씨실 삽입측(A)에서의 서브 노즐끼리의 배치 간격(L1)보다, 반 씨실 삽입측(B)을 향하여 서브 노즐끼리의 배치 간격(L2, L3) 쪽이 넓어지지 않도록 되어 있는 것이 바람직하다.
- [0226] 더 바람직하게는, 서브 노즐끼리의 배치 간격이 씨실 삽입 방향에 따라 짧아지도록 배치하는 것이 바람직하다. 복수의 서브 노즐(2a, 2b...)이 이러한 양태로 배열되어 있으면, 메인 노즐(12)로부터의 에어를 효율적으로 활용

할 수 있을 뿐만 아니라, 반 씨실 삽입측(B)에서의 씨실의 비주를 안정시킬 수 있고, 씨실 삽입 자체를 장기간 안정되게 행할 수 있다. 물론, 이러한 서브 노즐끼리의 배치 간격(L1~L3)의 관계는 식물 폭에 따라 적당히 선택되는 것이지만, 예를 들면 $L1 > L2 > L3$ 으로 하여도 되고, $L1 > L2 = L3$ 으로 하여도 된다.

[0227] 또한, 본 발명에서, 에어 제트 직기로서는, 씨실 삽입측에 배치되는 메인노즐이 복수개 존재하는 것을 이용하여도 된다. 예를 들면, 씨실 삽입측(A)에 배치되는 메인 노즐(12)보다 씨실 비주 방향의 상류측에 또 하나의 메인 노즐(보조 메인 노즐(13))을 가지는 것을 이용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 메인 노즐(12), 보조 메인 노즐(13) 각각으로부터 에어를 실질적으로 동시에 분사하여 씨실을 비주시키는 것이 바람직하다. 이러한 보조 메인 노즐(13)을 이용함으로써, 다음의 삽입을 위해서 대기하고 있는 씨실에 급격한 에어를 분사하여 비주시킬 필요가 없어진다. 즉, 메인 노즐이 1개인 경우, 씨실의 1개소에 에어를 분사하여 비주시키기 위해서, 필연적으로 그 에어의 압력을 높게 하지 않을 수 없다. 그러나, 보조 메인 노즐(13)을 병용하고, 메인 노즐을 복수개로 하는 경우에는, 씨실의 복수 개소에 에어를 분사하여 비주시키게 되기 때문에, 에어 압력을 낮게 할 수 있다. 이에 의해, 씨실 끊김이나 씨실 갈라짐·홀어짐, 씨실 보풀 등을 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 비주하기 어려운 씨실도 비주시킬 수 있고, 씨실의 선택의 자유도를 넓게 취할 수 있다. 또한, 에어를 실질적으로 동시에 분사하는 것이라, 직기의 주축(크랭크) 각도에서의 20° 이내의 범위에서 에어를 분사하는 것을 말한다.

[0228] 또한, 에어 제트 직기에서, 각각의 서브 노즐은 그 서브 노즐의 중심과 바디 날개의 중심이 직물의 길이 방향에 평행한 실질적으로 동일한 직선 상에 존재하도록 배치되는 것이 바람직하다. 다시 말하면, 서브 노즐과 바디날개의 위치 관계를 나타내는, 에어를 분사하는 서브 노즐(2)의 중심과 바디 날개(1)의 중심이 직물의 폭 방향에 대하여 실질적으로 동일한 위치에 갖추어지도록 설치하는 것이 바람직하다.

[0229] 또한, 본 발명에서, 서브 노즐의 중심과 바디 날개의 중심이 길이 방향에 평행한 실질적으로 동일한 직선 상에 존재한다는 것은, 길이 방향에 완전히 평행한 동일 직선 상에 존재하고 있는 상태는 물론, 후술하는 바와 같은 문제를 일으키지 않는 것이면, 도 7에 나타내는 바와 같이 약간 어긋나 있는 양태도 포함하는 것으로 한다. 구체적으로는, 서브 노즐(2)의 중심과 바디 날개(1)의 중심의, 직물의 폭 방향에 대한 어긋남(D1)이, $0 \sim 3\text{mm}$ 의 범위 내인 것을 가리킨다. 더 구체적으로는, D1은 직물의 폭 방향에 대한 서브 노즐의 중심선(4)과 직물의 폭 방향에 대한 바디 날개의 중심선(3)의 거리로 나타난다. 서브 노즐(2)의 중심과 바디 날개(1)의 중심이 실질적으로 동일 직선 상에 배치되어 있지 않으면, 서브 노즐(2)이 날실(5b)(탄소 섬유 사조)과 찰과하기 때문에, 그 탄소 섬유 사조에서의 보풀의 발생을 억제할 수 없는 경우가 있다. 즉, 서브 노즐(2)의 중심과 바디 날개(1)의 중심이 실질적으로 동일 직선 상에 배치되어야만, 날실(5a)과의 찰과를 억제할 수 있는 것이다.

[0230] 바디의 바디 날개 두께는, $0.1 \sim 2\text{mm}$, 바람직하게는 $0.3 \sim 0.8\text{mm}$, 더 바람직하게는 $0.4 \sim 0.7\text{mm}$ 의 범위 내인 것이 좋다. 바디 날개 두께가 너무 작으면, 서브 노즐(2)의 물리적인 치수의 차이가 너무 커지고, 서브 노즐(2)이 너무 돌출하여 날실(5)과 찰과하는 경우가 있다. 한편, 바디 날개 두께가 너무 크면, 바디 자체의 중량이 너무 커질 뿐만 아니라, 바디 날개(1) 간의 날실(5)이 통과하는 사도가 가늘어지고, 바디 날개(1)가 날실(5)과 너무 강하게 찰과하는 경우가 있다.

[0231] 에어 제트 직기에서의 바디 치기 스트로크량(D2)은, $50 \sim 150\text{mm}$, 바람직하게는 $60 \sim 130\text{mm}$, 더 바람직하게는 $70 \sim 90\text{mm}$ 의 범위 내인 것이 좋다. 바디 치기 스트로크량(D2)이 너무 작으면, 씨실 삽입의 스페이스를 형성할 수 없는 경우가 있다.

[0232] 한편, 바디 치기 스트로크량(D2)이 너무 크면, 바디 치기 자체의 움직임이 너무 커져서 본 발명의 과제인 고속화를 저해하는 경우가 있을 뿐만 아니라, 탄소 섬유 사조와 바디 날개의 찰과도 커지고, 탄소섬유 사조로부터의 보풀을 억제할 수 없는 경우가 있다. 또한, 바디 치기 스트로크량(D2)이란, 가장 전진한 바디 위치(바디 치기시)와 가장 후퇴한 바디 위치(씨실 삽입시)를 연결한 직선 거리를 가리킨다.

[0233] 또한, 에어 제트 직기에서의 헬드 개구량(D3)은, $10 \sim 75\text{mm}$, 바람직하게는 $20 \sim 65\text{mm}$, 더 바람직하게는 $30 \sim 60\text{mm}$ 의 범위 내인 것이 좋다. 이러한 범위의 헬드 개구량(D3)이면, 고회전으로의 제직시에, 인접하는 날실끼리의 찰과를 최소한으로 하고, 탄소 섬유 사조의 보풀 일기를 억제할 수 있다.

[0234] 더 구체적으로는, 개구량이 너무 크면, 날실 장력의 절대값이 높아지기 때문에 탄소 섬유 사조의 보풀 일기가 많아지고, 개구량이 너무 작으면 저구(씨실이 통과하기 위한 공간)의 형성이 충분하지 않고, 씨실 삽입을 안정되게 행할 수 없을 뿐만 아니라, 날실과 씨실의 찰과가 상대적으로 강해지고, 보풀이 발생하는 경우가 있다. 또한, 헬드 개구량(D3)이란, 개구 상사점에서의 헬드의 메일의 위치와, 폐구 하사(下死)점에서의 헬드의 메일의 위치를 연결한 직선 거리를 가리킨다.

- [0235] 그리고, 에어 제트 직기에는, 헬드에 도입되는 날실의 개구를 적어도 부분적으로 억제하는 누름 바를 설치하는 것이 바람직하다. 누름 바(8a, 8b)란, 이징물(11a, 11b)과 헬드(6)의 사이(간정)에 설치되는 것으로서, 이징물(11a, 11b)을 거쳐 헬드(6)에 도입되는 날실(5c)을 누르고, 그 날실(5c)의 개구가 누름 바(8a, 8b)가 없는 경우의 본래의 사도(9a, 9b)로 형성되는 개구보다 작아지도록 억제하는 역할을 하는 것을 가리킨다. 즉, 그 날실에 의한 개구를 더 작아지도록 억제하는 것을 말한다. 헬드에 도입되는 날실의 개구를 적어도 부분적으로 억제함으로써, 개구 운동에 의한 인접하는 날실(5c)끼리의 찰과를 더욱 저감할 수 있다.
- [0236] 누름 바(8a, 8b)로서는, 개구를 억제할 수 있는 것이면 되고, 예를 들면 자유 회전 롤(특히 표면 바둑판 모양 가공한 것), 고정 롤(특히 표면 경면 가공한 것), 파이프, 빔, 바 등의 여러 가지 형태를 들 수 있다. 날실과 누름 바와의 찰과를 최소한으로 억제하는 관점에서는, 바둑판 모양 가공한 자유 회전 롤인 것이 바람직하다.
- [0237] 또한, 상기 효과를 최대한으로 발현시키기 위해서는, 간정의 사이에 날실의 장력 변동을 흡수하는 이징 기구를 구비하는 것이 바람직하다. 이러한 이징 기구에 의해, 특히, 개구 운동에 의한 인접하는 날실(5c)끼리의 찰과를 저감하기 위해서, 날실이 개구를 시작하는 개소부터 헬드까지의 날실 길이(D4)를 짧게 한 경우에서도, 안정되면서 또한, 균일한 날실 장력을 실현할 수 있다. 이러한 효과는, 날실이 개구를 시작하는 개소부터 헬드까지의 날실 길이(D4)가, 헬드의 개구량의 10배 이하인 때에 특히 현저하게 발현한다. 이러한 이징 기구는 헬드 매수와 동일한 수만큼 구비되고, 통사되는 헬드마다 이징 기구를 구분하여 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 이러한 이징 기구는 이징물(11a, 11b)을 스프링 등에 의해 날실의 장력 변동에 의해 운동시키는 소극 방식이어도 되지만, 직기 구동 동력이나 별도 모터등에 의해 강제적으로 운동시키는 적극 방식인 것이 바람직하다. 적극 방식이면, 더 높은 속도에서도 보풀 저감에 공헌할 수 있다.
- [0238] 본 발명에서, 에어 제트 직기의 바디 입구 폭은 100~350cm가 바람직하다. 더욱 바람직하게는 130~310cm, 더 바람직하게는 150~260cm의 범위 내이다. 일반적인 셔틀 직기나 레피어 직기 등을 이용하면, 씨실 삽입 수단인 셔틀이나 레피어가 직접 씨실을 삽입할 필요가 있기 때문에, 직기 폭 즉 직기의 바디 입구 폭에 제약이 있었다.
- [0239] 한편, 에어 제트 직기에서는, 씨실은 에어로 삽입하기 때문에, 상기 서브 노즐을 폭 방향으로 추가하는 것만으로 용이하게 바디 입구 폭을 넓게 할 수 있다. 즉, 에어 제트 직기를 이용하는 효과를 최대한으로 발현시키기 위해서는, 상기 범위 내와 같은 광폭으로 제직하는 것이 바람직하다.
- [0240] 에어 제트 직기의 바디 입구 폭이 상기 범위 내와 같은 광폭인 경우, 바디 입구 폭의 양단부 이외의 바디 입구 폭 내에 귀조직(19c)을 형성하여, 복수 폭의 탄소 섬유 직물(18a, 18b...)을 얻는 것이 바람직하다. 일반적으로는 바디 입구 폭의 양단부에만 귀조직을 형성하여 1폭의 탄소 섬유 직물을 얻지만, 양단부 이외의 바디 입구 폭 내에도 귀조직(19c...)을 형성하여, 2폭 이상의 탄소 섬유 직물(18a, 18b...)을 동시에 얻으면, 더한층 생산성을 향상시킬 수 있다. 더 바람직하게는, 2~12폭, 더욱 바람직하게는 3~7폭의 범위 내이다. 12폭을 넘으면, 바디 입구 폭 내에 귀조직을 형성하기 위한 장치(예를 들면, 귀조직 장치, 듀프 헬드, "클로커" 헬드 등) 등이 많이 필요하게 되고, 고속화의 방해가 될 뿐만 아니라, 장치 배치 상의 제약을 받는 경우도 있다.
- [0241] 또한, 에어 제트 직기를 이용하는 제직에서, 씨실 삽입 후에 헬드를 개폐하여 탄소 섬유 직물을 직성한 후, 씨실의 방이를 직물 폭 내에 턱인(tuck-in)할 수도 있다. 턱인 장치로 방이를 직물 폭 내에 되접어 꺾음으로써, 셔틀 직기로 제직한 것처럼방이가 없는 직물을 얻을 수 있다. 턱인된 귀조직을 가지는 일방향성 탄소섬유 직물은, 예를 들면 콘크리트 보수·보강에 이용되는 경우, 콘크리트에 수지를 도포하여 일방향성 탄소 섬유 직물을 접착하는 경우에, 도포하는 수지량을 최소한으로 억제할 수 있다.
- [0242] 본 발명에서는, 섬도가 400~6,000tex인 탄소 섬유 사조를 날실로 하고, 보조섬유를 씨실로 한 일방향성 탄소 섬유 직물을 제직한다. 본 발명에서 이용하는 탄소 섬유 사조의 섬도가 너무 작으면, 날실의 직밀도가 너무 촘촘하게 되고, 탄소 섬유 사조의 보풀이 많아지고, 탄소 섬유 직물의 품위를 해친다. 한편, 이용하는 탄소 섬유 사조의 섬도가 너무 크면, 날실의 틈새가 너무 커지고, 에어 제트 직기의 씨실 삽입 효율이 저하된다.
- [0243] 또 다른 관점에서는, 탄소 섬유 사조의 섬도가 상기한 범위이면, 탄소 섬유 사조를 저렴하게 입수할 수 있다. 이러한 범위의 탄소 섬유 사조를 이용하여 에어제트 직기에 의해 제직하는 것은, 더한층 생산성을 향상시키는 것을 의미하고, 본 발명의 효과가 크게 발휘되는 것이다.
- [0244] 본 발명에서 이용하는 보조 섬유는, 날실인 탄소 섬유 사조의 섬도의 1/5 이하, 바람직하게는 1/20~1/500, 더 바람직하게는 1/100~1/250의 섬도의 것을 이용한다. 이러한 섬도가 너무 크면, 일방향성 직물에서 탄소 섬유 사조를 굴곡시키는 것에 의한 역학 특성의 저하를 유발한다. 한편, 이러한 섬도가 너무 작으면, 보조 섬유의 강도가 너무 낮아지는 것을 의미하고, 제직시에 씨실 끊김이 많이 발생하는 경우가 있다.

- [0245] 씨실 삽입을 에어 제트 직기로 행한 경우, 씨실에 탄소 섬유 사조를 이용하면, 탄소 섬유 사조가 쉽게 보풀이 이는 것, 발생한 보풀이 노즐 등의 직기 부품에 막히는 문제가 발생하는 경우가 있다. 이러한 보조 섬유를 씨실에 이용한 일방향성 직물이면, 씨실 삽입을 에어 제트 직기로 행하여도 상기 문제가 발생하지 않고, 탄소 섬유 직물의 생산성을 해치는 일이 없다.
- [0246] 이러한 보조 섬유로서는, 예를 들면 유리 섬유, 금속 섬유 등의 무기 섬유(탄소 섬유는 제외함)나, 아라미드 섬유, PBO 섬유, 나일론 섬유, 폴리에스테르 섬유, 폴리비닐알코올 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 폴리페닐렌설파이드 섬유, 면 섬유 등의 유기 섬유를 이용할 수 있는데, 그 중에서도, 특히 가열시 수축률이 작아 탄소 섬유 직물의 폭 방향의 수축을 최소한으로 할 수 있는, 탄소 섬유 이외의 무기 섬유가 바람직하고, 보풀 발생을 최소한으로 억제하는 것으로서 특히 유리 섬유가 바람직하다.
- [0247] 또한, 보조 섬유로서는, 에어의 분사에 의한 씨실의 비주성의 관점으로부터, 방적사, 연사, 교락 가공사, 또는 커버링 가공사(심사에 초사를 휘감은 복합사)가 바람직하다. 구체적으로는, 유리 섬유 및/또는 유기 섬유의 방적사, 또는 유리 섬유 및/또는 유기 섬유의 교락 가공사(바람직하게는 타슬란 가공사)인 것이 바람직하다. 이러한 보조 섬유를 이용하면, 단순한 필라멘트사에 비하여 현격히 에어 제트에 의한 비주성을 안정시킬 수 있다.
- [0248] 또한, 직성한 후의 탄소 섬유 사조와의 마찰 계수를 크게 할 수 있고, 본 발명의 과제인 씨실의 사행을 최소한으로 억제할 수도 있다. 다른 구체예로서, 유리 섬유를 심사로 하여 유기 섬유의 필라멘트사를 커버링한 커버링 가공사도 바람직하다. 커버링 가공사에서, 유리 섬유 및 유기 섬유의 모두가 필라멘트사이어도, 커버링 가공에 의해 씨실의 실 갈라짐·씨실 보풀 등을 억제할 수 있어 에어 제트에 의한 비주성을 안정시킬 수 있다.
- [0249] 여기서 이용하는 바람직한 유기 섬유로서는, 저융점 폴리머 섬유(공중합 폴리아미드, 공중합 폴리에스테르, 폴리올레핀, 공중합 폴리올레핀 등으로 이루어지는 섬유)를 들 수 있다. 이러한 저융점 폴리머 섬유를 이용하면, 얻어진 탄소 섬유 직물을 가열함으로써 탄소 섬유 사조와 보조 섬유를 접착하여 충전을 행할 수 있고, 얻어진 탄소 섬유 직물에서 씨실이 사행되지 않고 곧게 배열되어 있는 품위가 뛰어난 형태를 유지하는 것이 용이해진다.
- [0250] 다른 관점으로부터, 본 발명에서는, 측정된 인장 강도가 4,000MPa 이상, 바람직하게는 5,000MPa 이상인 탄소 섬유 사조를 이용하는 것이 좋다. 이러한 범위의 인장 강도이면, 보풀이 발생하기 어렵고, 품위가 높은 탄소 섬유 직물을 제조할 수 있다.
- [0251] 또한, 인장 강도에 상한은 없고, 높으면 높은 쪽이 바람직하지만, 현재 생각되는 기술 범위에서는 7,000MPa가 상한이라고 생각된다.
- [0252] 그런데, 종래, 탄소 섬유 직물의 제조에 이용되었던 셔틀 직기나 레피어 직기에서는, 씨실을 직접 잡아 당겨서 삽입하기 때문에 씨실 자체에 장력을 부여할 수 있고, 본 발명의 과제인 씨실의 사행에 관한 문제는 비교적 현재화하기 어렵지만, 씨실의 삽입에서 씨실에 직접 장력을 부여할 수 없는 에어 제트 직기에서는, 이러한 문제가 현재화하기 쉽다. 그러나, 본 발명에서는, 직성 전 및/또는 직성 후에 씨실에 장력을 부여함으로써, 이러한 과제를 해결하는 것이 바람직하다.
- [0253] 우선, 직성하는 탄소 섬유 직물의 적어도 반 씨실 삽입측(B)의 단부에, 탄소 섬유 직물을 구성하는 씨실과 동일한 씨실(14)로 별도 조직(19b)을 동시에 직성한다. 이 때, 직성된 탄소 섬유 직물이나 별도 조직(19)은 연속적으로 하류측으로 반송되는데, 하류측에서는, 별도 조직(19b)과 탄소 섬유 직물(18b)의 사이에서 씨실을 절단하여, 반송 중인 별도 조직과 탄소 섬유 직물을 부분적으로 분리하고, 별도 조직에 꼬임을 가한다. 물론, 반 씨실 삽입측(B)과 마찬가지로, 씨실 삽입측(A)의 단부에, 탄소 섬유 직물과 동일한 씨실(14)로 별도 조직(19a)을 동시에 직성하고, 나아가서는, 바디 입구 폭의 양단부 이외의 바디 입구 폭 내에 별도 조직을 직성하고, 그들 별도 조직에 꼬임을 가하여도 된다. 이러한 별도 조직(19a, 19b...)을 가연함으로써, 탄소 섬유 직물(18a, 18b, 18c...) 중에 직성된 씨실(14)에 장력을 가할 수 있고, 씨실이 곧게 배열되어 있는 품위가 뛰어난 탄소 섬유 직물을 더욱 쉽게 얻을 수 있다.
- [0254] 별도 조직에 꼬임을 가하는 방법으로서, 예를 들면, 구멍을 가진 가이드를 이용하고, 그 구멍에 별도 조직을 통과시켜 가이드를 회전시키거나, 별도 조직의 상하면을 각각 엔드리스 벨트로 끼워 넣어 벨트를 회전시키거나 하는 방법을 예시할 수 있다. 그 중에서도, 장치가 간편하고 에어 제트 직기 상에 용이하게 장착된다고 하는 점으로부터는, 전자가 바람직하다.
- [0255] 또한, 씨실(14)에 장력을 가하기 위해서는, 상기 별도 조직을 직성하면서, 또는 직성한 후에, 상기 별도 조직

(19a, 19b)과 탄소 섬유 직물(18a, 18b)의 사이의 거리가 넓어지도록, 별도 조직을 안내하는 것이 바람직하다.

- [0256] 그와 같이 별도 조직을 안내하는 방법으로서, 하류측에서 주는 꼬임을 크게 하거나, 하류측에서 분리된 별도 조직을 파지하여 탄소 섬유 직물(18a, 18b)로부터 퇴피시키는 방향으로 안내하거나 하는 방법을 예시할 수 있다. 더 효율적으로 효과를 발현시키기 위해서는, 별도 조직(19a, 19b)과 탄소 섬유 직물(18a, 18b)의 사이에서 씨실이 절단되기 전에 별도 조직과 탄소 섬유 직물과의 거리가 넓어지도록, 하류측에서 주는 꼬임을 크게 하는 방법이 바람직하다.
- [0257] 또한, 이러한 양태에서는, 일방향성 탄소 섬유 직물(18a, 18b, 18c...)이 평직, 능직 또는 수자직의 조직이고, 별도 조직(19a, 19b...)이 평직, 레노직 또는 그들의 조합의 조직인 것이 바람직하다. 특히 전술한 바와 같이 씨실에 장력을 부여시키기 위해서는, 별도 조직의 날실(17)과 씨실(14)의 교착이 많거나 또는 강한 쪽이 바람직하다. 따라서, 별도 조직은 레노직 조직인 것이 특히 바람직하다. 또한, 일방향성 탄소 섬유 직물(18a, 18b, 18c)의 날실(5)은, 섬도가 400~6,000tex인 탄소 섬유 사조이지만, 별도 조직(19a, 19b...)의 날실(17)은 고가의 탄소 섬유 사조일 필요는 없고, 전술한 씨실에 이용하는 보조 섬유와 동일한 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0258] 또한, 탄소 섬유 사조가 아니라, 보조 섬유로서 설명한 상기 섬유를 별도 조직의 날실(17)로서 이용하는 경우, 가열시 수축률이 작아 탄소 섬유 직물의 수축을 최소한으로 억제할 수 있다고 하는 점으로부터, 씨실과 마찬가지로 유리 섬유를 날실(17)로서 이용하는 것이 바람직하지만, 실 끊김을 최소한으로 억제한다고 하는 관점에서는 유리 섬유인 아라미드 섬유를 이러한 날실(17)으로서 이용하는 것이 바람직하다.
- [0259] 그리고, 직성 전 및/또는 직성 후에 씨실에 장력을 부여하기 위해서는, 직성하는 탄소 섬유 직물의 반 씨실 삽입측에, 양단이 개구하고 있는 관상체(15a, b)를 배치하고, 탄소 섬유 직물을 직성하기 위해서 삽입한 씨실(14)을 그 관상체(15a, b)의 한쪽 개구(입구)로부터 다른 쪽 개구(출구)로 통과시키는 것도 바람직하다.
- [0260] 구체적으로, 굴곡되어 있는 관상체(15a)가 바디(7)의 이측(씨실이 삽입되지 않는 쪽)에 배치되어 있고, 바디 입구 쪽의 단부에까지 비주해 온 씨실(14)에, 스트레치 노즐(16) 등을 이용하여 바디의 표측으로부터 이측으로 향하는 에어를 내뿜음으로써, 그 씨실(14)이 관상체(15a) 안을 통과한다. 또한, 직선상의 관상체(15b)가, 씨실의 비주 방향과 교차하도록(즉, 비주 방향으로 평행이 되지 않도록), 또한, 바디의 표측(씨실이 삽입되는 쪽)에 배치되어 있고, 바디 입구 쪽의 단부에까지 비주해 온 씨실(14)에, 스트레치 노즐(도시 생략) 등을 이용하여 관상체의 출구로 향하는 에어를 내뿜음으로써, 씨실(14)이 관상체(15b) 안에 통과한다. 이러한 관상체에는, 스트레치 노즐 등에 의한 에어의 분사뿐만 아니라, 관상체 내를 감압함으로써, 더욱 효율적이면서 확실하게 씨실을 관상체 안을 통과시킬 수 있다.
- [0261] 직성 전 및/또는 직성 후에 씨실에 장력을 부여하기 위해서는, 삽입한 씨실을 반 씨실 삽입측(B)에 배치된 클램프 수단(도시 생략)으로 직접적으로 파지하여도 된다. 이러한 클램프 수단은 씨실이 삽입된 것을 검출하는 검출기로부터의 신호와 동기하여 운동하는 것이 바람직하다. 또한, 헬드의 패구 운동의 직전에 삽입한 씨실에, 씨실 삽입측(A)으로 되돌리려는 방향의 힘을 부여하여도 된다. 이러한 양태에 따라서도, 직성 전 및/또는 직성 후에 씨실에 장력을 부여할 수도 있다. 씨실에 되돌리려는 방향의 힘을 부여하는 방법으로서, 씨실 삽입측에 배치되어 있는, 씨실을 통과시키는 가이드 위치를, 바디 치기마다 씨실이 되돌려지는 방향으로 이동시킨다고 하는 방법이나, 씨실을 보유하는 폴딩 장치(인입 장치)를 설치하여, 씨실이 비주하고 있을 때 이외에는, 씨실이 되돌려지는 방향으로 항상 장력을 부여해 두는 방법 등을 들 수 있다. 장치가 간이해진다고 하는 점으로부터는, 전자가 바람직하다.
- [0262] 또한, 본 발명에서는, 제조하는 탄소 섬유 직물에 선상 또는 점상의 형태로 수지를 접착하는 것이 바람직하다.
- [0263] 수지가 직물에 접착하고 있으면, 탄소 섬유 직물의 형태를 안정시킬 수 있고, 탄소 섬유 직물의 취급성을 향상시킬 수 있다.
- [0264] 수지는 섬유 형태, 입자 형태, 물에 용해 또는 분산시킨 유화액 형태나 분산액 형태 등, 임의의 형태로 탄소 섬유 직물에 부여하여 접착시킬 수 있다. 그 중에서도, 간이하게 접착할 수 있는 것, 및 상기한 기능 발현의 면으로부터, 고형의 섬유 형태, 고형의 입자 형태의 수지를 이용하고, 그것을 직물에 접착시키는 것이 바람직하다. 이러한 섬유 형태의 경우, 탄소 섬유 사조나 보조 섬유와 가시럽히 하여 함께 제직하고, 접착하여도 되고, 탄소 섬유 사조나 보조 섬유와, 커버링 가공, 합연 가공, 혼방 등에 의해 복합사를 형성한 것을 이용하여 모두 제직하고, 접착하여도 된다. 특히, 직물의 취급을 향상시키는 경우는, 섬유 형태의 수지를 씨실로서 가시럽히 하여 삽입하거나, 탄소 섬유 또는 보조 섬유와 커버링 가공이나 합연 가공하여 복합사로 한 것을 씨실로서 삽입하여 접착하면 효과적이다. 또한, 입자 형태의 수지를 이용하는 경우, 제직한 탄소 섬유 직물의 표면에, 고형의 입자

상 수지를 도포하여 접착하여도 되고, 물 등의 액체에 분산시킨 상태에서, 그 분산체를 도포하여 접착하여도 된다.

[0265] 탄소 섬유 직물에 접착하는 수지로서는, 탄소 섬유 직물의 취급성을 향상시키고/거나 탄소 섬유 직물을 이용한 복합 재료의 역학 특성을 향상시키는 것이면 특별히 한정되지 않고, 열경화성 수지 및/또는 열가소성 수지를 적당히 선택하여 사용할 수 있다. 직물의 취급을 향상시키는 것만의 관점으로부터는, 에폭시, 불포화 폴리에스테르, 비닐에스테르, 페녹시, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리비닐포르말 및 폴리올레핀으로부터 선택되는 적어도 6종인 것이 바람직하고, 그 중에서도 특히 에폭시, 폴리아미드가 특히 바람직하다. 이러한 수지는 DSC(시차 주사 열량계)로 절건 상태에서부터 20℃/분의 승온 속도로 측정되는 용점(T_m)(용점을 갖지 않는 것은 유리 전이점 +50℃)이 150℃ 이하인 것이 바람직하다. 한편, 용점(T_m)은 탄소 섬유 직물을 통상 환경 하에서 취급하는 경우의 취급성의 면으로부터, 50℃ 이상인 것이 바람직하다.

[0266] 이러한 수지를 접착시키는 방법으로서, 탄소 섬유 직물과 열원을 접촉시켜 가열하여도 되고, 탄소 섬유 직물과 열원을 접촉시키지 않고 가열함으로써, 부착한 수지를 직물에 접착시켜도 된다. 예를 들면 1m/분 이상의 고속으로 탄소 섬유 직물을 제조하는 경우, 탄소 섬유 직물과 열원을 접촉시켜 가열하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 열원과 접촉시켜 가열하는 방법과, 접촉시키지 않고 가열하는 방법을 병용하여 가열하는 것이 좋다. 본 발명에서는, 열전도성이 뛰어난 탄소 섬유를 이용하기 때문에, 상기 열원을 복수개로 연속해서 탄소 섬유 직물의 제조 공정에 배치함으로써, 예를 들면 1m/분 이상의 고속으로도 수지를 효율적으로 접착시킬 수 있다. 이러한 열원으로서, 접촉시키는 경우는 가열 롤이나 열판을 들 수 있다. 또한, 접촉시키지 않는 경우에는 원적외선이나 근적외선 등의 방사열 히터 등을 들 수 있다.

[0267] 또한, 더한층 생산성을 높이기 위해서, 제직한 탄소 섬유 직물을 소정 길이(L1)로 일단 권취하고, 권취한 탄소 섬유 직물을 소정 길이(L1)의 절반 이하인 제품 길이(L2)로 분할하여 재차 권취하는 것이 바람직하다. 본 발명에서 얻어지는 탄소 섬유 직물은 주로 CFRP의 강화재로서 이용되기 때문에, 권취하지 않고 상자로 포장되면, 주름이나 굴곡이 발생하여 탄소 섬유 사조를 손상시키거나, 탄소 섬유 사조의 배열(진직성)을 어지럽히는 경우가 있다. 그 때문에, 권취된 양태를 제품 형태로 하는 것이 바람직하다.

[0268] 한편, 권취하는 것을 전제로 하면, 본 발명에 의해 높은 생산 속도를 달성하여도 권취 길이가 짧으면, 직기를 빈번하게 정기(停機)시킬 필요가 있고, 본 발명의 효과가 효율적으로 발휘되기 어렵다. 따라서, 전술한 바와 같이, 제품 길이(L2)의 2배 이상의 길이의 소정 길이(L1)를 연속해서 제직하고, 제품 코어와는 상이한 중간 코어(예를 들면, 지관, 철관 등)에 일단 권취하는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써, 직기의 정기 빈도를 최소한으로 억제하고, 한층 높은 생산 속도(직기의 회전수)를 달성할 수 있다. 일단 권취한 소정 길이(L1)의 탄소 섬유 직물은 별도 공정에서 소정 길이(L1)의 절반 이하인 제품 길이(L2)로 분할하여 재차 권취하는 것이 바람직하다.

[0269] 소정 길이(L1)는 제품 길이(L2)의 3배 이상이 더 바람직하고, 나아가 5배 이상이 바람직하다. 또한, 다른 관점에서는, 소정 길이(L1)는 300m 이상이 바람직하고, 500m 이상이 더욱 바람직하고, 700m 이상이 더 바람직하다.

[0270] 본 발명에서는, 날실인 탄소 섬유 사조를 각 보빈으로부터 해서해서 가지런히 하여, 직접 직기에 안내하여 제직하는 것이 바람직하다. 일단, 각 보빈을 정경 또는 부분 정경하고 나서(비밍하고 나서) 시트상의 날실군을 가지런히 하여 직기에 안내하면, 특히, 섬도가 400~6,000tex인 태섬도의 탄소 섬유 사조를 이용하는 경우, 각 탄소 섬유 사조에서의 두께 불균일이 발생하기 쉽고, 사조 간에 실 길이의 차가 생기는 경우가 많다. 이에 기인하여, 느슨해진 탄소 섬유 사조가 제직 중에 버르적거려서 그 배열(진직성)을 어지럽히는 경우가 있다. 또한, 얻어진 직물 자체에도 요철이 발생하여, 직물 품위가 떨어지는 경우가 있다. 상기 문제는, 정경 또는 부분 정경을 행하지 않고, 각 보빈으로부터 탄소 섬유 사조를 각각 가지런히 하여 직접 직기에 안내하여 제직함으로써 해소된다.

[0271] 전술한 것과 같이, 상기에서는 탄소섬유를 제조하는 방법에 대해 구체적으로 설명하였으나 이러한 방법을 강유전체층 제조방법에 적용할 수 있다.

[0272] 즉, PVDF의 상결정을 β 상으로 결정하기 위해서는 PVDF를 β 상으로 상전이가 일어나는 예컨대 60~70℃의 온도, 바람직하게는 대략 65℃의 온도, 또는 PVDF가 β 상을 나타내는 온도에서 PVDF를 급속 냉각시키는 방법으로 PVDF를 β 상으로 결정하게 되는데, 이러한 방법을 전술한 탄소섬유 제조방법에 적용하여 손쉽게 강유전체층을 제조할 수 있게 된다. 다만, 이러한 온도의 내용은 예시적인 것일 뿐 본 발명의 내용이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0273] 제 2 실시례

- [0274] 본 발명이 제안하는 제 2 실시례는 FRP 제조방법을 이용한 강유전체층의 제조방법에 관한 것이다.
- [0275] 도 10은 본 발명의 제 2 실시례와 관련하여, RTM 성형 장치의 개략 종단면도이다.
- [0276] 도 10에서 RTM 성형 장치 (21)은, 캐비티 (22)를 형성하는 성형형 (23)으로서의 상형 (24)와 하형 (25)을 구비하고 있으며, 상형 (24)는 프레스 기구 (26)에 의해 형체결, 형개방되도록 되어 있다. 캐비티 (22) 내에는, 강화 섬유 기재의 적층체로 이루어지고, 예를 들면 미리 소정 형상으로 부형된 프리폼 (27)이 배치된다. 이 프리폼 (27)이 캐비티(22) 내에 배치된 상태에서 상형 (24)가 하형 (25)에 대하여 형체결되고, 수지 공급로 (28)로부터 FRP를 구성하기 위한 수지가 공급되고, 프리폼 (27)의 한면(2상면)에 대면하여 개구하는 복수의 수지 주입로로서의 수지 주입구(29)로부터 캐비티 (22) 내에 수지가 주입되어 프리폼 (27)을 구성하고 있는 강화 섬유 기재에 함침된다. 수지 주입구 (29)는, 예를 들면 핀상의 밸브체 (210)에 의해 개폐되고, 캐비티 (22)의 주위는 밀봉재 (212)로 밀봉되어 있다.
- [0277] 성형형 (23)은, 예를 들면 가열 매체 유통로 (211)에 유통되는 가열 매체에 의해 가열, 냉각되며, 수지 주입시에는 가열되어 수지의 양호한 함침이 도모되고, 수지 함침 후에는 냉각(2자연 방냉도 가능)되어 주입, 함침된 수지가 경화되어, 소정의 FRP 성형품이 제작된다.
- [0278] 프리폼 (27)은, 평면적으로 봐서 성형해야 할 제품의 외형 (221)보다도 크게 형성되어 있고, 이 프리폼 (27) 자체에, 프리폼 (27)의 내측(2제품 외형 (221)보다도 내측의 영역)으로부터 프리폼 (27)의 외주부를 향해 넓어지는 수지를 부분적으로 흐르기 어렵게 하는 고흐름 저항 영역 (222)가, 성형해야 할 제품의 외형 (221)에 대하여 제품 밖의 위치에서 프리폼 (27)의 외주부에 따라 연장되도록 형성되어 있다. 이 고흐름 저항 영역(222)는, 본 실시 양태에서는 제품 외형 (222)에 대하여 제품 밖의 위치에서 프리폼(27)의 외주부의 두께를 성형형 (23)(2상형 (24), 하형 (25))에 의해 축소시킴으로써 형성되어 있다. 단, 상술한 바와 같이, 고흐름 저항 영역을 성형해야 할 제품의 외형에 대하여 제품 밖의 위치에서 프리폼의 외주부에서의 강화 섬유 밀도를 미리 높여 둠으로써 형성할 수도 있다.
- [0279] 상기 고흐름 저항 영역 (222)의 외측에는, 상기 고흐름 저항 영역 (222)에 따라 연장되도록 성형형 (23)에 의해 적어도 고흐름 저항 영역 (222)를 통해 배출되어 온 에어를 흡인하는 에어 트랩영역 (223)이 형성되어 있다. 이 에어 트랩 영역 (223)에 대하여, 복수의 수지 주입구 (29) 중 어느 하나로부터 가장 떨어진 장소에, 예를 들면 거리 (224)만큼 떨어진 장소에 흡인로로서의 흡인구 (225)가 설치되어 있고, 상기 흡인구 (225)의 설치부 또는 그 근방에, 성형형 (23)에 의해 고흐름 저항 영역 (222)를 통해 수지가 배출되어 온경우 이 수지를 흐르기 어렵게 함과 함께 에어를 트랩하는 유로 축소부 (226)이 형성되어 있다. 이 흡인구 (225)의 설치부 근방에는, 고흐름 저항 영역 (222)를 통해 수지가 배출되어 온 경우 이 수지를 검지하는 수지검지 센서 (227)이 설치되어 있는 것이 바람직하다.
- [0280] 또한, 도시는 생략하지만, 복수의 수지 주입구 (29)를 각각 독립적으로 개폐 제어 가능한 수지 주입구에 구성하고, 각 수지 주입구 (29)로부터 주입된 수지의 흐름의 선단(2유동 선단)이 실질적으로 동시에 고흐름 저항 영역 (222)에 도달하도록, 각 수지 주입구 (29)의 개방 타이밍을 제어하는 제어 수단을 설치해둘 수도 있다.
- [0281] 이와 같이 구성된 RTM 성형 장치 (21)을 이용하여 실시되는 각 수지 주입구 (29)로부터의 수지 주입이 개시되면, 주입된 수지의 유동 선단 (231)의 형상은 원형 상태로 넓어진다. 프리폼 (27)의 외주부를 향해 넓어지려고 하는 수지 흐름의 유동 선단 (231) 부분이 고흐름 저항 영역 (222)에 도달하면, 그의 도달 부분에서 수지의 흐름 저항이 갑자기 커져, 유동 선단 (231)의 확대가 일단 억제된다. 이 억제 상태가 고흐름 저항 영역 (222)의 연장 방향으로 순차적으로 진행되고, 적어도 제품 외경 (221) 내의 전체 영역에 걸쳐서, 나아가 고흐름 저항 영역 (222)의 대부분에 걸친 부분까지, 더 나아가서는 트랩 영역 (223)의 흡인구 (225) 근방 이외의 부분까지 걸쳐서 수지의 흐름이 진행된다. 흡인구 (225)의 근방 부위까지 유동 선단 (231)의 확대가 진행되면, 흡인구 (225)의 흡인은 정지하는 것이 바람직하다. 정지하여도, 그때까지의 흡인에 의한 부압이 잔존하고 있기 때문에, 트랩 에어 압축부 (232)가 발생하고, 흡인구 (225)의 바로 옆 부분까지 충분히 수지가 널리 퍼진다.
- [0282] 상기한 바와 같은 수지 흐름에 있어서의 유동 선단 (231)의 확대 과정에서는, 프리폼 (27)의 내측으로부터 프리폼(27)의 외주부를 향해 넓어져 가는 수지는, 적어도 성형해야 할 제품 영역의 범위의 전체에 걸쳐서 충분히 양호하게 충만되어 프리폼 (27)의 강화 섬유 기재 내에 함침되어 가고, 그의 수지 확대에 따라, 프리폼 (27)에 내재되어 있었던 에어가, 나아가서는 수지 중에 혼재되어 있었던 에어(2기포)조차도 순차적으로 제품의 범위 밖에 위치하고 있는 고흐름 저항 영역 (222)측으로, 나아가서는 에어 트랩 영역 (223)으로 압출되어 간다. 따라서, 성형해야 할 제품의 전체 영역에 걸쳐서 선택적으로 에어가 혼입되지 않고 주입 수지가 프리폼의 강화 섬유 기

재에 양호하게 함침되고, RTM 다점 주입법에 의한 우수한 고속 함침성의 이점이 그대로 살려져 성형 사이클 타임의 단축이 달성되면서, 에어 트랩이 없는 바람직한 성형품을 얻는 것이 가능해진다. 소정의 성형 후, 제품 외형(221) 밖에 설치되어 있었던 고흐름 저항 영역 (222)는, 여기에 함침된 수지와 함께 필요에 따라 제거될 수 있다.

[0283] 제품 영역 내에도 수지가 널리 퍼지기 어려운 개소에는 에어 트랩 영역(244)가 발생하거나, 화살표로 나타낸 바와 같은 바람직하지 않은 에어의 흐름이 발생하여, 성형 제품 중에 에어가 트랩되기 쉬워진다.

[0284] RTM 성형 장치 (2101)은 캐비티 (2102)를 형성하는 성형형 (2103)으로서의 상형 (2104)와 하형 (2105)를 구비하고 있고, 상형 (2104)는 프레스 기구 (2106)에 의해 형체결, 형개방되도록 되어 있다. 캐비티 (2102) 내에는 강화 섬유 기재로 이루어지고, 예를 들면 강화 섬유 기재의 적층체로 이루어지고, 예를 들면 미리 소정 형상으로 부형된 프리폼 (2107)이 배치된다. 이 프리폼 (2107)이 캐비티 (2102) 내에 배치된 상태에서 상형 (2104)가 하형 (2105)에 대하여 형체결되고, 프리폼 (2107)의 주위에 설치된 러너 (2108)로부터 프리폼 (2107)을 향해 FRP를 구성하기 위한 수지가 주입되고, 캐비티 (2102)에 대하여 흡인로로서의 흡인구 (2109)가 설치되어, 흡인을 통해 프리폼 (2107)을 구성하고 있는 강화 섬유 기재에 주입 수지가 함침된다. 러너 (2108)로의 수지의 공급은, 상기 러너 (2108)의 적당한 부위에 개구된 수지 주입구 (2110)을 통해 행해진다. 흡인구 (2109)는, 예를 들면 편상의 밸브체 (2111)에 의해 개폐되고, 캐비티 (2102)에 대하여 러너 (2108)의 주위는 밀봉재 (2112)로 밀봉되어 있다. 성형형 (2103)은, 예를 들면 가열 매체 유동로 (2113)에 유동되는 가열 매체에 의해 가열, 냉각되며, 수지 주입시에는 가열되어 수지의 양호한 함침이 도모되고, 수지 함침 후에는 냉각(자연 방냉도 가능)되어 주입, 함침된 수지가 경화되어, 소정의 FRP 성형품이 제작된다.

[0285] 예를 들면 상기 흡인구 (2109)는 프리폼 (2107)의 중앙부에 배치되고, 프리폼 (2107) 자체의 흡인구 (2109)의 주위에 대응하는 부분이 상기 부분의 주위로부터 상기 부분을 향해 유동하는 수지를 상기 부분에서는 흐르기 어렵게 하는 고흐름 저항 영역 (2121)에 형성되어 있다. 이 고흐름 저항 영역(2121)은 성형해야 할 제품에 대하여 제품 밖이 되는 위치, 또는 성형해야 할 제품에서 외관의 외장성을 요구하지 않는 위치에 형성되어 있고, 본 실시 양태에서는 제품 영역 내에서의 프리폼(2107)의 두께를 성형형 (2103)(2상형 (2104), 하형 (2105))에 의해 고흐름 저항 영역 (2121)에서 부분적으로 축소시킴으로써 형성되어 있다. 단, 상술한 바와 같이, 고흐름 저항 영역을 상기 고흐름 저항 영역에서의 프리폼에 있어서의 강화 섬유 밀도를 미리 높여 뚫으로써 형성할 수도 있다.

[0286] 본 실시 양태에서는, 프리폼 외주부 (2122) 내에 성형해야 할 제품의 외형 (2123)이 설정되어 있고, 프리폼 (2107)의 주위에 프리폼 외주부 (2122)에 따라 전체 둘레에 걸쳐서 연장되도록 상기 러너 (2108)이 설치되어 있다.

[0287] 러너 (2108)에 대해서는, 상술한 바와 같이 상기 러너 (2108)의 적당한 부위에 개구된 수지 주입구 (2110)으로부터 수지가 공급된다. 또한, 고흐름 저항 영역 (2121)에서의 흡인구 (2109)의 설치부 근방에는, 고흐름 저항 영역(2121) 내에 유입된 수지를 검지하는 수지 검지 센서 (2124)가 설치되어 있다.

[0288] 이와 같이 구성된 RTM 성형 장치 (2101)을 이용하여 실시되는 본 발명에 관한 FRP의 제조 방법에서는, 각 수지 주입구 (2110)으로부터 러너 (2108) 내에 공급된 수지는, 러너 (2108) 내를 유동하면서 러너 (2108)로부터 프리폼(2107)을 향해 프리폼 (2107)의 주위로부터 주입된다. 러너 (2108)로부터 프리폼 (2107)을 향해 프리폼 (2107)의 주위로부터 주입이 개시되면, 주입된 수지의 흐름의 선단부를 나타내는 유동 선단 (2131)의 형상은, 프리폼외주부 (2122)로부터 프리폼 (2107)의 내측을 향해 넓어져 간다. 이 유동 선단 (2131)의 내측 영역은 수지 미함침 영역 (2132)를 나타내고 있지만, 유동 선단 (2131)의 진행에 따라, 미함침 영역(2132)가 부정형으로 서서히 좁혀져 간다. 이윽고, 유동 선단 (2131)의 일부가 고흐름 저항 영역 (2121)에 도달하고, 이 도달 부분에서 수지의 흐름 저항이 갑자기 커져, 유동 선단 (2131)의 확대가 일단 억제된다. 고흐름 저항 영역 (2121)에 도달하지 않은 유동 선단 (2131) 부분이 순차적으로 고흐름 저항 영역 (2121)에 도달하고, 유동 선단 (2131)의 전체 부분이 고흐름 저항 영역 (2121)에 도달하여, 미함침 영역 (2132)는 고흐름 저항 영역 (2121)의 범위 내에 들어가게 된다. 또한, 수지 검지 센서 (2124)에 의해 흡인구(2109)의 근방에 수지가 도달한 것이 검지되면, 상술한 밸브체 (2111)에 의해 흡인구 (2109)가 폐지되고, 흡인에 따른 수지의 주입, 함침이 정지된다. 흡인을 정지하여도, 그때까지의 흡인에 의한 부압이 잔존하고 있기 때문에, 수지의 흡인구 (2109)를 향한 흐름은 진행되고, 에어 트랩에 따른 공극 영역(2133)은 실질적으로 흡인구 (2109)의 범위 내까지 축소된다. 이 공극 영역 (2133) 및 상기 고흐름 저항 영역(2121)을 포함하는 영역은, 예를 들면 제품 외형(2134)이 되기 때문에 성형 후에 제거되거나, 또는 외관 외장적으로 문제가 되지 않는 경우에는 그대로 남겨질 수 있다.

- [0289] 상기한 바와 같이 의도적으로 수지 흐름이 제어된 유동 선단 (2131)의 확대 과정에서는, 프리폼 (2107)의 외주면으로부터 프리폼 (2107)의 내측을 향해 넓어져 가는 수지는, 성형해야 할 제품의 영역의 범위 내, 또는 외관상 원하는 표면 품질이 요구되는 영역의 범위 내의 전체에 걸쳐서 에어가 트랩되지 않고 충분히 양호하게 충전되어 프리폼 (2107)의 강화 섬유 기재 내에 함침되어 가고, 그의 수지 확대에 따라, 프리폼 (2107)에 내재하고 있었던 에어가, 나아가서는 수지 중에 혼재되어 있었던 에어(2기포)조차도 순차적으로 상기 영역의 범위 밖에 위치하고 있는 고흐름 저항 영역 (2121)측으로, 나아가서는 흡인구 (2109)의 설치부로 압출되어 간다. 따라서, 목표로 하는 제품 영역의 전체에 걸쳐서 선택적으로 에어가 혼입되지 않고 주입 수지가 프리폼의 강화 섬유 기재에 양호하게 함침된, 에어 트랩이 없는 바람직한 성형 상태를 달성하는 것이 가능해진다.
- [0290] 전술한 것과 같이, 상기에서는 FRP를 제조하는 방법에 대해 구체적으로 설명하였으나 이러한 방법을 강유전체층 제조방법에 적용할 수 있다.
- [0291] 즉, PVDF의 상결정을 β 상으로 결정하기 위해서는 PVDF를 β 상으로 상전이가 일어나는 예컨대 60~70℃의 온도, 바람직하게는 대략 65℃의 온도, 또는 PVDF가 β 상을 나타내는 온도에서 PVDF를 급속 냉각시키는 방법으로 PVDF를 β 상으로 결정하게 되는데, 이러한 방법을 전술한 FRP 제조방법에 적용하여 손쉽게 강유전체층을 제조할 수 있게 된다. 다만, 이러한 온도의 내용은 예시적인 것일 뿐 본 발명의 내용이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0292] 제 3 실시례
- [0293] 본 발명이 제안하는 제 3 실시례는 그래파이트 섬유 제조방법을 이용한 강유전체층의 제조방법에 관한 것이다.
- [0294] 도 11은 본 발명의 제 3 실시례에 따른 용기의 일례를 나타내는 개략도이다.
- [0295] 본 발명에서 사용할 수 있는 고분자 필름은, 특히 한정되지는 않지만, 폴리이미드(PI), 폴리아미드(PA), 폴리옥사디아졸(POD), 폴리벤조옥사졸(PBO), 폴리벤조비스옥사졸(PBBO), 폴리티아졸(PT), 폴리벤조티아졸(PBT), 폴리벤조비스티아졸(PBBT), 폴리파라페닐렌비닐렌(PPV), 폴리벤조이미다졸(PBI), 폴리벤조비스이미다졸(PBBI)을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 적어도 710종을 포함하는 내열 방향족성 고분자 필름인 것이, 최종적으로 얻어지는 그래파이트의 열전도성이 커지므로 바람직하다. 이들 필름은, 공지의 제조 방법으로 제조하면 좋다.
- [0296] 이 중에서도 폴리이미드는, 원료 모노머를 각종 선택함으로써 다양한 구조 및 특성을 갖는 것을 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0297] 또한, 폴리이미드 필름은, 다른 유기 재료를 원료로 하는 고분자 필름보다도 필름의 탄화, 흑연화가 진행되기 쉽기 때문에, 결정성, 열전도성이 우수한 그래파이트가 되기 쉽다.
- [0298] 폴리이미드 필름을 불활성 가스 하 1000℃까지 처리하면, 500℃ 부근에서 서서히 분해가 시작되고, 필름의 수축은, 분해 가스가 발생하는 500~700℃의 사이에서 대부분이 진행되어, 700℃ 이후에서는 거의 필름의 수축은 일어나지 않는다. 일산화탄소나 이산화탄소, 질소나 암모니아 등의 저분자 기체나 벤젠, 아nil린이나 페놀, 벤조니트릴 등의 저분자 유기물이 분해 가스로서 관측된다. 900℃ 부근이 되면 이들 분해 가스의 발생은 거의 수속되어, 최종적으로 1000℃까지 처리한 후는 6할 정도로 중량이 감소한 탄소질 필름이 얻어진다. 상기 성분 외에도 동정 곤란한 저분자량 물질이 다수 관측되며, 이들 유기물 성분은 탄화 처리 후에 불휘발성의 타르 성분으로서 회수된다.
- [0299] 이 타르 성분은 필름으로부터 분해 가스로서 발생한 직후에는 가스상, 또는 미세한 연무상으로서 존재하고 있다. 필름과 필름이 밀착하여 있는 경우, 즉 원료 필름이 권심에 감겨져 있는 상태에서는 필름간에 가스가 체류해 버릴 우려가 있다. 필름간에서 체류한 가스 성분은 응집을 일으켜 타르가 되고, 이 타르가 접착제와 같이 작용하여 승온과 함께 그대로 고화해 융착이 발생한다. 가스분의 응집을 억제하기 위해서는, 감압 분위기에서의 탄화 처리를 행하면 좋다. 감압 하에서 탄화 처리를 행함으로써, 분해 가스의 응집을 막아 융착의 발생을 대폭 억제할 수 있다. 그 억제 효과는 감압도가 클수록 높다. 예를 들면 폭이 넓은 폴리이미드 필름을 흑연판에 끼워 탄화 처리를 행할 경우에는, 폭이 좁은 폴리이미드 필름에 비해 가스가 빠지는 행정이 길어지기 때문에 보다 융착이 발생하기 쉬워지는 것이 예측된다. 이러한 경우에 있어서도, 감압도를 더욱 높여 탄화 처리를 행함으로써 융착의 발생을 억제할 수 있다. 한편, 열화산 능력이 높은 그래파이트 필름을 얻기 위해서는, 흑연화 공정에 있어서, 그래파이트를 층상으로 배향시킬 필요가 있다. 이러한 그래파이트층이 갖추어진 양질의 그래파이트 필름을 얻으려면, 흑연화 공정의 전 공정인 탄화 공정에 있어서, 탄화 처리를 부드럽게 진행시키고, 탄화 처리 후의 시점에서 어느 정도 탄소 평면을 발달 및 배향시키는 것이 바람직하다.

- [0300] 따라서, 감압도를 올리거나, 필름 내부로부터 보다 많이 가스가 발생하지만, 과도하게 감압도를 올리면, 탄소의 평면 구조가 일부 파괴된 탄소질 필름이 얻어지기 쉬워, 감압도를 어느 정도로 제어하는 것이 효과적이다.
- [0301] 본 발명에 있어서의 감압의 범위는, -0.01kPa 이상이면 상관없지만, 바람직하게는 -0.01kPa 이상 -0.08MPa 이하, 보다 바람직하게는 -0.1kPa 이상 -0.06MPa 이하, 더욱 바람직하게는 -0.5kPa 이상 -0.04MPa 이하이다.
- [0302] 감압도가 -0.01kPa 이상이면 용착 억제 효과가 충분히 발휘되고, -0.08MPa 이하이면 양호한 열확산율의 그래파이트 필름을 얻을 수 있다. 여기에서 「감압이 -0.01kPa 」이란, 가열 장치 내의 기체의 압력이 가열 장치 외의 기체의 압력(통상은 대기압이라고 생각됨)보다도 0.01kPa 낮은 것을 말한다. 마찬가지로 「감압이 -0.08MPa 」은, 가열 장치 내의 기체의 압력이 가열 장치 외의 기체의 압력보다도 0.08MPa 낮은 것을 의미한다.
- [0303] 또한, 감압은 탄화 공정의 전 온도 범위에서 행하여도 상관없지만, 감압을 행하는 온도 범위의 하한은 바람직하게는 400°C , 보다 바람직하게는 500°C 이며, 감압을 행하는 온도 범위의 상한은 바람직하게는 800°C , 보다 바람직하게는 700°C 이다. 탄화 열분해하는 온도 영역 또는 $500^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 에서 행해지고 있는 것이 특히 바람직하다. 다만, 이러한 온도의 내용은 예시적인 것일 뿐 본 발명의 내용이 이에 한정되는 것은 아니다. 분해 가스가 많이 발생하는 온도 영역에 있어서 감압을 행함으로써, 필름간에서의 분해 가스의 체류를 효과적으로 막을 수 있어, 결과적으로 용착을 억제할 수 있다. 또한, 탄화가 진행되면 유리상의 깨지기 쉬운상태로 되기 때문에, 이 깨지기 쉬운 상태에 어떠한 힘이 가해지면 갈라지기 쉽다. 그래서, 탄화 열분해가 진행되고 나서의 온도 영역에서는, 상압이나 작은 감압도로 부드럽게 열처리함으로써, 보다 갈라짐이 적은 필름을 얻을 수 있다. 또한, 열처리 도중에 상압 또는 가압 상태에서부터 감압으로 전환하면, 필름간에 체류하고 있던 가스는, 감압에 의해 계 외로 끌어당겨짐과 동시에, 로 내를 채우고 있던 기체에 의해 압출된다.
- [0304] 그 때문에, 탄화 열분해에 의해 가스가 많이 나오는 온도 영역에서 감압으로 전환함으로써, 보다 효과적으로 용착을 방지할 수 있다.
- [0305] 권심에의 권수가 증가하면 필름끼리의 밀착성이 높아져 탄화 처리시에 용착이 일어나기 쉬워진다. 특히 권심에 가까운 부분은 외측 부분에 비해 보다 힘이 걸리기 때문에 용착이 일어나기 쉽다. 어느 정도의 길이 이상의 폴리이미드 필름을 처리할 경우, 용착이 일어나기 쉬워진다. 이와 같은 경우는, 감압 하에서 처리를 행함과 동시에 불활성 가스를 도입하면 보다 효과적으로 용착을 방지하는 것이 가능해진다. 소성부의 한쪽으로부터 불활성 가스를 도입하고, 다른 한쪽으로부터 배기를 동시에 행함으로써 소성부에 불활성 가스의 유로가 발생하여, 필름간에 체류하는 분해 가스를 더욱 빠르게 계 외로 제거할 수 있다. 이때, 불활성 가스의 유량($3V1$ (단위: L/s))과 배기량($V2$ (단위: L/s))을 조정하여, 로 내부를 적당한 감압 상태로 유지하는 것이 중요하다. 도입하는 불활성 가스의 양은 많을수록 효과가 높지만, 불활성 가스의 사용이 많아지면 비용이 높아져 버리기 때문에 바람직하지 않다. 처리물의 체적을 V 로 했을 경우, 처리물의 체적과 필요한 불활성 가스의 양은 비례 관계로 나타낼 수 있다. 여기에서 말하는 처리물의 체적(V)이란, 처리하는 폴리이미드 필름, 폴리이미드 필름의 용기 등, 가열 장치 내에 배치하여 가열하는 모든 부재의 총 체적을 나타낸다. 처리물의 체적(V)을 불활성 가스의 유량($V1$)으로 나눈 값($V/V1$)의 값(단위: s)이 바람직하게는 0.01 이상 1000 이하, 보다 바람직하게는 0.1 이상 100 이하, 더욱 바람직하게는 1 이상 10 이하이다. $V/V1$ 의 값이 0.01 미만인 경우는, 도입하는 불활성 가스의 양이 처리물에 대해 너무 많기 때문에 좋지 않다. 또한, $V/V1$ 의 값이 1000 보다 클 경우는 불활성 가스의 양이 너무 적기 때문에 용착을 충분히 방지할 수 없을 가능성이 있다. 여기에서 「불활성 가스의 양($V1$)」이란, 가열 장치 외의 기체의 압력(통상은 대기압이라고 생각됨)에 있어서의 불활성 가스의 도입 속도(L/s)를 말한다.
- [0306] 사용하는 불활성 가스의 종류에 관해서는, 질소나 아르곤, 헬륨 등을 들 수 있다. 상기 불활성 가스라면 어떤 가스를 사용해도 탄화 처리시에 필름에 영향을 주지 않아, 동 품질의 것이 얻어진다. 이 중에서도 비용의 관점에서 질소가 바람직하게 이용된다.
- [0307] 상기 분위기 조건에 관하여, 탄화 처리 중에 있어서 항상 상기의 분위기 조건으로 처리를 행할 필요는 없고, 적어도 분해 가스가 가장 많이 발생하는 $400 \sim 750^{\circ}\text{C}$ 부근, 바람직하게는, $400^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 부근이 이 분위기 조건이면 좋다. 분해 가스가 발생하는 온도 영역에 있어서 불활성 가스를 흘림으로써, 필름간에서의 분해 가스의 체류를 효과적으로 막을 수 있어, 결과적으로 용착을 막을 수 있다. 예를 들면, 400°C 부근까지 불활성 가스를 도입하지 않고 감압 하에서 처리를 행하고, 그 후 불활성 가스를 도입하면서 소정의 감압도를 유지하는 방법이나, 700°C 를 넘은 시점에서 불활성 가스의 유량을 줄여 처리하는 방법이 생각된다. 이러한 처리 방법으로 함으로써 불활성 가스를 처리 중에 항상 계속 흘릴 필요성이 없어져, 불활성 가스의 소비량을 삭감할 수 있다.
- [0308] 많은 매수의 폴리이미드 필름을 처리한 경우는 가스의 발생시에 일시적으로 로 내가 상압 또는 가압 상태로 되

어 버리는 것을 상정할 수 있다. 분해 가스의 양을 예측하여 가능한 한 처리 분위기를 감압 상태로 유지하는 것도, 이물이나 용착을 개선하는 포인트가 된다. 따라서, 본 발명의 효과를 더욱 발휘시키기 위해, 로 내의 불활성 가스 유로를 최적화하는 것은 바람직하다. 소성부나 소성하는 용기의 형상에 맞춰 불활성 가스 도입구 및 배기구를 설계하는 것이나, 폴리이미드 필름을 넣을 용기 자체를 통기성이 좋아지는 구조로 하는 것은 더욱 효과적이다.

[0309] 원료 폴리이미드 필름의 두께가 두꺼울수록, 탄화 처리시에 발생하는 분해 가스의 양은 많아져, 보다 용착이 일어나기 쉬워진다. 그라파이트 필름 자체의 열확산 능력은 열전도율(단위 : $W/(m \cdot K)$)로 나타나지만, 실제로 열을 수송하는 능력은, 이 열전도율의 값에 그라파이트 필름의 두께를 곱한 값이 지표가 된다. 예를 들면 평면방향의 열전도율이 동일한 $1000W/(m \cdot K)$ 의 그라파이트 필름이어도, 두께가 $25\mu m$ 와 $40\mu m$ 에서는 $40\mu m$ 의 그라파이트 필름 쪽이 높은 열수송 능력을 갖는다는 것이 된다. 즉, 동일 면적을 사용한 경우에 $40\mu m$ 의 그라파이트 필름은 보다 열원으로부터의 열을 확산하기 쉽다는 것이 된다. 최소한의 면적으로 대량의 열수송을 행하려고 하는 관점에 있어서, 두꺼운 그라파이트 필름을 제작하는 것은 매우 유용하다.

[0310] 일반적으로, 고분자 그라파이트법에 의해 완성 두께가 두꺼운 필름을 제작할 경우, 두께가 두꺼운 폴리이미드 필름을 원료로서 사용하는 것이 필요하다. 상술한 바와 같이 두께가 두꺼운 폴리이미드 필름은 탄화 처리에 있어서 보다 용착이 발생하기 쉽다. 이를 해소하기 위해 예를 들면 세퍼레이터(원료 필름간에 끼워 넣는 시트나 필름이다. 예를 들면 그라파이트 필름이나 흑연판을 들 수 있다)를 사용할 수도 있다. 또한 두께가 두꺼운 폴리이미드 필름은 얇은 것에 비해, 동일 용적 내에서의 처리 길이가 저하되어 버리기 때문에 필름간에 끼우는 세퍼레이터 등은 가능한 한 사용하지 않는 것이 바람직하다. 본 발명의 감압 하에서의 탄화 방법을 이용함으로써, 두께가 두꺼운 폴리이미드 필름이라도 세퍼레이터를 사용하지 않고 탄화 처리가 가능해진다.

[0311] 이 경우도 불활성 가스를 흘리면서의 감압 탄화 처리는 매우 효과적이다. 두께가 두꺼운 폴리이미드 필름을 처리할 경우는, 얇은 경우에 비해 불활성 가스의 유량을 더욱 많이 하면 좋다.

[0312] 본 발명에 사용하는 고분자 필름의 두께로서는, 바람직하게는 $10\mu m$ 이상 $250\mu m$ 이하, 보다 바람직하게는 $20\mu m$ 이상 $200\mu m$ 이하, $20\mu m$ 이상 $100\mu m$ 이하, 더욱 바람직하게는 $30\mu m$ 이상 $150\mu m$ 이하, 가장 바람직하게는 $30\mu m$ 이상 $80\mu m$ 이하이다. 고분자 필름의 두께가 $10\mu m$ 이상이면, 완성된 그라파이트 필름의 열확산 능력은 충분히 높은 것이 된다. 또한, 두께가 $250\mu m$ 이하이면, 고도로 배향한 그라파이트층을 형성하는 것이 가능해진다. 필름의 용착 제어의 시점에서는, 고분자 필름의 두께는, $10\mu m \sim 100\mu m$ 가 바람직하고, $10\mu m \sim 80\mu m$ 가 보다 바람직하며, $10\mu m \sim 60\mu m$ 가 더욱 바람직하고, $10\mu m \sim 50\mu m$ 가 특히 바람직하다.

[0313] 본 발명의 권심에 고분자 필름을 권부하여 그라파이트 필름을 제작하는 방법은, 매엽 타입으로는 제작이 곤란한 긴·대면적의 그라파이트 필름을 제작할 수 있는 이점이 있다. 그러나, 어느 정도의 길이의 고분자 필름을 사용하지 않으면 동일 용적 내에서 처리할 수 있는 원료 필름의 면적이 매엽 타입에 비해 감소해 버릴 경우가 있다. 그 때문에 사용하는 원료 필름의 길이는, 바람직하게는 $10m$ 이상, 보다 바람직하게는 $20m$ 이상, 더욱 바람직하게는 $50m$ 이상이다. 또한, 권심에 감는 길이가 증가할수록 원료 필름끼리가 탄화 처리시에 용착을 일으키기 쉽다는 것은 말할 필요도 없고, 그 때에 본 발명의 제작 방법은 더욱 효과적이게 된다.

[0314] 배기 방법에 관해서는, 진공 펌프나 배기 팬을 사용한 방법 등, 소성로 자체의 안전성을 손상시키지 않는 범위라면 기지의 모든 방법을 이용할 수 있다. 특히 진공 펌프는 다양한 종류의 것이 각 사로부터 시판되고 있으며, 조작도 간편한 점에서 본 발명에 호적(3好適)하게 사용된다. 본 발명의 압력 범위($-0.01kPa \sim -0.08MPa$)에서 사용할 수 있는 진공 펌프로서는, 아스피레이터(3수류(3水流) 펌프), 드라이 진공 펌프, 메카니컬부스터 펌프, 유회전 펌프, 흡선(sorption) 펌프, 유이젝터 펌프 등을 들 수 있다.

[0315] 감압도의 조정은 진공 펌프의 배기부에 밸브를 부착하여, 배기량을 조절하여 사용하면 좋다. 여기에서 「압력- $0.01kPa$ 」이란 진공 펌프로 $0.01kPa$ 만큼 감압 하는 것을 말하고, 「압력- $0.08MPa$ 」이란 진공 펌프로 $0.08MPa$ 만큼 감압 하는 것을 말한다.

[0316] 폴리이미드 필름의 분해 가스에는 상술한 성분 외에 다양한 저분자량 물질이 함유되어 있어, 폴리이미드 필름을 탄화 처리했을 때에는 이들 물질이 불휘발성인 타르상 물질로서 얻어진다. 많은 매수의 폴리이미드 필름을 한번에 탄화할 경우에는, 이 발생한 타르의 처리는 하나의 과제가 된다. 타르의 성분에는 유독한 것도 많아, 청소의 수고나 인체에 대한 위험성 등을 생각하면 출가스는 효율적으로 처리할 필요가 있다. 또한, 히터나 단열재에 타르가 부착된 채 연속 운전을 계속하면 열화가 촉진된다는 우려도 있다. 이 점에서 탄화 처리시의 분해가스는 발생 후, 재빠르게 로의 외부로 유도할 필요성이 있다. 이와 같은 경우에 로의 밖으로 출가스를 잘 유도하기 위해

서는, 한쪽으로부터 불활성 가스를 도입하고, 한쪽으로부터 배기를 행하여 로 내에 불활성 가스의 흐름을 만드는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써 발생한 출가스가 빠르게 로 외로 배출되어, 로 내를 오염시킬 위험성이 대폭 감소한다. 본 발명의 탄화 처리 방법에 있어서는 분해 가스의 처리도 유효하게 행할 수 있다.

[0317] 예를 들면, 50m의 길이의 폴리이미드 필름을 500℃까지 열처리한 경우, 그 신장은 약 1m가 된다. 이 때문에, 처음에 권심에 긴밀하게 권부된 고분자 필름은, 탄화 수축이 일어나는 온도 부근에서는 신장하여 느슨해져 있게 된다.

[0318] 그 후, 탄화가 진행되면, 최종적으로 필름 길이는 초기의 길이의 약 80%까지 수축한다. 이와 같이, 긴 고분자 필름을 권심에 권부하여 탄화 처리할 경우, 필름의 외주단부는, 초기에서는 필름의 신장에 의해 느슨해진 상태가 되고, 외주단부를 속박하는 것이 아무것도 없으면 늘어진 상태가 된다. 그 후, 탄화의 진행에 따라 고분자 필름은 수축한다. 이 수축에 의해 필름의 권수가 감소하기 때문에, 필름의 외주단부는 감은 필름의 외주면을 크게 후퇴하여 권수가 감소하게 된다. 이와 같이, 고분자 필름의 외주단부는, 탄화 처리의 과정에서 크게 이동하기 때문에, 갈라짐이 발생하기 쉽고, 또한, 필름끼리가 밀착해 있지 않기 때문에 필름간의 마찰도 작용하지 않아, 결과적으로, 권심으로부터 넓어져 단부가 크게 물결친 탄소질 필름이 얻어지게 된다. 따라서, 긴 고분자 필름을 권심에 권부하여 탄화 처리할 경우, 필름의 외주단부를, 그 이동을 방해하지 않고 외주면에 속박함으로써, 긴 탄소질 필름은 갈라짐이나 물결침이 억제된 필름으로서 얻을 수 있다. 이와 같이 필름의 외주단부의 속박 수단으로서, 권심에 감은 고분자 필름을 수납하는 외통, 필름(330)의 외주면을 부분적으로 둘러싸는 하나 또는 복수의 링상부재(381), 필름(330)의 외주면을 따라 권심(310)에 평행하게 늘어놓은 복수의 봉상부재(382) 등을 들 수 있다. 이들 속박 수단 중, 필름의 외주단부에 균일하게 접촉하여 똑같이 속박할 수 있다는 이유로부터, 원통상의 외통이 보다 바람직하다. 이하, 외통에 대해서 추가로 설명한다.

[0319] 또한, 본 명세서에서는, 권심과 외통을 포함하여 용기라고 칭하고 있다.

[0320] 또한, 탄소화 공정의 적어도 일부가 감압으로 행해지고, 그리고 긴 고분자 필름의 외주단부에 이 속박 수단을 마련한 경우에는, 갈라짐이나 물결침에 더하여, 필름의 용착도 억제할 수 있기 때문에, 보다 바람직하다.

[0321] 후술하는 바와 같이 탄소질 필름의 제조에 있어서 필름의 물결침과 용착의 문제가 발생하기 쉽다. 이들의 문제를 해결하는 방법으로서 본 발명에 있어서는, (외통의 내경(3R) - 권심의 직경(r))을 2로 나눈 값을 a(mm), 고분자 필름의 감은 두께를 b(mm)로 했을 때에 b를 a로 나눈 값(b/a)이 중요한 요소가 된다.

[0322] 탄소질 필름의 물결침과 용착 방지의 양방의 관점에서 생각하면, (3b/a)의 값이 바람직하게는 0.2~0.9이다.

[0323] 0.2 이상이면, 필름이 느슨해져도 외통에 지지되기 때문에, 느슨해진 채로 되기 어려워, 물결침이나 주름이 없는 긴 탄소질 필름을 얻을 수 있다. 0.9 이하이면, 용기 내에 필름으로부터의 출가스가 빠지는 극간이 확보되어, 필름끼리가 용착을 일으키기 어려워진다. 이하에서 물결침과 용착에 대해서 상세하게 설명한다.

[0324] 200mm 각 사이즈로 커트한 폴리이미드 필름을 전혀 고정하지 않은 상태로 1000℃까지 열처리하면 크게 물결친 탄소질 필름이 얻어진다. 이 물결침은 위에서부터 어느 일정 하중의 눌러 놓는 물건을 가하여 필름을 열처리함으로써 해결되지만, 그 경우에 있어서도 단부에 미세한 주름이 들어가는 등, 매엽 타입으로 주름이 없는 표면을 갖는 탄소질 필름을 얻는 것은 곤란하다. 한편, 권심에 고분자 필름을 권부하여 열처리를 행하는 긴 타입으로는 처리 방법을 잘 선택함으로써 물결침이나 주름이 없는 긴 탄소질 필름을 얻는 것이 가능해진다. 이하에 그 메커니즘에 대해서 설명을 행한다.

[0325] 권심에 감은 긴 원료 필름의 탄화를 행하면, 필름의 길이 방향의 수축과 그 수축의 힘에 대하여 역방향으로 필름끼리의 마찰이 작용하여, 결과적으로 필름상에 일정한 장력이 발생한다. 일정한 장력이 걸린 채 필름의 탄화 수축이 진행됨으로써, 필름에 주름이나 일그러짐이 없는 표면을 갖는 평면성이 높은 긴 탄소질 필름을 얻는 것이 가능해진다. 외주단부를 속박하는 속박 수단을 구비하고 있는 B와 C에서는 필름이 어느 정도의 범위에서 접촉하고 있으므로, 그 접촉하고 있는 범위에 있어서, 마찰이 작용하기 때문에 바람직하다. 매엽 타입에 있어서, 필름을 겹쳐 탄화 처리를 행했다고 해도, 수축시에 필름간에서 마찰력이 작용하지 않으므로(또는 작용했다고 해도 따로따로의 벡터가 되므로), 필름상에 일정한 장력은 발생하지 않는다. 또한 장력을 발생시키기 위해, 가령 원료 필름의 단부를 고정하여 탄화 처리를 행했다고 해도, 탄소질 필름은 유리상이므로 수축시에 필름이 갈라져 버린다. 긴 타입은 감은 필름끼리가 수축시에 서로 움직일 수 있기 때문에 필름이 수축에 의해 단열되는 일도 없고, 또한 일정한 장력이 필름상에 작용함으로써 주름·물결침이 없는 탄소질 필름을 얻는 것이 가능해진다.

[0326] 폴리이미드 필름 등의 고분자 필름을 1000℃까지 탄화 처리한 경우, 상술한 바와 같이 최종적으로 길이가 80%정도로 수축하지만, 고분자 필름은 가열과 함께 선팽창을 일으키기 때문에 열분해 수축이 시작되기 전까지 고분자

필름은 한번 신장하게 된다. 예를 들면 선팅창 계수가 40ppm/℃의 폴리이미드 필름 50m를 500℃까지 열처리한 경우, 그 신장은 약 1m가 된다. 이 때문에 처음에 권심에 긴밀하게 감은 원료 필름은 탄화 수축이 일어나는 온도 부근에서는 신장하여 느슨해져 있게 된다. 이에 대하여, 원통상의 권심에 폴리이미드 필름을 감아 가로방향으로 열처리를 행한 경우, 처음에 원료 필름이 권심에 긴밀하게 감겨 있었다고 해도, 열분해 수축이 일어나기 직전은 필름이 신장해 있기 때문에 하측으로 필름이 느슨해져 늘어진 상태가 된다. 이대로 탄화 처리를 진행한 경우, 필름끼리가 밀착해 있지 않기 때문에 필름간에 마찰력이 작용하지 않아, 결과적으로 물결침이 일어난 긴 탄소질 필름이 얻어지게 된다. 또한, 긴 필름에 있어서는 탄화 도중에 들어간 주름이나 물결침에 의해 길이 방향의 필름의 수축이 저해되어 버려, 결과적으로 필름끼리가 단열을 일으켜 버릴 우려도 있다.

[0327] 또한, 탄화 처리 공정 후에, 탄소질 필름은 추가로 2400℃ 이상에서 처리함으로써 그라파이트 필름으로 전환할 수 있다. 흑연화 공정의 최종 단계(2600℃ 이상)에 있어서 그라파이트 골격을 형성하지 않은 N₂ 및, 원료 필름에 첨가된 필러(인산계) 등의 내부 가스 발생에 의해 그라파이트층이 들어올려져 필름이 발포된다. 흑연화 처리 후의 발포된 그라파이트 필름을 압축 처리함으로써 내굴곡성이 우수한 그라파이트 필름을 얻을 수 있다. 발포시킨 그라파이트 필름을 압축함으로써 발포를 없애어, 내굴곡성이 얻어지는 이유는, 압축 후의 그라파이트의 층간에 근소한 공간이 존재하기 때문에, 절곡(3折曲)시에 가해지는 그라파이트층의 일그러짐을 피할 수 있기 때문이다. 그러나, 탄화 처리 공정에 있어서 탄소질 필름에 물결침이나 주름이 들어가 있으면, 흑연화 후도 물결침이나 주름이 그대로 남아 버리기 때문에, 그 후에 압축 처리를 행해도 물결침이나 주름은 해소되지 않고, 더욱 깊은 주름이 들어가 버린다.

[0328] 다음으로, 권심(310)과 외통(320)을 갖는 용기를 사용하여 고분자 필름(330)의 탄화를 행하는 경우에 대해서 설명한다. 권심(310)에 감은 필름(330)은, 탄화 열분해 수축이 시작되기 전에 신장하여 늘어지지만, 이 늘어짐을 외통(320)으로 지지할 수 있어, 감긴 필름끼리가 밀착한 채 탄화를 행하는 것이 가능하다. 밀착한 채 필름이 수축을 일으킴으로써 필름에 일정한 장력이 작용하여, 처리도중에 필름이 신장하여 느슨해졌다고 해도 물결침이나 주름이 없는 탄소질 필름을 얻는 것이 가능해진다.

[0329] 느슨해진 필름을 지지하여 필름끼리를 잘 밀착시키기 위해서는, 외통의 내경을 적절하게 선택할 필요가 있다.

[0330] 외통 내경이 너무 클 경우는 필름이 느슨해진 채로 되어 버리기 때문에 물결친 필름만이 얻어진다.

[0331] (b/a)가 0.2 이상이면, 필름이 느슨해져도 외통에 지지되기 때문에, 느슨해진 채로 되기 어려워, 물결침이나 주름이 없는 긴 탄소질 필름을 얻을 수 있다.

[0332] 또한, 탄소질 필름의 물결침의 관점에서는, (b/a)의 값은, 보다 바람직하게는 0.5~0.8이다. 0.5 이상이면, 필름과 외통의 밀착도가 높아져, 물결침이나 주름이 없는 긴 탄소질 필름을 얻을 수 있다. 0.8 이하이면, 느슨해진 필름이 외통과의 접촉으로, 과대한 지지를 받지 않고, 일그러짐이 없는 평탄한 탄소질 필름을 얻을 수 있다.

[0333] 상술한 바와 같이, 폴리이미드 필름은 열분해시에 다양한 분해 가스를 발생하고, 이것이 탄화 처리 후에 불휘발성인 타르 성분이 되어, 접착제와 같이 기능하여 필름끼리를 융착시킨다. 권심에 고분자 필름을 권부하여 탄화 처리를 하는 경우는 필름끼리가 밀착하므로, 융착이 발생하기 쉽다. 또한, 긴 탄소질 필름을 얻기 위해 원료필름의 권수가 많아지면 더욱 융착은 일어나기 쉬워진다. 통상은, 상술한 바와 같이 처리시에 불활성 가스를 흘림으로써 분해 가스를 압류하여 융착을 막을 수 있다. 그러나, 본 발명과 같이 권심에 감은 폴리이미드 필름 자체를 외통으로 덮어, 용기 전체의 가스 통기성이 나빠져 버린 경우 등은, 불활성 가스를 흘리면서 탄화 처리를 행해도 출가스가 용기 내부에서 체류하여 필름끼리가 융착을 일으켜 버릴 우려가 있다. 이 문제는, 용기 내부에 출가스가 빠지는 극간을 마련함으로써, 즉 외통의 내경을 크게 취함으로써 해결된다.

[0334] (b/a)가 0.9 이하이면, 용기 내에 필름으로부터의 출가스가 빠지는 극간이 확보되어, 필름끼리가 융착을 일으키기 어려워진다. 또한, 탄소질 필름의 융착 방지의 관점에서는, 보다 바람직하게는 0.3~0.7이다. 0.7 이하이면, 용기 내에 필름으로부터의 출가스가 빠지는 극간이 충분히 확보되어, 필름끼리가 융착을 일으키기 어려워진다. 0.3 이상이면, 필름이 느슨해져 외통에 잘 지지되지 않아, 필름의 물결침이 과도하게 발생하여, 크게 물결친 필름끼리가 접촉해 버리는 것에 의한 융착을 방지할 수 있다.

[0335] 외통의 형상에 관해서는 특히 제한이 있는 것은 아니지만, 외통의 내표면에 있어서 느슨해진 필름을 지지하므로, 내표면의 형상은 탄소질 필름의 표면을 결정하는 중요한 요소가 된다. 가령 외통의 내표면에 요철이 있으면 얻어지는 탄소질 필름의 표면도 요철이 생겨 버릴 우려가 있다. 탄소질 필름의 형상을 깨끗하게 하기 위해서도, 외통의 내표면은 가능한 한 원기둥형에 가까운 형태인 것이 바람직하다. 그러나, 반드시 원기둥형일 필요성은 없고 타원기둥과 같은 형태여도 상관없다. 또한, 타원형과 같이 단면이 원형이 아닌 것에 관해서는,

권심의 중심을 점 A, 점 A로부터의 수선과 외통과의 교점을 점 B로 한 경우에 점 A와 점 B간의 거리에 의해 외통의 내경에 상당하는 값을 설정할 수 있다.

[0336] 필름끼리의 용착을 방지하기 위해서는, 외통의 내경을 크게 하여 용기 내부의 공간을 취하여, 가스의 빠짐을 좋게 하는 것이 효과적이다. 이때, 외통에 통기용의 구멍을 더 마련함으로써 가스의 빠짐을 좋게 하는 것은 더욱 바람직하다. 그러나, 외통의 내표면의 형상은 탄소질 필름 표면에 전사되어 버릴 우려가 있다. 그 때문에 큰 통기 구멍을 내어 버리면 필름 표면에 큰 요철이 전사되거나, 탄소질 필름이 걸려 갈라짐을 일으켜 버릴 가능성이 있다. 통기 구멍을 낼 때에는 구멍 하나 하나의 면적을 작게 함으로써 필름으로의 요철 전사를 최소한으로 억제하여, 결립에 의한 갈라짐을 막을 수 있다. 그 면적으로서는 바람직하게는 20mm 이하, 보다 바람직하게는 10mm 이하, 더욱 바람직하게는 5mm이하이다. 구멍의 형상에 특히 제한은 없지만, 사각형보다도 원형 쪽이 결립이 적어지므로 보다 바람직하다. 용기의 경우, 필름이 직접적으로 접촉할 우려가 없는 부분, 즉, 세로 배치의 경우의 외통(320)의 상측 부분, 가로 배치의 경우의 외통(320)의 양측 부분이나, 외통(320)의 뚜껑이 되는 원판(315)의 부분에 통기 구멍을 마련하면, 필름에 영향을 주지 않으므로 좋다. 그 경우는 필름이 걸릴 우려가 없으므로 구멍의 면적에 제한은 없고, 넓으면 넓을수록 통기가 좋아지므로 바람직하다.

[0337] 권심의 형상은 원기둥 형상인 것이 본 발명에 있어서 필요하지만, 단면이 진원일 필요는 없고, 약간 타원형이나 일그러진 것, 또한 홈이 들어간 것과 같은 형태여도 좋다. 용기의 중량이 증가하면 히터에의 부하가 커지므로, 용기 전체의 중량을 줄인다는 관점에서 권심 내부를 중공 구조로 하거나, 추가로 권심에 작은 구멍을 내거나 하는 것은 효과적이다. 이들 중공 구조나 구멍을 뚫으로써 통기성이 향상되어, 필름으로부터의 출가스가 효과적으로 게 외로 배출된다는 효과도 얻을 수 있다. 직경이 작은 권심을 사용하여 탄화를 행하고, 계속해서 흑연화 처리를 행하면, 감는 성질이 있는 그라파이트 필름이 얻어진다. 이러한 성질이 붙은 그라파이트 필름은, 그 후의 압축 유연화 공정에서 주름이 들어가기 쉬워져 버린다는 문제가 있다. 이 문제는 어느 정도의 직경을 갖는 권심을 이용함으로써 해결되고, 그 후의 압축공정에 있어서도 주름이 들어가지 않고 유연화를 행하는 것이 가능해진다. 유연화 처리하는 방법으로서, 필름을 압연하는 방법이나 압축하는 방법 등을 들 수 있다. 특히 그라파이트는 찢어지기 쉽기 때문에, 두께의 불균일이 없는 긴 그라파이트를 찢지 않고 취득하기 위해서는, 압축하는 방법이 바람직하다. 특히, 압축 방법으로서, 특히 고분자 필름으로 끼워, 면상으로 압축하는 방법이 바람직하다. 압축은, 압연과 같은 전단력이 가해지지 않아, 그라파이트의 찢어짐이나 두께 불균일을 발생시키지 않고, 그라파이트를 유연화할 수 있다.

[0338] 권심의 지름의 크기로서는, 70mm 이상이 바람직하고, 80mm 이상은 보다 바람직하며, 90mm 이상은 더욱 바람직하다. 70mm보다 지름이 크면, 얻어지는 탄소질 필름에 감는 성질이 붙기 어려워진다. 지름의 크기에 상한은 없지만, 단위 용적당 처리량을 확보하기 위해서도, 권심의 직경으로서, 300mm 이하가 바람직하고, 200mm 이하가 보다 바람직하다. 이와 같은 경우는, 권심을 중공으로 도려내어 내부에 권심을 더 마련함으로써 공간을 유효하게 활용할 수 있어, 한번의 처리량을 증가시키는 것이 가능해진다.

[0339] 본 발명에 사용되는 권심의 소재로서의 조건으로서, 500℃ 이상에서의 연속 사용 환경에 견디는 것을 들 수 있다. 이 조건을 충족시키는 용기의 소재로서는 압출 성형품·형입) 성형품·냉간 등방압 가압품 등의 등방성 흑연 소재나, 알루미늄(Al2O3)·지르코니아(ZrO2)·석영(SiO2)·탄화규소(SiC)·티타니아(TiO2), 마그네시아(MgO)·질화규소(Si3N4)·질화알루미늄(AlN)·이트리아(Y2O3)·멀라이트(3Al2O3·2SiO2)·코디에라이트(2MgO·2Al2O3·5SiO2)·스테아타이트(MgO·SiO2)·포르스테라이트(2MgO·SiO2) 등의 세라믹스, 또한 흑연을 탄소 섬유로 보강한 복합재 C/C 콤포지트 등이 생각된다. 이 중에서도 가공의 용이함이나 제조 비용, 범용성이라는 관점에서 볼 때 카본이 호적하게 사용된다.

[0340] 세라믹스나 일부의 흑연 소재는, 그 후의 흑연화 과정에서 필요한 처리 온도)에서 용융이나 분해, 또는 변형을 일으켜 버릴 가능성이 있지만, 한번 1000℃ 이상에서 처리한 탄소질 필름은 그 후 다시 열처리를 행해도 새로운 물결침이나 용착을 일으키지는 않으므로, 탄소질 필름을 조제 후에 흑연화 온도에 견디는 소재로 이루어지는 다른 용기로 바뀌 옮겨 흑연화를 행하면 좋다. 흑연화 과정은 탄화 처리 후에 강온 과정을 거쳐 한번 용기를 취출한 후에 행해도 좋고, 그대로 취출하지 않고 연속으로 흑연화를 행해도 좋다.

[0341] 본 발명의 탄화 처리 방법을 효과적인 것으로 하기 위해서는, 로 내의 용기 세트 방향이 매우 중요해진다. 본 발명과 같이 용기 외측으로부터 가열을 행할 경우, 예를 들면 세로 방향으로 용기를 세트한 경우, 당연한 일이지만 외통은 느슨하게 풀린 원료 필름을 지지할 수는 없으므로, 물결친 탄소질 필름만이 얻어지게 된다. 또한, 세로 방향으로 용기를 둔 경우, 히터로부터의 열은 용기의 하부로부터 전도해 가므로 필름 하단부와 상단부에서 온도 불균일이 발생하여, 주름이나 갈라짐이 일어나기 쉬워져 버린다.

- [0342] 또한, 필름 하부로부터의 출가스가 빠지기 어려워지기 때문에, 가로 방향으로 둔 경우에 비해 용착이 일어나기 쉬워져 버린다. 한편, 가로 방향으로 둔 경우는 세로 배치에 비해 필름 내에서 온도차가 발생하기 어려워, 주름·갈라짐은 일어나기 어렵다. 또한, 세로 방향으로 필름을 세트한 경우는 필름의 수축시에 필름 하부가 용기와 마찰을 일으켜 갈라져 버릴 우려가 있다. 가로 배치로 용기를 둔 경우도 필름의 양단부는 가능한 한 용기에 접촉시키지 않는 것이, 필름에 갈라짐을 일으키지 않고, 출가스의 빠짐을 용이하게 하여 용착을 방지하기 위한 포인트가 된다. 이상으로부터, 세로 배치보다도 가로 배치로 하는 것이 바람직하다. 여기에서 가로 배치란 권심이 거의 수평으로 놓여져 있는 상태를, 세로 배치란 권심이 거의 수직으로 놓여져 있는 상태를 말한다.
- [0343] 또한, 용기를 평평한 면 위에 설치할 경우, 외통의 외측의 형상은 원통보다도 직방체쪽이 안정성이 높고, 또한 열적 접촉이 좋다는 이점이 있다. 그러나 직방체 형상의 경우는, 원통 형상과 비교하여 용기의 중량이 커지기 때문에 히터로의 부하가 커져 버릴 우려가 있다. 작업성 및 용기 중량의 경감이라는 관점에서 생각하면 외통은 원통 형상인 것이 바람직하다.
- [0344] 권심에 감은 폴리이미드 필름을 그대로 전기로에 넣어 탄화 처리하면, 상술한 바와 같이 권심으로부터 넓어져 단부가 크게 물결진 탄소질 필름이 얻어진다. 히터에 통전하여 가열하는 방식의 로에서는 넓어진 필름이 히터에 접촉하여 쇼트할 우려가 있으므로, 접촉 방지를 위해 권심을 외통에 넣어 탄화를 행하는 것은 바람직하다.
- [0345] 전술한 것과 같이, 상기에서는 그라파이트 섬유 제조방법에 대해 구체적으로 설명하였으나 이러한 방법을 강유전체층 제조방법에 적용할 수 있다.
- [0346] 즉, PVDF의 상결정을 β 상으로 결정하기 위해서는 PVDF를 β 상으로 상전이가 일어나는 예컨대 60~70℃의 온도, 바람직하게는 대략 65℃의 온도, 또는 PVDF가 β 상을 나타내는 온도에서 PVDF를 급속 냉각시키는 방법으로 PVDF를 β 상으로 결정하게 되는데, 이러한 방법을 전술한 그라파이트 섬유 제조방법에 적용하여 손쉽게 강유전체층을 제조할 수 있게 된다. 다만, 이러한 온도의 내용은 예시적인 것일 뿐 본 발명의 내용이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0347] 제 4 실시례
- [0348] 본 발명이 제안하는 제 4 실시례는 금속섬유 제조방법을 이용한 강유전체층의 제조방법에 관한 것이다.
- [0349] 도 12는 본 발명의 제 4 실시례에 따른 스퍼기어를 이용한 요철형상이 형성된 금속섬유 제조방법을 나타내는 도면이다.
- [0350] 본 발명의 일 구현에 의하여, 금속섬유의 길이방향으로, 일정한 간격, 구체적으로는 0.3mm 내지 50mm 간격으로 요철형상이 형성된 금속섬유가 제공된다. 금속섬유 사이의 균일한 마찰력 및 금속섬유를 포함하는 안 및 직물에서의 우수하고 높은 기공성을 나타내도록 금속섬유에 대한 요철형상은 금속섬유의 길이방향을 따라 일정한 간격으로 형성되는 것이 좋다. 즉, 금속섬유의 길이방향을 따라, 0.3mm 내지 50mm 간격으로 요철형상이 반복될 수 있다.
- [0351] 금속섬유에 요철형상은 구체적으로는 0.3mm 내지 50mm 간격, 바람직하게는 0.3mm 내지 30mm 간격, 보다 바람직하게는 0.5mm 내지 18mm 간격으로 형성될 수 있다.
- [0352] 요철형상이 0.3mm 미만의 간격으로 형성되면 많은 요철형상으로 인한 금속섬유 사이의 증대된 마찰력으로 인하여, 안정적인 연신이 불가능하므로 바람직하지 않다. 50mm 간격을 초과하는 간격으로 요철형상이 형성되면 금속섬유 사이의 마찰력 및 얽힘성이 충분하지 않으므로 금속섬유 안에서 금속섬유가 빠질 수 있다.
- [0353] 요철형상은 이로써 한정하는 것은 아니지만, 금속섬유 다발을 기어에 통과시켜서 형성할 수 있다. 기어의 종류가 특히 한정되는 것은 아니며, 어떠한 종류의 금속섬유에 요철형상을 형성할 수 있다. 기어에 통과시켜 금속섬유 길이방향으로 요철형상을 형성하고자 하는 금속섬유 다발은 어떠한 수의 금속섬유로 이루어질 수 있으며, 기어에 통과시켜 요철형상을 형성하는 금속섬유 다발에서 금속섬유의 수를 특히 한정하는 것은 아니다.
- [0354] 기어에 금속섬유 다발을 통과시켜 금속섬유에 요철형상을 형성하는 방법 및 이에 따라 요철형상이 형성된 금속섬유 다발을 나타내었다.
- [0355] 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 금속섬유 다발을 스퍼 기어(spur gear)에 통과시켜 헬리컬 기어(helical gear)에 통과시켜 금속섬유에 요철형상을 형성할 수 있다. 금속섬유 다발(12)을 스퍼 기어(spur gear)(11)에 통과시키는 경우에는, 요철형상이 형성된 금속섬유 다발이 얻어진다. 즉, 금속섬유의 측면면 요철

형상은 금속섬유 길이방향에 대하여 수직으로 형성된다. 금속섬유 다발(32)을 헬리컬 기어(31)에 통과시키는 경우에는, 요철형상이 형성된 금속섬유 다발이 얻어진다.

- [0356] 상기 본 발명에 의한 요철형상이 형성된 금속섬유에서 요철형상은 금속섬유가 통과되는 기어의 톱니 모양에 따라 달라질 수 있으며, 요철형상의 특정한 모양을 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, V자형, U자형, 형등 어떠한 모양일 수 있다.
- [0357] 상기 요철형상은 이 기술분야에 일반적으로 알려져 있는 어떠한 금속섬유 및/또는 어떠한 방법으로 제조된 금속섬유에 형성될 수 있다. 일 구현에서, 상기 금속섬유로는 철-크롬-알루미늄계 합금인 어떠한 종류의 Fecralloy 합금으로된 금속섬유가 사용될 수 있다. 상기 Fecralloy 합금은 일반적으로 알려져 있는 것으로, 예를들어, 일반적으로 크롬(Cr) 18-27중량%, 알루미늄(Al) 3-7중량%, 바람직하게는 5-7중량% 및 잔부 철(Fe)을 포함한다.
- [0358] 또한, 바람직하게는 상기 Fecralloy 합금조성에 지르코늄(Zr), 이트륨(Y)등을 0.05-0.5중량%, 바람직하게는 0.1-0.3중량%로 추가로 포함하는 개량된 Fecralloy가 사용될 수 있다. 다른 구현에서, 상기 금속섬유로는 스테인레스 스틸(stainless steel) 금속섬유, 구체적으로는 스테인레스 스틸 316L 금속섬유가 사용될 수 있다.
- [0359] 또한, 이로써 제한하는 것은 아니지만, 예를들어, 절삭법, 인발법 및 용융추출법등으로 제조된 금속섬유에 요철형상이 부여될 수 있다.
- [0360] 상기 절삭법 또는 인발법의 기계적 가공법으로 형성된 금속섬유의 표면은 돌기가 없이 매끄럽다. 따라서, 이러한 매끄러운 표면을 갖는 금속섬유는 금속섬유 사이의 마찰력이 없으므로 종래에는 얇으로 제조하기 어려웠다.
- [0361] 또한, 종래 용융추출법으로 제조된 금속섬유의 표면에는 마이크론 수준의 높이, 구체적으로는 다수의 돌기가 형성되어 있지만, 금속섬유 사이의 마찰력이 불충분하여 금속섬유 안에서 금속섬유가 빠져나가는 문제가 있었다.
- [0362] 한편, 종래 용융추출법으로 제조된 금속섬유를 사용하여 금속섬유 얇을 제조하는 경우에, 금속섬유 사이의 마찰력이 불충분하여 1가닥의 얇이 50 내지 100개의 비교적 많은 수의 금속섬유로 제조하여야 하며, 이러한 경우에도 금속섬유 안에서 금속섬유가 빠져서 금속섬유 얇의 형상이 유지되지 않는 문제가 있었다.
- [0363] 그러나, 본 발명에서와 같이, 상기 금속섬유에 요철형상을 형성하므로써 절삭법 또는 인발법등의 기계적 가공법으로 제조된 금속섬유 뿐만 아니라 용융추출법으로 제조된 금속섬유 사이에 충분한 마찰력 및 얽힘성이 부여되므로 용이하게 금속섬유 얇으로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 금속섬유 얇으로부터 금속섬유의 빠짐현상이 일어나지 않게 되고, 1가닥의 얇을 형성하기 위해 사용되는 금속섬유의 수가 제한되지 않는다. 구체적으로, 어떠한 수의 금속섬유, 보다 구체적으로는 약 10 내지 250 가닥 혹은 이 보다 많은 수의 금속섬유를 포함하는 얇으로 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 금속섬유 얇으로의 제조시, 별도의 바인더 및/또는 중합체를 사용하지 않고 얇으로 제조할 수 있다.
- [0364] 나아가, 본 발명에 의한 요철형상이 형성된 금속섬유로 제조된 금속섬유 얇은 요철형상으로 인한 우수하고 높은 기공성이 확보될 뿐만 아니라, 금속섬유 얇 및 직물에는 다수의 매우 미세하고 균일한 기공이 형성된다.
- [0365] 또한, 종래의 금속섬유 얇은 금속섬유의 취약한 마찰력, 얽힘성 및 가공성(구체적으로는 금속섬유 얇으로의 가공성)으로 인하여, 금속섬유 얇으로 제조시 사용될 수 있는 금속섬유의 직경 및 길이가 제한되었다.
- [0366] 구체적으로, 종래 금속섬유 얇은 직경이 10 μ m - 100 μ m 범위, 바람직하게는 30 μ m - 100 μ m 범위 그리고 길이가 10cm - 100cm인 금속섬유로 제조되어 왔다. 그러나, 본 발명에 의한 요철형상이 형성된 금속섬유는 금속섬유간의 마찰력, 얽힘성 및 가공성 증대로 인하여 금속섬유 얇의 형성에 사용될 수 있는 금속섬유의 직경 및 길이가 특별히 제한되지 않는다. 즉, 직경이 10 μ m-100 μ m인 금속섬유 뿐만 아니라, 직경이 10 μ m 미만인 금속섬유 및 직경이 100 μ m를 초과하는 금속섬유를 사용하여 금속섬유 얇을 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 길이가 10cm-100cm인 금속섬유 뿐만 아니라, 길이가 10cm미만인 금속섬유 및 길이가 100cm를 초과하는 금속섬유를 사용하여도 금속섬유 얇을 용이하게 제조할 수 있다.
- [0367] 다만, 금속섬유 얇 및 금속섬유 얇으로 제조된 직물의 우수한 다수의 미세하고 균일한 기공 형성 측면에서, 동일한 등가직경의 안에서, 적은수의 굵은 금속섬유를 포함하는 얇 보다는 다수의 가는 금속섬유를 포함하는 얇이 바람직하다. 구체적으로 예를들면, 직물로 제조시 다수의 미세하고 균일한 기공 형성면에서, 직경 30 μ m인 섬유 100가닥으로 된 얇 (얇 직경 약 0.1mm) 보다는 직경 20 μ m인 섬유 200가닥으로 된 얇(얇 직경 약 0.1mm으로 제조된 직물이 바람직하다.
- [0368] 나아가, 본 발명에 의한 요철형상이 형성된 금속섬유는 요철형상으로 인하여 우수한 탄성을 가지며, 이러한 탄

성으로 인하여 금속섬유 얇 및 이를 이용한 금속직물로의 가공이 용이할 뿐만 아니라, 다양한 형태로 자유자재로 제조할 수 있고 제조된 금속섬유 얇 및 이를 이용한 금속직물은 부드러운 질감을 갖는다.

- [0369] 상기 본 발명에 의한 요철형상이 형성된 금속섬유를 연신하고 꼬아서 금속섬유 얇으로 제조할 수 있다. 한편, 종래 금속섬유 얇은 금속섬유간의 마찰력 및 얽힘성이 불충분하여 가연사(false twist yarn)로 제조할 수 없고 연사(twisting yarn)로만 제조될 수 있었다. 그러나, 본 발명에 의한 요철형상이 형성된 금속섬유를 사용하는 경우에는, 금속섬유간의 증대된 마찰력 및 얽힘성으로 인하여, 연사뿐만 아니라 가연사로 제조할 수 있다. 본 발명에 의한 금속섬유로 제조된 연사 및 가연사에서 금속섬유의 빠짐이 방지되어 얇의 형태가 안정적으로 유지된다.
- [0370] 본 발명에 의한 금속섬유는 금속섬유간의 마찰력이 개선되어 우수한 얽힘성을 가지므로, 얇의 제조시, 꼬임율이 특히 제한되지 않는다. 한편, 이 기술분야에 일반적으로 알려져 있는 바와 같이, 가연사는 금속섬유를 연신하고 꼬아서 금속섬유 얇으로 제조한 다음에 꼬임을 풀어서 제조한다.
- [0371] 상기한 바와 같이, 본 발명에 의한 금속섬유 얇의 제조시 금속섬유 얇의 꼬임율은 특히 제한되지 않으며, 금속섬유 얇으로부터 제조되는 금속섬유 직물의 용도에 따라, 용도에 맞는 기공성 및 기공분포를 갖도록 꼬임이 부여될 수 있다.
- [0372] 일 예로서, 금속섬유 얇을 사용하여 버너소재로 사용되는 금속섬유 직물을 제조하고자 하는 경우에, 본 발명에 의한 금속섬유를 포함하는 금속섬유 얇은 금속섬유 사이의 기공에서의 가스연료의 분출, 차압 및 연소효율 등을 고려하여, 연사 혹은 가연사로 제조될 수 있으며, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 얇으로 제조시에, 예를 들어, 3-5 turns/m로 꼬아서 제조할 수 있다.
- [0373] 다른 예로서, 금속섬유 얇을 사용하여 필터소재로 사용되는 금속섬유 직물을 제조하고자 하는 경우에, 본 발명에 의한 금속섬유를 포함하는 금속섬유얇은 금속섬유 직물의 분진 및/또는 이물질 여과성능 및 기공에 분진 및/또는 이물질이 축적됨에 따른 차압상승을 고려하여, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 연사 혹은 가연사로 제조할 수 있다. 또한, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 얇으로 제조시에, 예를 들어, 예를 들어, 1-15 turns/m, 바람직하게는 10-15 turns/m로 꼬아서 제조할 수 있다.
- [0374] 금속섬유 얇 및/또는 직물의 기공이 작아질수록 미세분진 및/또는 이물질의 여과성능 및 연소효율은 향상되지만, 분진 및/또는 이물질이 축적됨에 따라 차압 및 차압 상승률이 증가하므로, 이를 고려하여 우수한 여과성능 및 연소효율이 확보될 뿐만 아니라 차압 상승률이 최소화되도록, 금속직물의 사용용도, 구체적으로는 버너소재 및/또는 필터소재로의 금속직물의 사용용도에 따라, 상기한 바와 같은 범위의 꼬임율을 부여하여 연사 혹은 가연사로 제조될 수 있다.
- [0375] 상기 본 발명에 의한 금속섬유 얇은 1g당 길이가 0.45m-10.0m (0.45Nm-10.0Nm) 인 것이 바람직하다. 얇 1g당 길이가 0.45m미만이면 얇의 굵기가 굵어져 다공성 면에서 바람직하지 않으며, 10.0m를 초과하면 얇이 만들어지지 않는다는 점에서 바람직하지 않다.
- [0376] 금속섬유 얇은 요철형상이 형성된 금속섬유를 연속적으로 미세하게 잡아 당겨 연신하고 꼬임을 주어서 제조할 수 있다. 한편, 가연사는 금속섬유를 연신하고 꼬임을 준 다음에 꼬임을 풀어서 제조한다.
- [0377] 상기 요철형상이 형성된 금속섬유(82)로 제조된 금속섬유 얇(81)은 금속섬유의 요철형상으로 인하여 서로 잘 얽히고 증대된 금속섬유간의 마찰력으로 인하여 얇에서 섬유가 빠지지 않아 얇의 형태가 안정적으로 유지될 뿐만 아니라 얇을 구성하는 금속섬유의 요철형상으로 인하여 얇을 구성하는 금속섬유 사이에 다수의 미세하고 균일한 기공이 형성되어 우수하고 높은 기공성을 나타낸다. 또한, 본 발명에 의한 요철형상이 형성된 금속섬유는 탄성으로 인하여 후속적으로 가공하기 용이할 뿐만 아니라 부드러운 질감을 갖는다.
- [0378] 한편, 상기한 본 발명의 금속섬유 얇은 이 기술분야에 알려져 있는 일반적인 방법으로 제직하여 직물로 제조할 수 있다.
- [0379] 구체적인 일예로서, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 본 발명에 의한 직물은 금속섬유 얇을 경사(B) 및 위사(B')로 사용하여 실질적으로 경사와 위사가 서로 수직하게 직조하여 제조할 수 있다. 상기 금속섬유 직물은 직물 1 inch당 각각 경사 및 위사로서 금속섬유 얇을 5 내지 30가닥(5 내지 30가닥/inch) 포함할 수 있다. 상기 금속직물에서 금속섬유 얇의 수가 5가닥/inch 미만이면, 얇 직경이 가늘 경우 직물의 기공이 너무 큰 점에서 바람직하지 않고, 30가닥/inch를 초과하면, 얇의 직경이 굵을 경우 기공을 너무 막는 점에서 바람직하지 않다.
- [0380] 직조시, 위사와 경사가 실질적으로 수직으로 배치되고, 평행한 두 경사와 평행한 두 위사를 번으로 하는 엮공

(A, A')이 직물은 양면에 형성된다. 엮공은 직물의 하부 및 상부에서 다소 오목하게 들어간 부분을 말한다. 상기 엮공은 가로:세로의 길이비가 10:1이하, 바람직하게는 1:1-10:1로 형성된다. 엮공의 세로 길이에 대하여 가로 길이의 비가 10을 초과하면 3 내지 4 가닥의 하부 안을 거쳐서 엮공을 형성하여야 하므로 직물의 구조가 느슨해지는 문제가 있다. 한편, 다공성이 문제되지 않는 한, 10:1 이하의 어떠한 가로:세로 길이비의 엮공을 갖는 직물로 제조할 수 있다.

[0381] 상기한 바와 같이, 본 발명에 의한 요철형상이 형성된 금속섬유를 사용하여 금속섬유 안을 제조하므로써 금속섬유 안의 제조에 사용되는 금속섬유의 굵기 및/또는 길이가 제한되지 않으므로, 종래의 금속섬유 안의 제조에 사용되는 금속섬유보다 가는 금속섬유를 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 보다 적은 수의 금속섬유를 사용하여도 형태적으로 안정한 금속섬유 안을 제조할 수 있다. 이와 같이, 적은 수의 금속섬유 및/또는 가는 금속섬유를 사용하여 제조된 금속섬유 안을 이용하여 종래에 비하여 밀도가 낮은 저밀도 금속섬유 직물로 제조될 수 있다.

[0382] 저밀도 금속섬유 직물은, 특히, 버너소재로 사용되는 경우에, 초저부하 연소가 가능한 장점을 갖는다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 상기 직물의 밀도는 $4.0\text{kg}/\text{m}^2$ 이하, 구체적으로는 $0.1\text{--}4.0\text{kg}/\text{m}^2$ 일 수 있다.

[0383] 직물을 버너소재 또는 필터소재로 사용하는 경우에, 직물의 밀도가 작을수록 차압 감소측면에서 바람직하므로 직물 밀도의 하한값을 특히 제한하는 것은 아니지만, 직물의 밀도가 $0.1\text{kg}/\text{m}^2$ 미만이면 직물을 이루는 금속섬유 안 사이의 간격이 너무 넓어서 원활한 연소 혹은 분진 여과성능이 불충분할 수 있으므로, 직물의 밀도가 $0.1\text{kg}/\text{m}^2$ 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 직물의 밀도가 $4.0\text{kg}/\text{m}^2$ 을 초과하면 금속섬유 안 사이의 간격이 너무 좁아져 기공성이 저하되고 차압이 높아지므로 연료가스의 분출 및 여과성능 면에서 바람직하지 않다. 밀도 $0.1\text{--}4.0\text{kg}/\text{m}^2$ 로 제조되는 직물은 $0.3\text{--}2.5\text{mm}$ 의 두께를 갖게 된다. 직물의 기공율은 75-95%이다.

[0384] 상기 본 발명에 의한 직물은 필터소재 및/또는 버너소재, 구체적으로는 표면연소 버너용 멤브레인, 수처리용 프리-필터(Pre-Filter), 매연저감장치용 필터 등으로 사용될 수 있다.

[0385] 한편, 종래 금속섬유 직물을 버너소재 또는 필터소재로 사용하는 경우에, 금속섬유 직물의 양면에 금속메쉬를 대고 금속메쉬가 대어진 금속섬유 직물의 형태를 가공, 예를들어, 주름잡힌 형태로 가공하여 사용하여 왔다. 그러나, 금속섬유 직물의 양면에 대어지는 금속메쉬는 직물의 형태를 가공하는 경우에, 쉽게 파손되는 등의 문제가 있었다.

[0386] 따라서, 상기 본 발명에 의한 금속섬유 직물 제조시, 경사 및/또는 위사로 사용되는 금속섬유 안 대신 금속선(metal wire)을 사용하여 금속섬유 안과 금속선을 함께 제직하여 금속선을 포함하는 금속섬유 직물로 제조할 수 있다. 금속선은 경사 및/또는 위사에 사용될 수 있다. 즉, 본 발명의 일 견지에 의한 직물은 금속선이 다수의 경사 및 위사중 최소 하나의 경사, 최소 하나의 위사 또는 최소 하나의 경사 및 최소 하나의 위사 모두로 사용되며, 상기 금속섬유 안 및 금속선(metal wire)을 사용하여 직조된 것일 수 있다. 금속섬유 직물 제조시, 사용될 수 있는 금속선의 수는 특히 제한되지 않으며, 버너소재 또는 필터소재로 사용하는 경우에 요구되는 물성, 예를들어, 연소성능, 여과성능 및 강도 등을 고려하여 경사 및/또는 위사의 어떠한 위치에서도, 어떠한 간격으로도 및/또는 어떠한 수로도 사용될 수 있다. 상기 금속선은 금속섬유 안과 동일한 종류의 금속으로된 것이 사용된다.

[0387] 또한, 상기 금속선으로는 직경이 0.07mm 내지 3mm 인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 금속선의 직경이 0.07mm 미만이면 직경이 가늘어서 인장력이 약하고, 따라서 금속섬유와 큰 차이가 없어 바람직하지 않으며, 3mm 을 초과하면 금속선의 직경이 굵어 버너용 소재로 사용하는 경우에, 고온에서 열변형이 발생한다는 점에서 바람직하지 않다. 상기 금속선을 포함하는 금속섬유 직물은, 직물 자체에 금속선이 포함되어 있으므로, 버너소재 또는 필터소재로 사용시, 종래 필요로 하던 별도의 금속메쉬를 필요로 하지 않는다. 따라서, 버너소재 또는 필터소재로의 형태가공시, 금속메쉬의 파손 문제로 인한 소재의 파손염려가 없으므로, 소재로의 성형성이 개선된다. 또한, 금속섬유 직물내의 금속선으로 인하여 강도가 개선되며 금속선으로 인한 금속직물에서의 조밀한 기공으로 인하여 버너소재로의 연소효율 및 필터소재의 여과효율이 더욱 개선된다.

[0388] 한편, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 금속섬유 안 대신 금속선이 경사(C)로 사용된 직물을 그리고 금속섬유 안 대신 금속선이 위사(C')로 사용된 직물을 나타내었다.

[0389] 본 발명에 의한 요철형상이 형성된 금속섬유를 포함하는 안으로 제조된 금속섬유 직물은 다수의 균일하고 고른 미세기공을 포함하므로 미세한 분진 및/또는 이물질을 여과하는 필터소재로 적합하다. 뿐만 아니라, 상기 미세기공을 통해 연료가스가 미세하고 고르게 분출되므로, 소량의 연료가 공급되더라도 금속섬유 사이사이에서 가스의 유속이 증가되어 안정적으로 연소되므로 버너소재로 사용하기에 또한 적합하다. 나아가, 상기 요철형상이 형

성된 금속섬유 사이의 미세한 기공은 미세한 염공으로 작용하여 고부하-저부하 전영역에 걸쳐 폭넓은 연소특성을 나타낼 뿐만 아니라, 균일한 화염분포 및 화염 분할효과에 의해 더욱 개선된 가열효과를 나타낸다. 또한, 개선된 차압성능(차압감소)을 나타낸다.

[0390] 전술한 것과 같이, 상기에서는 금속섬유 제조방법에 대해 구체적으로 설명하였으나 이러한 방법을 강유전체층 제조방법에 적용할 수 있다.

[0391] 즉, PVDF의 상결정을 β 상으로 결정하기 위해서는 PVDF를 β 상으로 상전이가 일어나는 예컨대 60~70℃의 온도, 바람직하게는 대략 65℃의 온도, 또는 PVDF가 β 상을 나타내는 온도에서 PVDF를 급속 냉각시키는 방법으로 PVDF를 β 상으로 결정하게 되는데, 이러한 방법을 전술한 금속섬유 제조방법에 적용하여 손쉽게 강유전체층을 제조할 수 있게 된다. 다만, 이러한 온도의 내용은 예시적인 것일 뿐 본 발명의 내용이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0392] 추가내용

[0393] 강유전체층을 제조하는데 이용되는 탄소섬유 제작방법에는 압연, 압출, 인발 등이 이용될 수 있다.

[0394] 먼저, 압연은 금속의 소성(塑性)을 이용하여 고온이나 상온의 금속재료를 회전하는 두 롤 사이를 통과시켜 판(板) · 봉(棒) · 관(管) · 형재(形材)등으로 가공하는 방법으로, 주조(鑄造)나 단조(鍛造)에 비해 신속하며 생산비가 싼 것이 특징이다

[0395] 다음으로, 압출은 영국의 J.브라마가 1797년에 납을 녹여 펌프로 밀어내어 연관(鉛管)을 만든 것이 그 시초라고 한다. 그 후 영국의 Th.버는 1820년에 압출가공법을 사용해서 실제로 연관을 제조하였다. 일반적으로 소재(素材)를 용기(容器)에 넣고 다이의 구멍으로부터 밀어내어 단면적이 소재보다도 작고 일정한 긴 제품을 만드는 것이다.

[0396] 이 가공법을 크게 나누면 정압출법(正押出法)과 역압출법으로 분류된다. 전자는 압출되는 금속의 방향이 외부로부터 압력을 가하는 방향과 같은 경우이고, 후자는 이 방향이 반대가 되는 것이다.

[0397] 제품 단면의 모양은 다이의 구멍 모양과 같으므로 다이의 구멍 모양을 적당히 바꿈으로써, 환봉(丸棒) · 각봉(角棒) · 형재(形材) · 관, 기타 임의의 것을 만들 수 있다. 그러나 금속재료를 구멍으로부터 밀어내려면 매우 큰 힘이 소요되며, 따라서 기계설비가 대규모로 될 뿐 아니라 고온 · 고압에 견디는 공구를 사용해야 하는 결점이 있다.

[0398] 고온하에서 하는 것을 열간(熱間)압출가공이라 하고, 실온(室溫)에서 하는 것을 냉간(冷間)압출가공이라고 한다. 제2차 세계대전중 독일에서는 경금속(硬金屬)의 냉간압출가공기술이 급속히 발달하여, 특수강을 냉간압출하여 치수 정밀도가 높은 제품을 능률적으로 양산하여 군수물자 생산용으로 이용하였다.

[0399] 마지막으로, 인발은 봉재나 관재를 이것보다 단면적이 작은 치수의 다이스에 통과시켜 인발하여 다이스 구경과 같은 형상의 단면제품을 얻는 가공법을 말한다. 직경이 가는 선의 인발은 특히 신선(伸線)가공이라 불리고 있다. 일반적으로는 냉간 인발이 많다. 탄소강, 합금강, 비철 금속의 대부분에 적용된다. 봉재나 관재를 미리 니켈도금이나 동도금을 해 놓은 후 인발 가공을 하는 경우도 있다. 일반 가공시의 윤활성 향상과 재료의 산화방지 효과가 있다.

[0400] 전술한 압연, 압출, 인발의 방법은 강유전체층을 제조하는데 다양하게 이용될 수 있고, 어느 하나의 방법으로 봉 발명의 제조방법이 제한되는 것은 아니다.

[0401] 아조벤젠을 이용하는 방법

[0402] 한편, 강유전물질인 PVDF는 상당히 저렴하고, 화학적으로 불활성이며, 높은 온도에서 견딜 수 있으나, 4개(α , β , γ , δ)의 서로 다른 결정상 중 트랜스형의 β 상만이 가장 좋은 강유전성을 나타낸다.

[0403] 일반적으로, PVDF는 상온에서 만들어지고, 이 물질은 비극성상 속에서 결정화되기 때문에 상당히 거칠고 강유전성질을 갖지 못한다. 따라서 트리플루오르에틸렌(trifluoroethylene)을 가진 PVDF 공중합체 (PVDF-TrFE))를 이용하는데, 이 물질은 만들기 어렵고, 매우 비용이 많이 들며, 80℃ 이상의 온도에서 강유전성을 잃어버려 메모리 소자로서의 기능을 하지 못한다.

[0404] 한편, 아조벤젠은 2개의 벤젠고리가 -N=N- 결합으로 연결된 분자이다. 질소의 비공유 전자쌍 때문에 아조벤젠은

시스형과 트랜스형의 두 가지 기하이성질체(geometric isomer)가 존재한다. 열역학적으로 상온에서는 트랜스형 아조벤젠이 상대적으로 더 안정하기 때문에 트랜스형 아조벤젠이 일반적인 상태에서 우세하게 존재한다. 하지만 트랜스형 아조벤젠에 자외선 영역의 빛을 조사하면 시스형 아조벤젠으로 이성질화가 일어난다. 이는 전이상태에서 시스형 아조벤젠이 더 안정하기 때문이다. 이러한 이성질화 반응은 빛에 의해 가역적으로 일어나는 특징을 가지고 있다.

- [0405] 따라서, 본 발명에서는 강유전성을 나타내는 트랜스형의 β 상 PVDF 필름을 형성하기 위해서 기하이성질체를 갖는 아조벤젠을 이용한다. 즉, 일반적인 방법으로는 구현하기 어려운 강유전성 PVDF 필름을 아조벤젠을 이용함으로써 손쉽게 강유전체 필름을 제조하는 방법을 제안하고자 한다.
- [0406] 즉, 아조벤젠과 폴리머를 형성하는 PVDF를 제조하며, 상온에서 트랜스형 구조를 가지는 아조벤젠을 이용하여 PVDF가 트랜스형 구조가 되도록 하는 것이다.
- [0407] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 일 실시예에 대해서 설명한다. 또한, 이하에 설명하는 일 실시예는 특허청구범위에 기재된 본 발명의 내용을 부당하게 한정하지 않으며, 본 실시 형태에서 설명되는 구성 전체가 본 발명의 해결 수단으로서 필수적이라고는 할 수 없다.
- [0408] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- [0409] PVDF-아조벤젠 폴리머 용액을 제조한다(S110).
- [0410] PVDF-아조벤젠 폴리머 용액(100)을 제조하기 위해서 (i) PVDF 용액(110)과 아조벤젠 용액(120)을 혼합하는 방법, (ii) PVDF 용액(110)에 아조벤젠을 분산시키는 방법 및 (iii) 아조벤젠 용액(120)에 PVDF를 분산시키는 방법 중 어떠한 방법이든 사용할 수 있다.
- [0411] 도 14a 내지 도 14c는 본 발명의 일 실시예에 따라 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액(100)을 제조하는 것을 나타낸 그림이다.
- [0412] 먼저, 도 14a는 (i) PVDF 용액(110)과 아조벤젠 용액(120)을 혼합하는 것으로서, PVDF를 용매에 용해시킨 용액과 아조벤젠을 용매에 용해시킨 용액을 따로 제조하여 두 용액을 혼합하는 것이다.
- [0413] 다음으로, 도 14b는 (ii) PVDF 용액(110)에 아조벤젠을 분산시키는 것으로서, 아조벤젠을 용매에 용해시킨 용액에 PVDF 파우더 또는 펠릿 등을 분산시키는 것이다.
- [0414] 그리고 도 14c는 (iii) 아조벤젠 용액(120)에 PVDF를 분산시키는 것으로서, PVDF를 용매에 용해시킨 용액에 아조벤젠 파우더 또는 펠릿 등을 분산시키는 것이다.
- [0415] PVDF 용액(110)을 만들기 위한 용매로는 MIBK (methyl isobutyl ketone), MEK (methyl ethyl ketone), NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone), DMF (dimethylformamide) 및 DME(dimethyl ether) 등을 사용할 수 있다.
- [0416] 또한, 아조벤젠 용액(120)을 만들기 위한 용매로는 헥산(n-hexane), 사이클로헥산(cyclohexane), 디옥산(1,4-dioxane), 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 에틸에테르(ethyl ether), 에틸아세테이트, THF(Tetrahydrofuran), 부틸 알콜(butyl alcohol), IPA(isopropyl antipyrine), 아세톤(acetone) 및 아세토니트릴(acetonitrile) 등을 사용할 수 있다.
- [0417] 그런데 논문(아조벤젠 유도체의 이성질화 반응속도에 관한 연구, 대한화학회지, 1994)에 따르면 밀고-당기는 아조벤젠(pull-push azobenzene)은 시스형에서 트랜스형으로의 이성질화 반응이 극성 용매에서 더욱 빠르게 일어난다.
- [0418] PVDF-아조벤젠은 pull-push 아조벤젠에 해당하므로 아조벤젠 용매를 사용할 때에는 극성용매를 사용하는 것이 바람직하고, 극성 용매로는 에틸아세테이트, THF(Tetrahydrofuran), 부틸 알콜(butyl alcohol), IPA(isopropyl antipyrine), 아세톤(acetone) 및 아세토니트릴(acetonitrile) 등이 있다.
- [0419] 이러한 극성 용매를 사용한다면 시스형으로 이루어진 아조벤젠은 더욱 빠르게 트랜스형으로 이성질화 할 것이다. 결과적으로, 아조벤젠이 트랜스형으로 형성되면 아조벤젠과 결합한 PVDF 또한 트랜스형으로 형성될 것이므로, 극성 용매를 사용하는 것이 트랜스형 아조벤젠을 제조하는 데 유리하다.
- [0420] 한편, PVDF-아조벤젠 용액(120)에 탄소나노튜브(CNT)를 첨가할 수 있다. 일반적으로 전기 전도도 등의 전기적 특성이 우수한 것으로 알려진 탄소나노튜브(CNT)는 PVDF 필름에 첨가제로 첨가되는 경우, 압전특성을 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한, 탄소나노튜브 뿐만 아니라 메탈 파티클(Metal Particle)을 첨가하는 경우에

도 압전 특성을 향상시킬 수 있다.

- [0421] 따라서 PVDF-아조벤젠 용액(120)에 탄소나노튜브(CNT) 또는 메탈 파티클을 첨가하면 압전특성이 향상된 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름(300)을 얻을 수 있다.
- [0422] 한편, 탄소나노튜브는 PVDF-아조벤젠 용액(120)에 대하여 0.01 내지 0.1 중량%의 비율로 분산되는 것이 바람직하다. 탄소나노튜브가 PVDF-아조벤젠 용액(120)에 대하여 0.01 중량% 미만의 비율로 분산되는 경우에는 탄소나노튜브의 첨가로 인한 압전특성 향상효과가 미흡한 문제가 있고, 탄소나노튜브가 용액에 대하여 0.1 중량%를 초과하는 비율로 첨가되는 경우에는 상부전극과 하부전극간에 CNT를 통한 도통(THROUGH-HOLE)으로 인하여 압전 특성을 얻기 어려운 문제가 있다.
- [0423] 또한, 탄소나노튜브가 분산되는 양, 즉 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름(300)으로 첨가되는 탄소나노튜브의 양에 따라 제조된 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름(300)의 투명도(투과도)를 조절할 수 있다. 예를 들어, 0.01 중량%의 탄소나노튜브가 첨가되는 경우에는 PVDF 필름의 투명도가 높은 반면, 0.1 중량%의 탄소나노튜브가 첨가되는 경우에는 PVDF 필름의 투과도가 낮아질 수 있다. 따라서, PVDF-아조벤젠 폴리머 필름(300)의 용도에 따라 전기적 특성 및 투명도를 감안하여 탄소나노튜브의 첨가량을 적절히 조절할 수 있다.
- [0424] 이러한 탄소나노튜브를 분산시킬 때에는 초음파처리를 통해 용액에 균질하게 분산시킬 수 있다. 다만, 분산 방법은 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0425] 다음으로, PVDF-아조벤젠 폴리머 용액(100)에 가시광선을 조사한다(S120).
- [0426] 도 16는 본 발명의 일 실시예에 따라 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액에 가시광선을 조사하는 것을 나타낸 그림으로서, 도 16와 같이 용액에 가시광선을 조사할 수 있다.
- [0427] 전술한 바와 같이 아조벤젠은 빛에 따라 반응하는 감광성을 가진다.
- [0428] 즉, 상온에서 도 10a와 같은 트랜스형 아조벤젠이 우세하게 존재한다. 그러나 이러한 아조벤젠에 자외선을 조사하면 도 15b와 같은 시스형 아조벤젠으로 이성질화 반응이 일어난다. 그리고 시스형 아조벤젠에 가시광선을 조사하면 트랜스형 아조벤젠으로 변한다.
- [0429] 345 내지 380nm의 파장을 갖는 빛의 조사에 의해서는 트랜스형에서 시스형으로 변하고, 400 내지 460nm의 파장을 갖는 빛의 조사에 의하여 트랜스 형태에서 시스 형태로의 이성질화가 일어난다.
- [0430] 본 발명에서는 트랜스형 구조를 갖는 β 상의 PVDF를 형성시키는 것이 목적이므로 가시광선을 조사하여 아조벤젠이 트랜스형 구조를 갖게 함으로써 PVDF 또한 트랜스형 구조를 갖도록 할 수 있다.
- [0431] 다음으로, PVDF-아조벤젠 폴리머 용액(100)을 기판(200) 상에 도포한다(S130).
- [0432] 용액이 도포되는 기판(200)은 친수성 코팅 처리된 유리 또는 폴리머로 이루어진 친수성 코팅 처리된 재질로 이루어질 수 있으며, 예를 들어, 유리 또는 폴리머로 이루어질 수 있다.
- [0433] 도 17a는 본 발명의 일 실시예에 따라 기판에 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액이 도포된 것을 나타내고, 도 17b는 본 발명의 일 실시예에 따라 어플리케이션을 사용하여 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액(100)을 균일한 두께로 형성하는 것을 나타낸다.
- [0434] 전 단계에서 제조한 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액(100)을 도 17a와 같이 기판(200) 상에 도포하고 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액(100)을 기판(200) 상에 균일한 두께(tw)로 도포하기 위해 어플리케이션(AP)을 사용할 수 있다. 이 뿐만 아니라 바코터(bar-coater)를 사용할 수 있고, 스핀 코팅 공법을 사용하여 도포된 용액이 균일하고 얇은 두께로 도포되도록 할 수 있다.
- [0435] 다음으로, PVDF-아조벤젠 폴리머 용액(100)의 용매를 증발시켜 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름(300)을 형성한다(S140).
- [0436] 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따라 PVDF-아조벤젠 폴리머 용액의 용매가 증발되는 것을 나타내는 것으로서, 도 18과 같이 용매를 증발시켜 두께 td의 PVDF계 폴리머 필름(300)이 형성된다. 이 때, 기판(200)을 가열하거나

PVDF계 폴리머 용액(100) 위로 기체의 유동을 만들어 용매의 휘발을 유도할 수 있으며, 예를 들어, N₂, O₂, Ar과 같은 불활성 기체의 일정한 유동을 만들어 용매를 균일하게 휘발시킬 수 있다.

[0437] 이와 같이 용매가 증발되면 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름(300)이 형성되어 필름을 기관(200)으로부터 분리시켜 사용할 수 있다. 다만, 이와 같이 형성된 필름을 분리시키기 위해 다음과 같은 단계를 더 수행할 수 있다.

[0438] PVDF-아조벤젠 폴리머 필름(300)에 지지막(400)을 접합한다(S150).

[0439] 도 19은 본 발명의 일 실시예에 따라 지지막이 PVDF-아조벤젠 필름위에 지지막이 접합된 것을 나타내는 것으로서, 도 19과 같이 필름위에 지지막(400)을 접합시킬 수 있다.

[0440] 지지막(400)은 실리콘 일래스토머(silicone elastomer) 또는 실리콘 일래스토머(silicone elastomer) 계열인 PDMS(polydimethylsiloxane)로 이루어질 수 있다. 또는, 지지막(400)(130)은 PET (polyethylene terephthalate)와 같은 재질의 폴리머 막 위에 실리콘 일래스토머(silicone elastomer)가 코팅된 형태이거나, PET (polyethyleneterephthalate)와 같은 재질의 폴리머 막 위에 PDMS (polydimethylsiloxane)가 코팅된 형태일 수 있다. 지지막(400)은 라미네이션 (lamination) 방법을 이용하여 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름(300) 위에 접합될 수 있다.

[0441] 다음으로, PVDF-아조벤젠 폴리머 필름(300)과 기관(200) 사이의 접착력을 약화시킨다(S160).

[0442] 도 20은 본 발명의 일 실시예에 따라 필름을 분리하기 위해 습윤 환경을 조성한 것을 나타내는 것으로서, 필름을 기관(200)으로부터 분리하기 전 필름과 기관(200) 사이의 계면 접합력을 약화시키기 위해 습윤 환경(ME)을 조성할 수 있다. 예를 들어, 도시된 적층구조물을 증류수(distilled water)에 침수시킴으로써 기관(200)과 PVDF계 폴리머 필름(300) 사이의 계면을 따라 물분자가 확산되도록 할 수 있다. 습윤 환경(ME)은 물, 증류수(distilled water), 탈이온수(deionized water) 또는 IPA(isopropyl alcohol)를 사용하여 조성할 수 있다.

[0443] 다음으로, 기관(200)을 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름(300)으로부터 분리한다(S170).

[0444] 도 21a와 같이 지지막과 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름이 기관으로부터 용이하게 분리될 수 있으며, 이에 따라, 도 21b와 같이, 지지막(400) 위에 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름(300)이 접합된 전사막(TF)이 제조될 수 있다.

[0445] 다음으로, 풀림(annealing) 공정을 수행한다(S180).

[0446] PVDF-아조벤젠 폴리머 필름(300)의 결정도 (crystallinity)를 향상시키기 위해 위의 풀림 (annealing) 공정을 추가할 수 있다. 이러한 풀림 공정의 시간과 온도를 최적화함으로써 PVDF계 폴리머 필름(300)의 구동성능을 향상시킬 수 있다.

[0447] 또한, PVDF-아조벤젠 폴리머 필름(300)에 대해 폴링(electrical poling) 공정을 추가할 수 있다. 폴링 공정은 압전 물질(piezoelectric materials)의 양단에 고전압을 가하여 전기적으로 분극되어 있는 쌍극자(dipole)들의 집합(domain)을 일정한 방향으로 정렬하는 공정이다. 이러한 폴링 공정에 따라, PVDF계 폴리머 필름(300)의 압전성(piezoelectric characteristic)이 향상될 수 있다.

[0448] 이하에서는 전술한 방법으로 제조한 PVDF-아조벤젠에 대해서 설명한다.

[0449] 도 22은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 PVDF-아조벤젠의 화학구조이다.

[0450] 전술한 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름 제조방법에 따르면 PVDF-아조벤젠은 도 22과 같은 트랜스형 구조를 가지며, PVDF의 결정상은 β 상이 되어 좋은 강유전성을 띄게 된다.

[0451] 알려진 바와 같이 강유전성을 띄는 PVDF는 압전성 초전도성을 띄므로 메모리소자, 센서, 필름스피커 등 여러 산업분야에서 유용하게 활용할 수 있다.

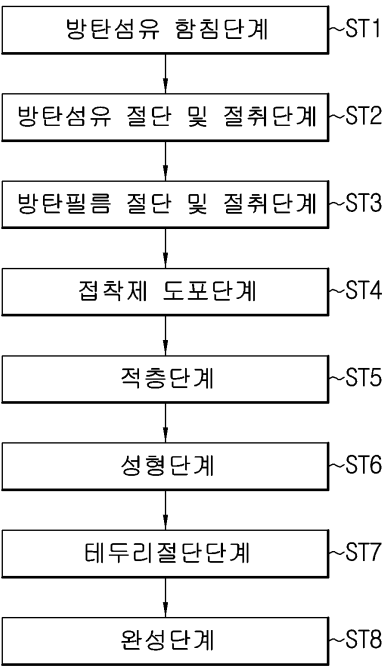
[0452] 또한, PVDF-아조벤젠은 광조사에 의해 시스-트랜스 이성질화 반응이 일어난다. 즉, 도 22과 화학구조를 갖는

PVDF-아조벤젠은 자외선에 노출됨으로 인해 도 23과 같이 화학구조가 바뀔 수 있다.

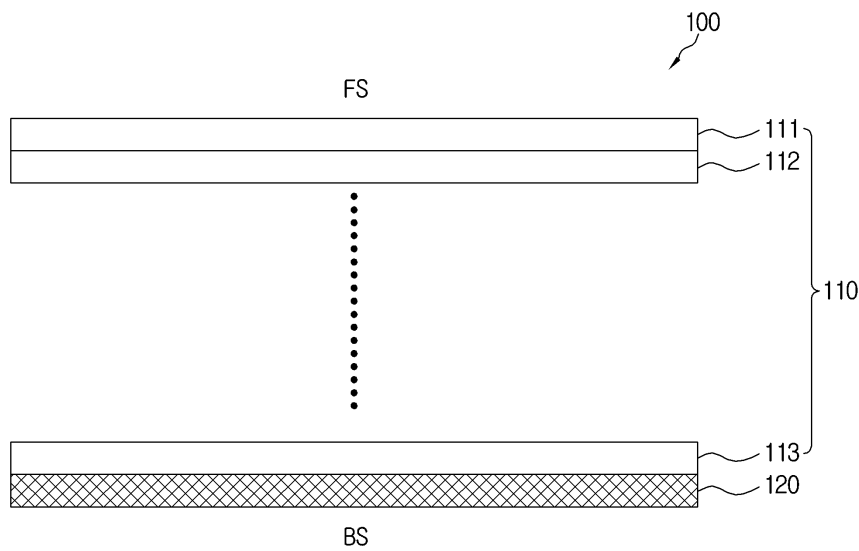
- [0453] 이로 인해, PVDF-아조벤젠은 도 22과 같은 구조를 가질 때와 다른 성질을 갖게 되고, 이러한 성질을 이용하여 광메모리 디바이스, 광스위치, 디스플레이 소자 및 센서 등으로 활용할 수 있어 미래의 정보통신 산업에 파급효과를 일으킬 수 있다.
- [0454] 다른 실시예
- [0455] 또한, 본 발명에 따르면 강도를 높이기 위해 탄소나노튜브를 추가적으로 포함시키는 방법이 이용될 수 있다.
- [0456] 탄소나노튜브는 탄소 6개로 이루어진 육각형들이 서로 연결되어 관 모양을 이루고 있는 신소재이다.
- [0457] 전기 전도도가 구리와 비슷하고, 열전도율은 자연계에서 가장 뛰어난 다이아몬드와 같으며, 강도는 철강보다 100배나 뛰어나다. 탄소섬유는 1%만 변형시켜도 끊어지는 반면 탄소나노튜브는 15%가 변형되어도 견딜 수 있다.
- [0458] 탄소나노튜브가 발견된 이후 반도체와 평판 디스플레이, 배터리, 초강력 섬유, 생체 센서, 텔레비전 브라운관 등 탄소나노튜브를 이용한 장치가 수없이 개발되고 있으며, 나노 크기의 물질을 집어 옮길 수 있는 나노집게로도 활용되고 있다.
- [0459] 또한, 본 발명에 따르면 그래핀을 더 포함시킴으로써 방탄유리의 성능을 더 향상시킬 수도 있다.
- [0460] 그래핀은 탄소 원자로 이루어져 있으며 원자 1개의 두께로 이루어진 얇은 막이다.
- [0461] 구리보다 100배 이상 전기가 잘 통하고, 반도체로 주로 쓰이는 단결정 실리콘보다 100배 이상 전자를 빠르게 이동시킬 수 있다. 강도는 강철보다 200배 이상 강하며, 최고의 열전도성을 자랑하는 다이아몬드보다 2배 이상 열전도성이 높다. 또 탄성이 뛰어나 늘리거나 구부려도 전기적 성질을 잃지 않는다.
- [0462] 이런 특성으로 인해 그래핀은 차세대 신소재로 각광받는 탄소나노튜브를 뛰어넘는 소재로 평가받으며 ‘꿈의 나노물질’이라 불린다. 그래핀과 탄소나노튜브는 화학적 성질이 아주 비슷하고, 후공정을 통해 금속성과 반도체성을 분리할 수 있다. 하지만 탄소나노튜브보다 균일한 금속성을 갖고 있기 때문에 산업적으로 응용할 가능성이 더 크다. 이러한 그래핀을 추가적으로 포함시킴으로써 방탄 유리의 성능이 더 높아질 수 있다.
- [0463] 한편, 본 발명은 또한 컴퓨터로 읽을 수 있는 기록매체에 컴퓨터가 읽을 수 있는 코드로서 구현하는 것이 가능하다. 컴퓨터가 읽을 수 있는 기록매체는 컴퓨터 시스템에 의해 읽혀질 수 있는 데이터가 저장되는 모든 종류의 기록장치를 포함한다. 컴퓨터가 읽을 수 있는 기록매체의 예로는 ROM, RAM, CD-ROM, 자기 테이프, 플로피 디스크, 광데이터 저장장치 등이 있으며, 또한 캐리어 웨이브(예를 들어 인터넷을 통한 전송)의 형태로 구현되는 것도 포함한다. 또한, 컴퓨터가 읽을 수 있는 기록매체는 네트워크로 연결된 컴퓨터 시스템에 분산되어, 분산방식으로 컴퓨터가 읽을 수 있는 코드가 저장되고 실행될 수 있다. 그리고, 본 발명을 구현하기 위한 기능적인(functional) 프로그램, 코드 및 코드 세그먼트들은 본 발명이 속하는 기술분야의 프로그래머들에 의해 용이하게 추론될 수 있다.
- [0464] 상기와 같이 설명된 PVDF-아조벤젠 폴리머 필름 제조방법은 상기 설명된 실시예들의 구성과 방법이 한정되게 적용될 수 있는 것이 아니라, 상기 실시예들은 다양한 변형이 이루어질 수 있도록 각 실시예들의 전부 또는 일부가 선택적으로 조합되어 구성될 수도 있다.

도면

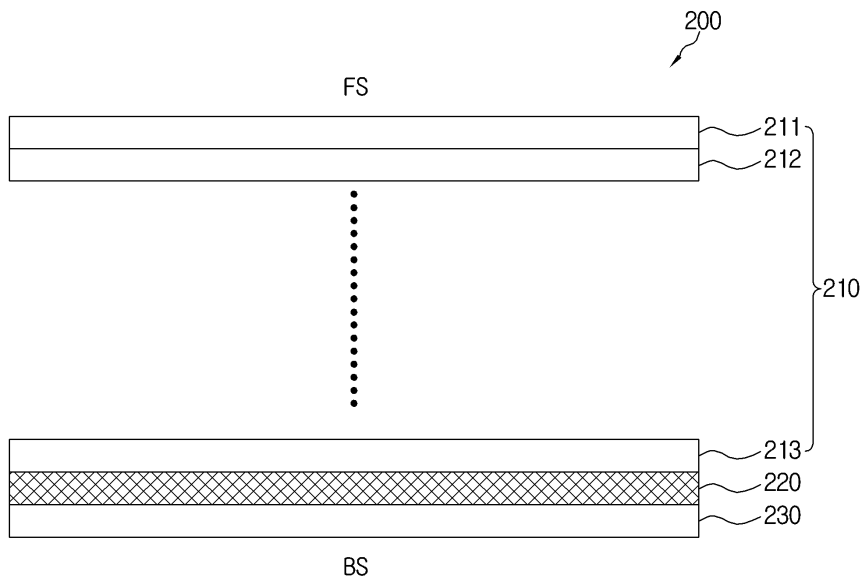
도면1



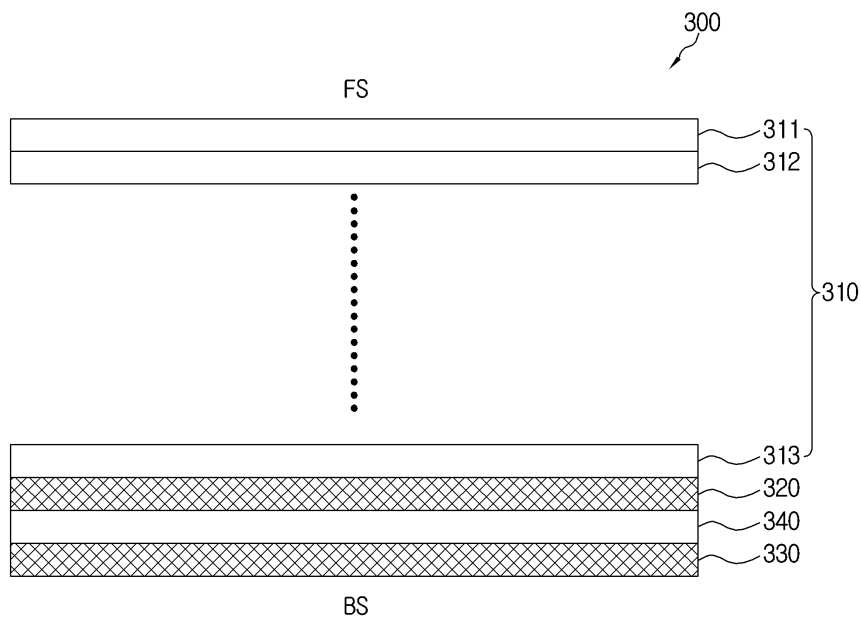
도면2



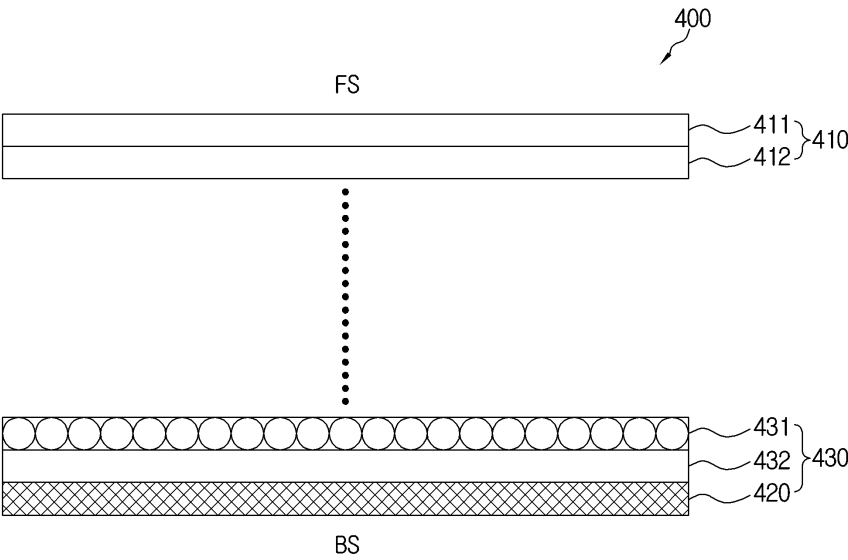
도면3



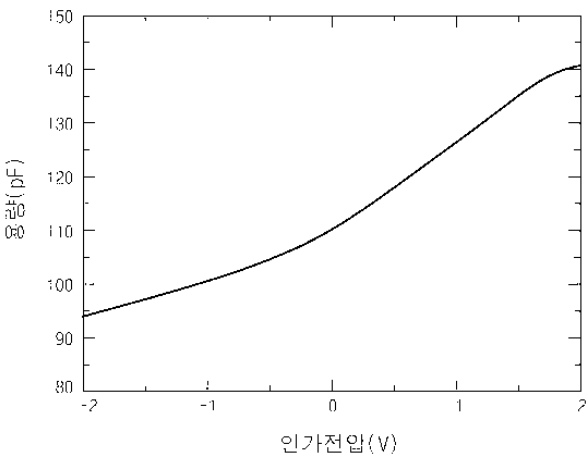
도면4



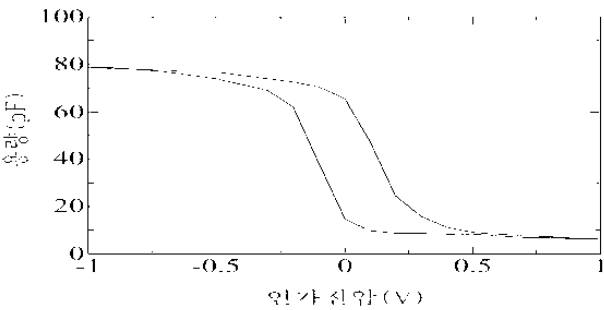
도면5



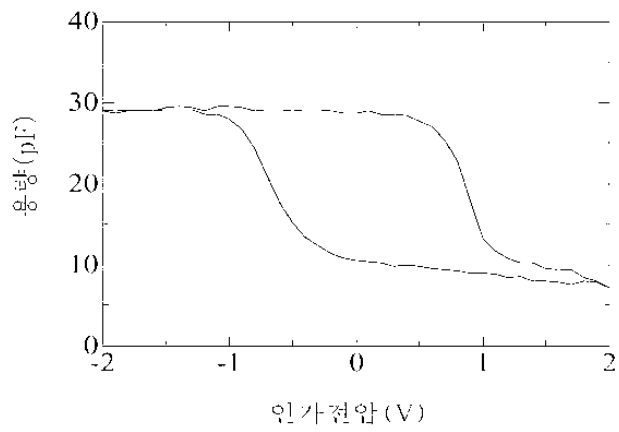
도면6



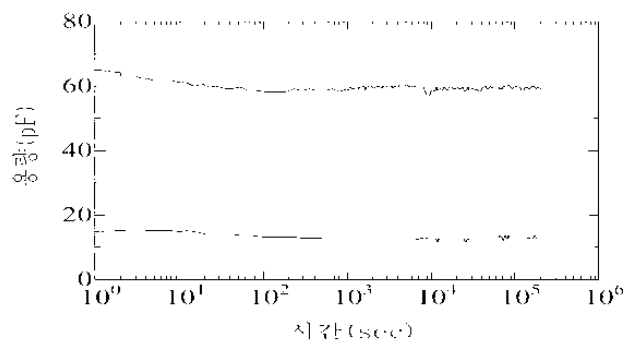
도면7a



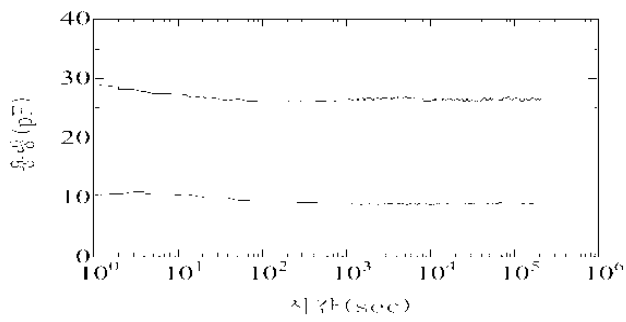
도면7b



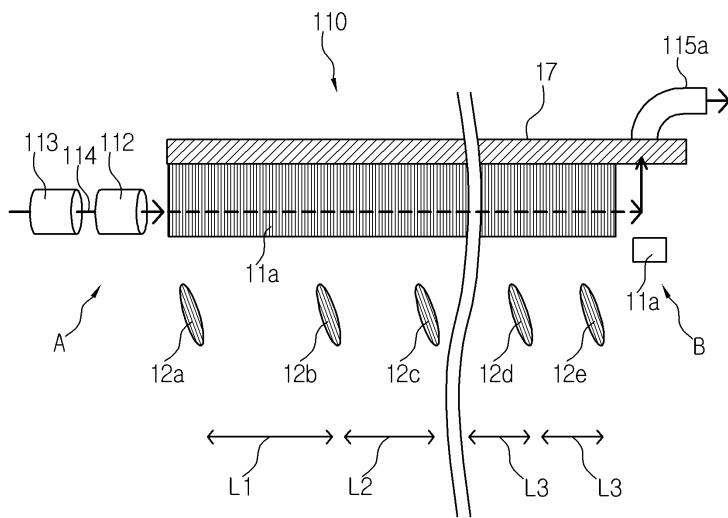
도면8a



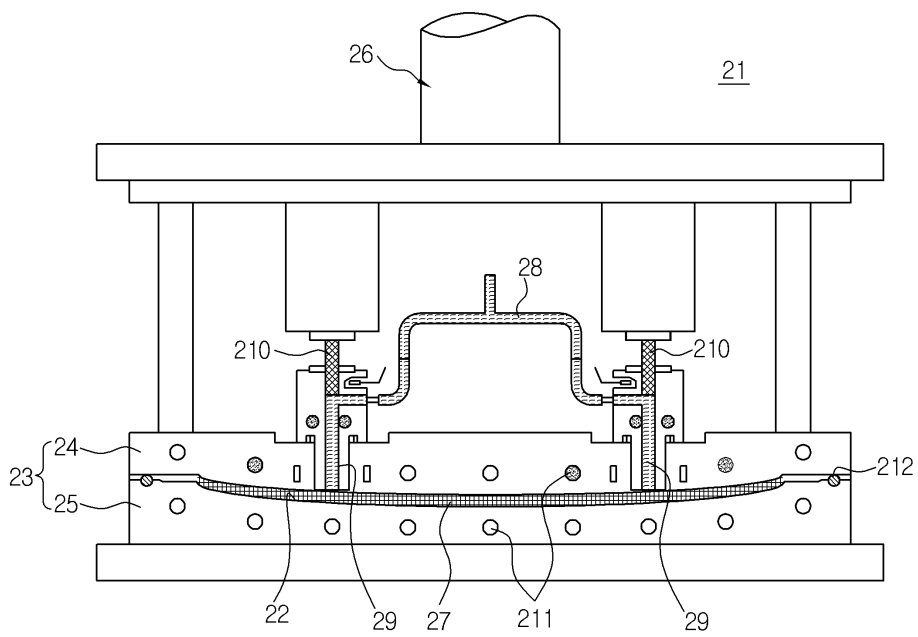
도면8b



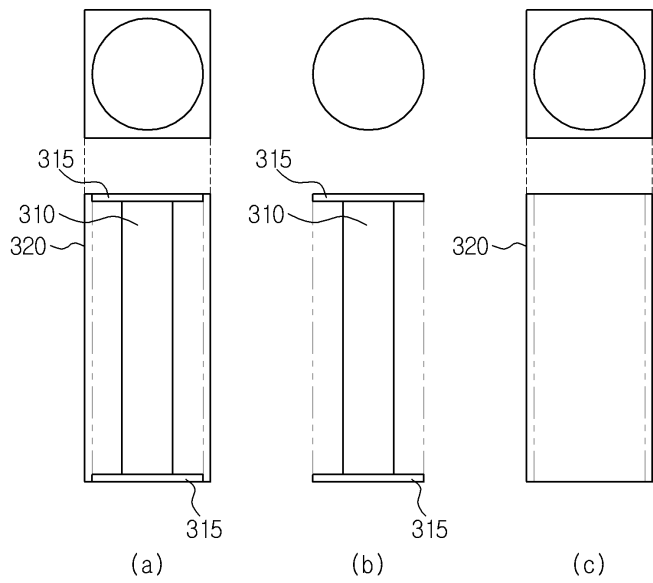
도면9



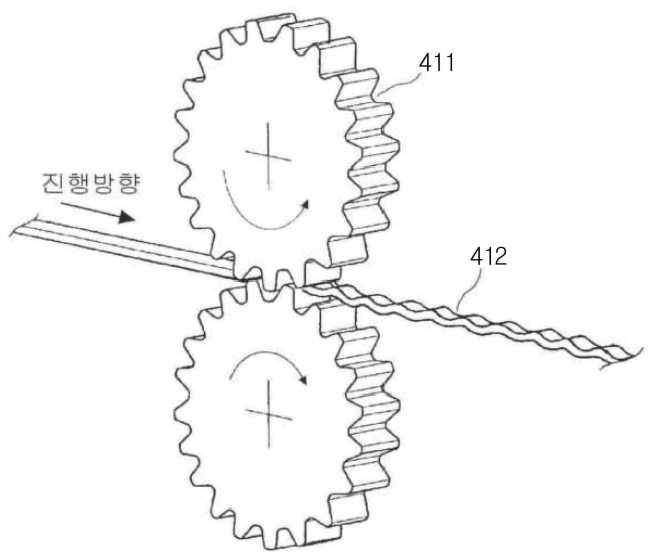
도면10



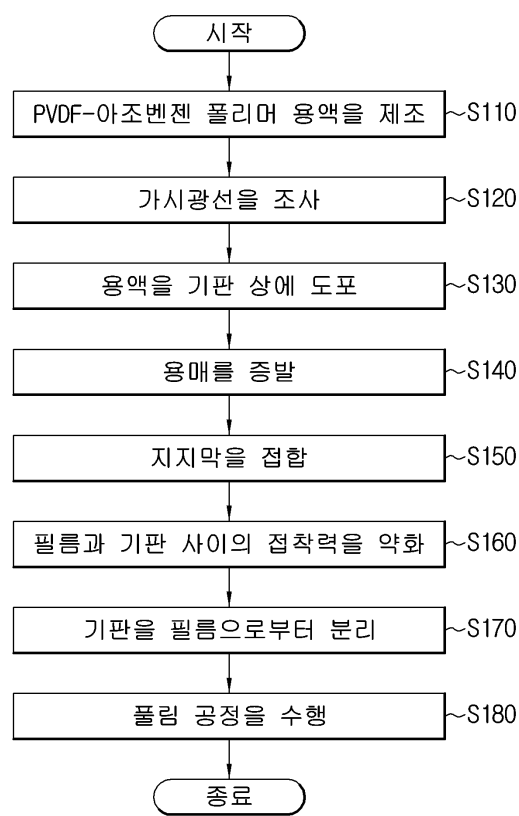
도면11



도면12



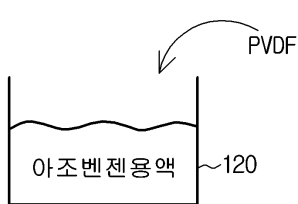
도면13



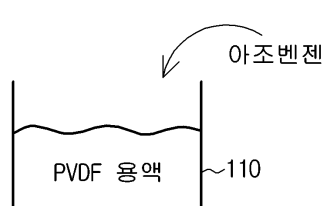
도면14a



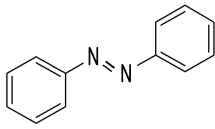
도면14b



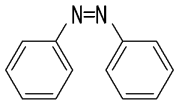
도면14c



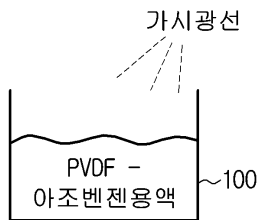
도면15a



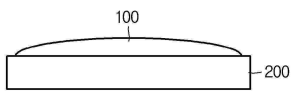
도면15b



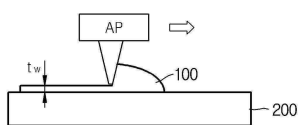
도면16



도면17a



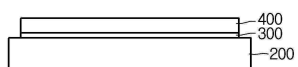
도면17b



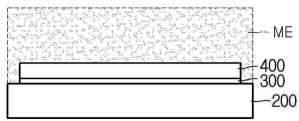
도면18



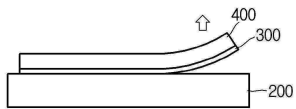
도면19



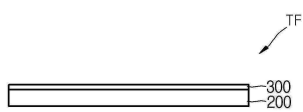
도면20



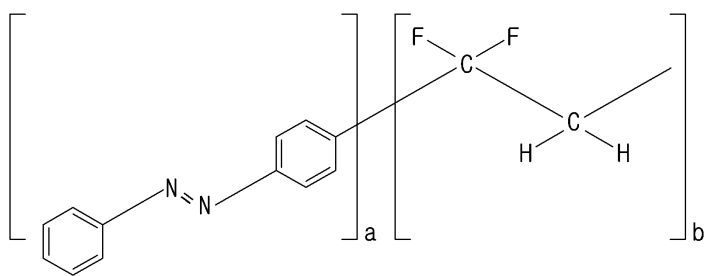
도면21a



도면21b



도면22



도면23

