

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0088700  
(43) 공개일자 2025년06월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
D01F 9/22 (2006.01) B29B 15/14 (2006.01)  
D06M 15/55 (2006.01) D06M 101/40 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
D01F 9/22 (2013.01)  
B29B 15/14 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7000557  
(22) 출원일자(국제) 2023년10월10일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2025년01월07일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/036704  
(87) 국제공개번호 WO 2024/090196  
국제공개일자 2024년05월02일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2022-169747 2022년10월24일 일본(JP)  
JP-P-2023-053086 2023년03월29일 일본(JP)
- (71) 출원인  
도레이 카부시카이가이사  
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌  
2조메 1-1
- (72) 발명자  
마츠모토 마사히로  
일본국 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자  
쥬쥬이 1515 도레이 카부시카이가이사 에히메 플랜  
트 내  
와타나베 준  
일본국 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자  
쥬쥬이 1515 도레이 카부시카이가이사 에히메 플랜  
트 내  
타나카 후미히코  
일본국 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자  
쥬쥬이 1515 도레이 카부시카이가이사 에히메 플랜  
트 내
- (74) 대리인  
특허법인 무한

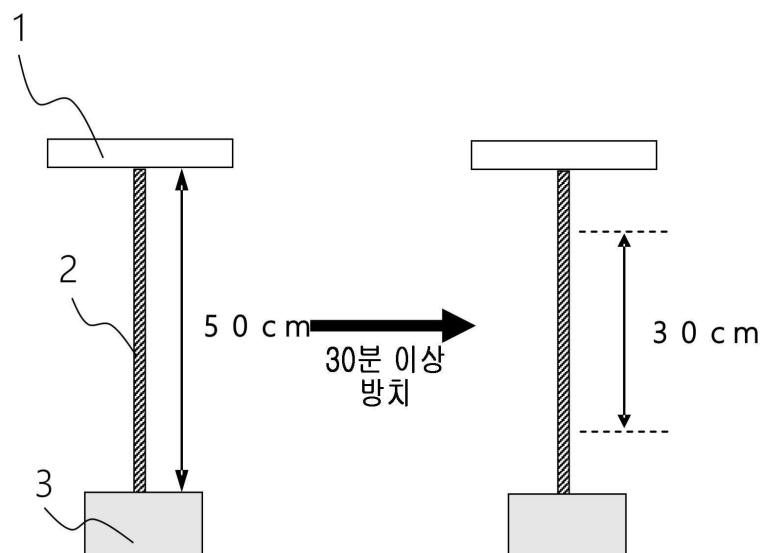
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 탄소 섬유 다발, 및 그것을 이용한 탄소 섬유 강화 복합 재료

## (57) 요약

본 발명은, 탄소 섬유 강화 복합 재료로 했을 때에, 탄소 섬유의 인장 강도를 효율적으로 발현할 수 있는 탄소 섬유 다발을 제공하는 것을 과제로 하고, 사이징제가 부여된 탄소 섬유 다발로서, 이하의 수치 치방 A를 이용하여 JIS R7608(2007)에 기초하여 평가한 스트랜드 강도(스트랜드 강도 A')는 5.0GPa 이상 6.0GPa 이하이며, 이하의 (뒷면에 계속)

## 대표도



수지 처방 B를 이용하여 JIS R7608(2007)에 기초하여 평가한 스트랜드 강도(스트랜드 강도 B')는 4.7GPa 이상 5.5GPa 이하이며, 상기 스트랜드 강도 A'에 대한 상기 스트랜드 강도 B'의 비율은 85% 이상이며, 단섬유 직경은 6.0 $\mu$ m 이상인 탄소 섬유 다발. 수지 처방 A: "CELLOXIDE(등록상표)" 2021P / 삼불화붕소모노에틸아민 / 아세톤 = 100 / 3 / 4(질량부)를 이용하고, 경화 조건으로서 상압, 온도 125℃, 시간 30분을 이용한다. 수지 처방 B: "JER(등록상표)" 828 / dicyandiamide / 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea = 100 / 6.3 / 2(질량부)를 이용하고, 경화 조건으로서 상압, 온도 130℃, 시간 90분을 이용한다.

(52) CPC특허분류

*D06M 15/55* (2013.01)

*D06M 2101/40* (2013.01)

*D10B 2101/12* (2013.01)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

사이징제가 부여된 탄소 섬유 다발로서, 이하의 수지 처방 A를 이용하여 JIS R7608(2007)에 기초하여 평가한 스트랜드 강도(스트랜드 강도 A')는 5.0GPa 이상 6.0GPa 이하이며, 이하의 수지 처방 B를 이용하여 JIS R7608(2007)에 기초하여 평가한 스트랜드 강도(스트랜드 강도 B')는 4.7GPa 이상 5.5GPa 이하이며, 상기 스트랜드 강도 A'에 대한 상기 스트랜드 강도 B'의 비율은 85% 이상이며, 단섬유 직경은 6.0 $\mu$ m 이상인 탄소 섬유 다발.

수지 처방 A: "CELLOXIDE(등록상표)" 2021P / 삼불화붕소모노에틸아민 / 아세톤 = 100 / 3 / 4(질량부)를 이용하고, 경화 조건으로서 상압, 온도 125℃, 시간 30분을 이용한다.

수지 처방 B: "JER(등록상표)" 828 / dicyandiamide / 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea = 100 / 6.3 / 2(질량부)를 이용하고, 경화 조건으로서 상압, 온도 130℃, 시간 90분을 이용한다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

단섬유 직경 d와 단섬유 루프법으로 평가되는 파단 직전의 루프폭 W의 비 d/W와, 스트랜드 탄성률 E와의 곱 E × d/W는 12.6GPa 이상인, 탄소 섬유 다발.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

단섬유의 표면적비는 1.00 ~ 1.08인, 탄소 섬유 다발.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

이하의 수지 처방 C를 이용하여 JIS R7608(2007)에 기초하여 평가한 스트랜드 강도(스트랜드 강도 C')는 4.8GPa 이상 5.5GPa 이하이며, 상기 스트랜드 강도 A'에 대한 상기 스트랜드 강도 C'의 비율은 85% 이상이며, 단섬유 직경은 6.6 $\mu$ m 이상이며, 계면 전단 강도는 16MPa 이하인, 탄소 섬유 다발.

수지 처방 C: "Araldite(등록상표)" LY1564 SP CI / "Baxxodur(등록상표)" EC331 = 100 / 35(질량부)를 이용하고, 경화 조건으로서 상압, 온도 80℃, 시간 120분, 그 후, 상압, 온도 110℃, 시간 240분을 이용한다.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 스트랜드 강도 C'는 5.0GPa 이상 5.5GPa 이하인, 탄소 섬유 다발.

#### 청구항 6

제4항에 있어서,

상기 사이징제에 에폭시기를 포함하는 성분이 적어도 1종류 포함되어 있고, 탄소 섬유 다발을 N,N-디메틸포름아미드에 침지하여 초음파 처리함으로써 용출된 사이징제의 에폭시값을 Xmeq. / g, 탄소 섬유 다발에 부여된 사이징제의 부착 비율을 Y질량%로 했을 때, 하기 식 1의 관계를 충족시키는, 탄소 섬유 다발.

$$0.10\text{meq. / g} \leq X \times Y \leq 0.68\text{meq. / g} \cdots \text{식 1}$$

#### 청구항 7

제4항에 있어서,

드레이프값은 0cm 초과 18cm 이하인, 탄소 섬유 다발.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

드레이프값은 4cm 이상 10cm 이하인, 탄소 섬유 다발.

#### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 기재된 탄소 섬유 다발을 이용한 탄소 섬유 강화 복합 재료.

#### 청구항 10

제1항 또는 제2항에 기재된 탄소 섬유 다발을 이용한 압력 용기.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 항공기 부재, 자동차 부재 및 선박 부재를 비롯하여, 골프 샤프트나 낚싯대 등의 스포츠 용도 및 기타 일반 산업 용도에 바람직하게 이용되는 탄소 섬유 다발에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 폴리아크릴로니트릴(이하, 「PAN」이라고 약기하는 경우가 있음)계 탄소 섬유는, 다른 섬유에 비해 높은 비강도 및 비탄성률을 갖기 때문에, 복합 재료용 보강 섬유로서, 종래부터의 스포츠 용도나 항공·우주 용도에 더하여, 자동차나 토목·건축, 압력 용기 및 풍차 블레이드 등의 일반 산업 용도에도 폭넓게 전개되고 있어, 가일층의 고성능화의 요청이 강하다.

[0003] 탄소 섬유 강화 복합 재료(이하에서는, 단순히 「탄소 섬유 복합 재료」라고 칭하는 경우가 있음)의 인장 강도의 향상에 대해서는, 단순히 탄소 섬유 그 자체의 스트랜드 강도를 높이는 것에 더하여, 복합 재료용 보강 섬유로 했을 때에 탄소 섬유가 갖는 역학 특성을 얼마나 효율적으로 발현할 수 있는지(즉 강도 이용률)를 개선하는 것도 어프로치의 하나로서 들 수 있다.

[0004] 지금까지 강도 이용률의 향상을 목적으로 몇 가지 제안이 이루어지고 있다. 특허문헌 1, 2에서는 건습식 방사(紡絲)에 의해 치밀성을 높인 전구체 섬유 다발로부터 얻어진 탄소 섬유 다발의 표층을, 질산 이온을 필수 성분으로서 함유하는 전해질 수용액 중에서 전해 산화하는 기술이 제안되어 있다. 또한 특허문헌 3에서는 스트랜드 강도, 실(絲) 끊김 한계 장력을 높임으로써, 필라멘트 와인딩으로 성형했을 때의 보풀일기, 실 끊김을 방지함과 함께, 얻어지는 원통에 있어서의 인장 강도의 발현이 양호해지는 기술이 제안되어 있다. 특허문헌 4에서는 유리 전이점 이상의 고무상 평탄부 강성률(剛性率)을 조정함으로써 탄소 섬유 복합 재료의 내충격성, 인장 강도, 압축 강도를 높이고 있다. 특허문헌 5에서는 유리 전이점 이상의 고무상 평탄부 강성률을 조정함으로써 탄소 섬유 복합 재료의 층간 인성(靱性)과 고온 환경하의 압축 강도를 높이고 있다. 특허문헌 6에서는 수지 경화물의 압축 항복 응력을 조정함으로써 탄소 섬유 복합 재료의 압축 강도를 높이고 있다. 특허문헌 7 내지 10에서는 실 갈라짐의 방지나 탄소 섬유 복합 재료를 성형할 때의 탄소 섬유 다발의 개섬성(開纖性)이나 수지의 함침성을 향상시킴으로써 탄소 섬유 복합 재료로 할 때의 성형성을 개선하고, 수지의 미함침 부분이나 과잉 부분을 없앴으로써 강도 발현을 향상하는 제안이 이루어지고 있다. 특허문헌 7에서는 탄소 섬유 다발의 내충부까지 사이징제를 부착시킨 후에 기체를 분사하여 탄소 섬유 다발 외층부의 사이징제를 제거함으로써 내찰과성 및 실 끊김성과 수지 함침성을 양립시키는 기술이 제안되어 있다. 특허문헌 8에서는 탄소 섬유 전구체 섬유 다발에 교락(交絡)을 가함으로써, 복합 재료로 하기 위해 개섬을 행했을 때에 실 갈라짐을 생기기 어렵게 함으로써 복합 재료로 할 때의 성형성을 향상시키는 기술이 제안되어 있다. 특허문헌 9에서는 탄소 섬유 다발을 구성하는 단 섬유 1개당의 섬유경을 가늘게 함과 함께 단섬유의 표면에 특정 깊이의 섬유축 방향의 홈을 형성함으로써 수지의 함침성을 향상시키는 기술을 제안하고 있다. 또한 특허문헌 10에서는 탄소 섬유 다발의 형태를 편평하게 함으로써 성형 시의 개섬성을 향상시킴으로써 균질한 성형체로 하는 기술이 제안되어 있다. 특허문헌 11에서는 내염화·탄화 공정의 소성 조건으로부터 탄소 섬유 중의 결정 구조를 바람직한 상태로 컨트롤함으로써 탄소 섬유

유 복합 재료의 0° 인장 강도를 발현하기 쉽게 하고 있다. 또한, 특허문헌 12에서는 탄소 섬유 다발을 프리프 레그 형태로 가공하고 나서, 최종 성형품으로 가공할 때까지의 역학 특성의 저하를 억제하는 기술로서, 사이징 제를 탄소 섬유 다발에 부여하기 전후 중 어느 하나, 혹은 양쪽에서 사이징제에 포함되는 잉여의 에폭시기를 가 수분해하는 기술이 제안되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0005]

- (특허문헌 0001) 일본 특공 평 5-4463호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특공 평 4-9227호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 제3047731호 명세서
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 2001-323046호 공보
- (특허문헌 0005) 국제공개 제2016 / 67736호
- (특허문헌 0006) 일본 특허공개 2003-277471호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 제6543309호 명세서
- (특허문헌 0008) 일본 특허공개 2020-059937호 공보
- (특허문헌 0009) 일본 특허 제4533518호 명세서
- (특허문헌 0010) 일본 특허공개 2002-294568호 공보
- (특허문헌 0011) 일본 특허 제7239401호 명세서
- (특허문헌 0012) 일본 특허 제6051987호 명세서

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006]

그러나, 특허문헌 1, 2의 기술에서는, 질산 처리 전후로 2종류의 수지 모두에 있어서도 스트랜드 강도의 향상이 보이지만, 단섬유 섬도의 가는 탄소 섬유에 대하여 후처리로서 질산 처리, 건조, 질소 분위기 700℃에서 수 분 의 불활성화가 필요해지는 점에서, 보풀의 발생에 의한 품위의 저하나, 후처리를 수반하는 것에 의한 생산성이 나 비용면에서도 과제가 있었다. 특허문헌 3의 기술에서는, 필라멘트 와인딩으로 성형한 원통의 인장 강도를 측정하는데 스트랜드 평가와 같은 수지를 이용하고 있기 때문에, 필라멘트 와인딩의 성형 공정에서의 실 손상 (filament damage)에 기인한 강도 저하의 유무는 평가할 수 있지만, 수지의 차이에 기인한 강도 이용률의 개선 에 대해서는 불충분하다. 특허문헌 4 ~ 6에서는, 기존의 탄소 섬유의 역학 특성을 최대한 발현시키기 위해 에 폭시 수지 경화물의 역학 특성을 설계하고 있지만, 특정 조성의 수지에 한정되는 점에서, 폭넓은 용도의 탄소 섬유 복합 재료에 적용 가능한 기술은 아니었다. 특허문헌 7부터 10까지의 기술은 어디까지나 탄소 섬유 다발 의 성형성을 향상시키는 기술이며, 양호한 성형성이 이미 확립되어 있는 경우에는 역학 특성의 향상은 전망할 수 없다. 특허문헌 8, 9에서는 탄소 섬유 다발을 구성하는 단섬유의 직경이 가늘기 때문에 탄소 섬유 다발 자 체의 생산성이나 가공 시의 보풀 발생에 의한 품위의 저하가 과제가 된다. 특허문헌 10에서는 탄소 섬유 복합 재료로 할 때의 매트릭스 수지로서 JIS R7608(2007)의 수지 함침 스트랜드 강도 시험법에 기재되어 있는 주제 (主劑)·경화제를 이용하고 있으며, 시험편 형상을 원통 형상으로 했을 때의 강도 저하를 억제하는 기술이 되고 있다. 또한 특허문헌 11의 기술에서는 탄소 섬유 다발의 수지 함침 스트랜드 강도에 대한 탄소 섬유 복합 재료 의 0° 인장 강도가 높은 것을 말하고 있지만, 강도의 절대값으로서는 충분한 강도가 얻어지고 있지 않다. 특허문헌 12의 기술은 프리프레그 형태로 가공하고 나서 최종 성형품으로 가공하기까지 생기는 강도 저하를 억제 하는 것으로서, 강도를 향상시키는 것은 아니었다.

[0007]

또한, 수지 함침 스트랜드 강도의 평가 방법으로서 JIS R7608(2007)에 기초한 수지 조성·방법에 의한 평가 방 법은 시험편의 제작이 간편하며 또한 안정된 시험 결과가 얻어지는 점에서 우수하지만, 탄소 섬유 복합 재료로

서 이용되는 실용적인 수지와 비교하여 관능기가 적고, 탄소 섬유 다발과의 접착성이 낮은 경우가 많다. 그 때문에 JIS R7608(2007)에서 규정되는 수지 함침 스트랜드 강도와 실용적인 수지를 이용한 탄소 섬유 복합 재료의 0° 인장 강도 사이에는 괴리가 생기는 경우가 있다.

[0008] 압력 용기의 내압성에 대해서는 탄소 섬유 복합 재료의 0° 인장 강도가 지배적인 점에서, JIS R7608(2007)에서 규정되는 수지 함침 스트랜드 강도와 실용적인 수지를 이용한 탄소 섬유 복합 재료의 0° 인장 강도 사이의 괴리는 압력 용기를 설계하는데 있어서 과제가 된다. 특히 압력 용기용 탄소 섬유 다발로서 일반적으로 이용되고 있는 단섬유 직경 6.6 $\mu$ m 이상의 탄소 섬유 다발에서는, JIS R7608(2007)에서 평가한 스트랜드 강도와 압력 용기의 내압 시험에 있어서의 내압 성능과의 괴리가 보여지고 있다.

[0009] 한편, JIS R7608(2007)에 규정된 수지 조성을 단순히 실용적인 수지로 변경했다고 해도, 예를 들면 수지의 원래의 점도가 높은 경우나, 수지의 반응성이 높고 수지의 함침 중에 증점(增粘)하기 쉬운 경우 등은 탄소 섬유 다발에의 수지의 함침이 불충분해져 평가 결과의 편차가 커져 적절한 평가를 행할 수 없다는 과제가 있다.

[0010] 그래서, 본 발명은, 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때의 강도 발현을 반영하는 수지 조성을 이용한 평가 방법을 발견하여, 탄소 섬유 다발의 제법, 탄소 섬유 다발과 수지의 계면 접착성, 혹은 그 양쪽에 대해서 최적의 설계를 행함으로써, 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때에 인장 강도를 효율적으로 발현할 수 있는 탄소 섬유 다발을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 상기의 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 이하의 구성으로 이루어진다.

[0012] (1) 사이징제가 부여된 탄소 섬유 다발로서, 이하의 수지 처방 A를 이용하여 JIS R7608(2007)에 기초하여 평가한 스트랜드 강도(스트랜드 강도 A')는 5.0GPa 이상 6.0GPa 이하이며, 이하의 수지 처방 B를 이용하여 JIS R7608(2007)에 기초하여 평가한 스트랜드 강도(스트랜드 강도 B')는 4.7GPa 이상 5.5GPa 이하이며, 상기 스트랜드 강도 A'에 대한 상기 스트랜드 강도 B'의 비율은 85% 이상이며, 단섬유 직경은 6.0 $\mu$ m 이상인 탄소 섬유 다발.

[0013] 수지 처방 A: "CELLOXIDE(등록상표)" 2021P / 삼불화붕소모노에틸아민 / 아세톤 = 100 / 3 / 4(질량부)를 이용하고, 경화 조건으로서 상압, 온도 125℃, 시간 30분을 이용한다.

[0014] 수지 처방 B: "JER(등록상표)" 828 / dicyandiamide / 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea = 100 / 6.3 / 2(질량부)를 이용하고, 경화 조건으로서 상압, 온도 130℃, 시간 90분을 이용한다.

[0015] (2) 단섬유 직경 d와 단섬유 루프법으로 평가되는 파단 직전의 루프폭 W의 비 d/W와, 스트랜드 탄성률 E와의 곱  $E \times d/W$ 는 12.6GPa 이상인 (1)에 기재된 탄소 섬유 다발.

[0016] (3) 단섬유의 표면적비는 1.00 ~ 1.08인 (1) 또는 (2)에 기재된 탄소 섬유 다발.

[0017] (4) 이하의 수지 처방 C를 이용하여 JIS R7608(2007)에 기초하여 평가한 스트랜드 강도(스트랜드 강도 C')는 4.8GPa 이상 5.5GPa 이하이며, 상기 스트랜드 강도 A'에 대한 상기 스트랜드 강도 C'의 비율은 85% 이상이며, 단섬유 직경은 6.6 $\mu$ m 이상이며, 계면 전단 강도는 16MPa 이하인 (1) 내지 (3) 중 어느 것에 기재된 탄소 섬유 다발.

[0018] 수지 처방 C: "Araldite(등록상표)" LY1564 SP CI / "Baxxodur(등록상표)" EC331 = 100 / 35(질량부)를 이용하고, 경화 조건으로서 상압, 온도 80℃, 120분, 그 후, 상압, 온도 110℃, 240분을 이용한다.

[0019] (5) 상기 스트랜드 강도 C'는 5.0GPa 이상 5.5GPa 이하인 (4)에 기재된 탄소 섬유 다발.

[0020] (6) 상기 사이징제에 에폭시기를 포함하는 성분이 적어도 1종류 포함되어 있고, 탄소 섬유 다발을 N,N-디메틸포름아미드에 침지하여 초음파 처리함으로써 용출된 사이징제의 에폭시값을 Xmeq. / g, 탄소 섬유 다발에 부여된 사이징의 부착 비율을 Y질량%로 했을 때, 하기 식 1의 관계를 충족시키는 (4) 또는 (5)에 기재된 탄소 섬유 다발.

[0021]  $0.10\text{meq. / g} \leq X \times Y \leq 0.68\text{meq. / g} \cdots \text{식 1}$

[0022] (7) 드레이프값은 0cm 초과 18cm 이하인 (4) 내지 (6) 중 어느 것에 기재된 유탄소 섬유 다발.

[0023] (8) 드레이프값은 4cm 이상 10cm 이하인 (7)에 기재된 탄소 섬유 다발.

[0024] (9) (1) 내지 (8) 중 어느 것에 기재된 탄소 섬유 다발을 이용한 탄소 섬유 강화 복합 재료.



[0025] (10) (1) 내지 (8) 중 어느 것에 기재된 탄소 섬유 다발을 이용한 압력 용기.

### 발명의 효과

[0026] 본 발명의 탄소 섬유 다발을 이용함으로써, 탄소 섬유 강화 복합 재료의 인장 강도를 효율적으로 향상시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은, 드레이프값 측정에 사용하는 샘플의 준비 방법을 나타내는 도면이다.

도 2는, 드레이프값의 측정 방법을 나타내는 도면이다.

도 3은, 압력 용기의 내압 시험을 실시하는 장치에 관한 개략도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명의 탄소 섬유 다발은, JIS R7608(2007)에 기재된 수지 함침 스트랜드의 인장 시험법에 따라서, JIS R7608(2007)에 기재된 수지의 조합인, 하기하는 수지 처방 A를 이용하여 평가한 스트랜드 강도(이하, 이 수지 처방 A에서의 스트랜드 강도를 「스트랜드 강도 A'」라고 호칭하는 경우가 있음)가 5.0GPa 이상 6.0GPa 이하이며, 바람직하게는, 5.5GPa 이상 6.0GPa 이하이며, 보다 바람직하게는 5.7GPa 이상 6.0GPa 이하이다.

[0029] 수지 처방 A: "CELLOXIDE(등록상표)"2021P / 삼불화붕소모노에틸아민 / 아세톤 = 100 / 3 / 4(질량부)를 이용하고, 경화 조건으로서 상압, 온도 125℃, 시간 30분을 이용한다.

[0030] 스트랜드 강도 A'는, 탄소 섬유에 하중이 걸렸을 때의 파단되기 어려움을 나타내는 지표이며, 탄소 섬유 다발 자체의 강도를 나타내는 지표이다. 스트랜드 강도 A'가 5.0GPa 이상이면 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때의 강도를 높이기 쉽다. 스트랜드 강도는 높을수록 바람직하지만, 스트랜드 강도 A'가 바람직하게는 5.5GPa 이상, 보다 바람직하게 5.7GPa 이상이면 실용상 매우 우수한 탄소 섬유 복합 재료가 되기 쉽다. 스트랜드 강도 A'는, 후술하는 탄소 섬유의 제조 방법에 따라서 제조함으로써 제어할 수 있다.

[0031] 본 발명의 탄소 섬유 다발은, 하기하는 수지 처방 B를 이용하여 JIS R7608(2007)에 기재된, 수지 함침 스트랜드의 인장 시험에 따라서 평가한 스트랜드 강도(이하, 이 수지 처방 B에서의 스트랜드 강도를 「스트랜드 강도 B'」라고 호칭하는 경우가 있음)가 4.7GPa 이상 5.5GPa 이하이며, 바람직하게는 4.9GPa 이상 5.5GPa 이하이다.

[0032] 수지 처방 B: "JER(등록상표)" 828 / dicyandiamide / 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea = 100 / 6.3 / 2(질량부)를 이용하고, 경화 조건으로서 상압, 온도 130℃, 시간 90분을 이용한다.

[0033] 수지 처방 B는, 드라이법에서의 필라멘트 와인딩용(토우프레그)으로서 실용적인 수지이며, JIS R7608(2007)에 기재된 함침 방법으로 스트랜드 시험편을 제작하는데 적합한 점도를 갖고 있으며, 수지 처방 B는, JIS R7608(2007)에 기재된 수지의 조합인 수지 처방 A와 비교하여 관능기가 많고, 탄소 섬유 다발과의 접착성이 높기 때문에, 스트랜드 강도 B'는, 어느 탄소 섬유 다발을 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때의 강도를 모델적으로 나타내는 지표이다. 스트랜드 강도 B'가 4.7GPa 이상이면 실제로 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때의 강도를 높이기 쉽다. 또한, 스트랜드 강도 B'가 4.9GPa 이상이면 실용적으로 매우 우수한 탄소 섬유 복합 재료가 되기 쉽다. 스트랜드 강도 B'는, 후술하는 탄소 섬유의 제조 방법에 따라서 탄소 섬유 전구체 섬유 다발의 치밀성을 향상시키거나, 탄소 섬유와 수지와와의 계면 접착성을 조정하거나, 혹은 그 양쪽에 의해 제어할 수 있다.

[0034] 본 발명의 탄소 섬유 다발은, 스트랜드 강도 A'에 대한 스트랜드 강도 B'의 비율(스트랜드 강도 B' / 스트랜드 강도 A') 이하, 「강도 이용률  $\alpha$ 」라고 호칭하는 경우가 있음이 85% 이상이며, 바람직하게는 88% 이상이다. 강도 이용률  $\alpha$ 는 어느 탄소 섬유 다발을 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때의 강도 발현의 지표이다. 강도 이용률  $\alpha$ 가 85% 이상이면 탄소 섬유가 갖는 역학 특성을 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때에 효율적으로 발현할 수 있다. 강도 이용률  $\alpha$ 는 100%에 가까울수록 바람직하지만, 88% 이상이면 탄소 섬유 복합 재료로서 충분한 경우가 많다.

[0035] 본 발명의 탄소 섬유 다발의 단섬유 직경은 6.0 $\mu$ m 이상이며, 바람직하게는 6.6 $\mu$ m 이상, 보다 바람직하게는 6.8 $\mu$ m 이상이다. 스트랜드 강도와 단섬유 단면적으로부터 단섬유당의 파단 하중이 결정되기 때문에, 단섬유 직경은 단섬유당의 파단 하중에 영향을 준다. 또한, 단섬유 직경이 클수록 공정 중에서의 찰과에 의한 보풀일기가 적어지는 경향이 있으므로 품질에 영향을 준다. 단섬유 직경이 6.6 $\mu$ m 이상이면, 탄소 섬유를 생산할 때나 탄소

섬유 복합 재료로 할 때의 품위가 양호해지기 쉽다. 한편, 단섬유 직경이 지나치게 커지면 소성 공정에서, 단사(單絲) 내에서 반응이 불균일해질 가능성이 생기기 때문에 단섬유 직경은  $6.8\mu\text{m}$  이상이면 충분하며,  $8.0\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다.

- [0036] 본 발명의 탄소 섬유 다발은, 수지 처방 A 그리고 수지 처방 B에서의 스트랜드 강도, 강도 이용률  $\alpha$ , 단섬유 직경 모두가 위에 설명한 범위를 만족함으로써, 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때의 인장 강도 및 압력 용기로서의 내압성의 향상을 달성할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 탄소 섬유 다발은, 단섬유 직경(d. 단위는  $\mu\text{m}$ . 편의상, 「단섬유 직경 d」라고 호칭하는 경우가 있음)과 단섬유 루프법으로 평가되는 파단 직전의 루프폭(W. 단위는  $\mu\text{m}$ . 편의상, 「단섬유 루프법으로 평가되는 파단 직전의 루프폭 W」라고 호칭하는 경우가 있음)의 비  $d/W$ 와, 스트랜드 탄성률(E. 단위는 GPa)과의 곱  $E \times d/W$ 가 12.6GPa 이상인 것이 바람직하다. 또 여기에서, 이 스트랜드 탄성률(편의상, 「스트랜드 탄성률 E」라고 호칭하는 경우가 있음)은, 앞서 기술하는 수지 처방 A를 이용하여, 실시예의 항에 기재된 방법으로 구해진다. 이 곱  $E \times d/W$ 에 대해서, 상한으로서는 특별히 제한은 없고 높으면 높을수록 바람직하지만, 14GPa 이하로 하는 것이 실용적이다.
- [0038] 단섬유 루프법이란, 단섬유를 루프상으로 변형시킴으로써 단섬유에 부여한 스트레인과 단섬유 파단이나 좌굴(座屈) 등의 파괴 거동과의 관계를 조사하는 방법이다. 단섬유를 루프상으로 변형시키면, 단섬유의 내측에는 압축 스트레인, 외측에는 인장 스트레인이 부여된다. 인장 파괴 전에 압축 좌굴이 일어나는 점에서, 단섬유 루프법은, 종래는 탄소 섬유 다발의 단섬유 압축 강도의 시험 방법으로서 이용되는 경우가 많지만, 파단 스트레인을 평가함으로써 탄소 섬유 다발의 도달 가능 굽힘 강도라고도 할 수 있는 값을 평가할 수 있다. 즉,  $d/W$ 는 스트레인에 비례하는 값이며, 이 값과 스트랜드 탄성률 E와의 곱은, 강도에 상당하는 값이라고 할 수 있다. 단순히 탄소 섬유 다발의 스트랜드 강도를 높여도 복합 재료의 인장 강도는 높아지지 않는 경우가 있지만, 이러한  $E \times d/W$ 를 높임으로써 효과적으로 복합 재료의 인장 강도를 높일 수 있다. 이러한  $E \times d/W$ 의 상한에 특별히 제약은 없지만, 19.0GPa을  $E \times d/W$ 의 상한으로 하면 충분하다. 또, 이러한 파라미터는, 후술하는 본 발명의 탄소 섬유 다발의 제조 방법에 따라서 탄소 섬유 전구체 섬유 다발의 치밀성을 향상시킴으로써 제어할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 사이징제 함유 탄소 섬유 다발은, 하기하는 수지 처방 C를 이용하여 JIS R7608(2007)에 기재된, 수지 함침 스트랜드의 인장 시험에 따라서 평가한 스트랜드 강도(이하, 이 수지 처방 C에서의 스트랜드 강도를 「스트랜드 강도 C'」라고 호칭하는 경우가 있음)가 4.8GPa 이상 5.5GPa 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 하한이 5.0GPa 이상, 더 바람직하게는 하한이 5.2GPa 이상이다.
- [0040] 수지 처방 C: "Araldite(등록상표)" LY1564 SP CI / "Baxxodur(등록상표)" EC331 = 100 / 35(질량부)를 이용하고, 경화 조건으로서, 상압, 온도 80℃, 시간 120분, 그 후, 상압, 온도 110℃, 시간 240분을 이용한다.
- [0041] 수지 처방 C는, 웨트법에서의 필라멘트 와인딩용의 실용적인 수지이며, JIS R7608(2007)에 기재된 함침 방법으로 스트랜드 시험편을 제작하는데 적합한 점도를 갖고 있으며, 또한 수지 처방 C는 JIS R7608(2007)에 기재된 수지의 조합인 수지 처방 A와 비교하여 관능기가 많고, 탄소 섬유 다발과의 접착성이 높기 때문에, 스트랜드 강도 C'는, 어느 탄소 섬유 다발을 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때의 강도를 모델적으로 나타내는 지표로 할 수 있는 것을 발견했다.
- [0042] 스트랜드 강도 C'가 4.8GPa 이상이면 실제로 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때의 강도를 높이기 쉽다. 또한, 스트랜드 강도 C'가 5.0GPa 이상이면 실용상 매우 우수한 탄소 섬유 복합 재료가 되기 쉽고, 5.5GPa이면 충분한 경우가 많다.
- [0043] 스트랜드 강도 C'는, 후술하는 탄소 섬유의 제조 방법에 따라서 탄소 섬유 전구체 섬유 다발의 치밀성을 향상시키거나, 탄소 섬유와 수지와와의 계면 접착성을 조정하거나, 혹은 그 양쪽에 의해 제어할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 탄소 섬유 다발은, 스트랜드 강도 A'에 대한 스트랜드 강도 C'의 비율(스트랜드 강도 C' / 스트랜드 강도 A'). 이하, 「강도 이용률  $\beta$ 」라고 호칭하는 경우가 있음)이 85% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 88% 이상이다. 강도 이용률  $\beta$ 는 어느 탄소 섬유 다발을 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때의 강도 발현의 지표이다. 강도 이용률  $\beta$ 가 85% 이상이면 탄소 섬유가 갖는 역학 특성을 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때에 효율적으로 발현할 수 있다. 강도 이용률  $\beta$ 는 100%에 가까울수록 바람직하지만, 88% 이상이면 탄소 섬유 복합 재료로서 충분한 경우가 많다.
- [0045] 본 발명의 탄소 섬유 다발은 계면 전단 강도가 16MPa 이하인 것이 바람직하고, 12MPa 이상 16MPa 이하인 것이 보다 바람직하다. 계면 전단 강도는 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때의 수지와와의 접착성을 나타내는 지표이다. 탄소



섬유와 수지와의 접착성이 낮으면 탄소 섬유와 수지와의 계면에서 박리가 생겨 탄소 섬유 복합 재료 전체의 파단으로 이어지는 경우가 있다. 12MPa 이상, 바람직하게는 14MPa 이상이면 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때에 실용상 계면에서의 박리를 억제하는 것을 기대할 수 있다. 탄소 섬유와 수지와의 접착성이 지나치게 높으면 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때에 파단 기점에서의 응력 집중이 생기기 쉽고, 탄소 섬유 강화 복합 재료 전체의 파단으로 이어지기 때문에 16MPa 이하로 하는 것이 스트랜드 강도 B', 스트랜드 강도 C' 혹은 실제로 탄소 섬유 강화 복합 재료로 했을 때의 강도를 높이기 쉬운 점에서 바람직하다.

[0046] 또한, 탄소 섬유 다발은, 단섬유 직경이 6.6 $\mu$ m 이상이며, 스트랜드 강도 A'가 5.0GPa 이상 6.0GPa 이하이며, 스트랜드 강도 C'가 4.8GPa 이상 5.5GPa 이하이며, 강도 이용률  $\beta$ 가 85% 이상 100% 이하이며, 계면 전단 강도가 16MPa 이하인 것이 바람직하다. 이들을 동시에 충족시키는 탄소 섬유 다발로 함으로써, 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때의 인장 강도 및 압력 용기로서의 내압성을 향상하는데 있어서 유리한 것으로 할 수 있다. 또, 이들의 파라미터는 상기의 바람직한 범위를 채택할 수 있고, 또한, 탄소 섬유 다발은, 또한, 본 명세서에 기재하는 바람직한 태양(態樣)으로 할 수 있다.

[0047] 본 발명의 탄소 섬유 다발의 제조에 이용되는 탄소 섬유 전구체 섬유 다발은, 구성하는 단사의 단면 형상이 진원에 가깝고, 또한 표면의 요철이 작은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 탄소 섬유 전구체 섬유 다발의 진원도는 0.80 ~ 0.99의 범위인 것이 바람직하고, 0.90 ~ 0.99의 범위인 것이 보다 바람직하다. 또한 탄소 섬유 전구체 섬유 다발의 표면적비는 1.00 ~ 1.08의 범위인 것이 바람직하고, 1.00 ~ 1.05의 범위인 것이 보다 바람직하다. 전구체 섬유 다발에 있어서의 단사의 단면 형상이 진원으로부터 멀어지면, 탄소 섬유 다발로서 응력을 부하했을 때에 응력 집중을 발생하여 파단될 가능성이 높아진다. 이러한 응력 집중을 피하는 관점에서 표면적비는 1.08 이하인 것이 바람직하고, 또한 마찬가지로 이유로 진원도도 0.80 이상으로 하는 것이 바람직하다. 이러한 진원도, 표면적비는 후술하는 방법에 의해 측정할 수 있고, 방사 조건에 의해 제어할 수 있다. 예를 들면, 응고욕(凝固浴)보다 고온으로 유지한 방사 용액을 구금(口金)으로부터 일단 공중으로 토출하여, 비교적 저온으로 유지한 응고욕 중에 도입하고, 중합체 농도, 응고욕의 용매 농도, 온도를 설정하여, 얻어진 응고사(凝固絲)에 연신, 수세(水洗), 유제(油劑) 처리, 스팀 연신 등을 실시함으로써 특정 진원도와 표면적비를 갖는 탄소 섬유 전구체 섬유 다발을 제조하고, 내염화, 탄화함으로써 제조할 수 있다. 탄소 섬유 전구체 섬유로 제어한 진원도, 표면적비는, 탄소 섬유화해도 거의 같은 값으로 유지되는 점에서, 본 발명의 탄소 섬유 다발은, 바람직하게, 진원도는 0.80 ~ 0.99의 범위이며, 또한, 바람직하게, 표면적비는 1.00 ~ 1.08의 범위이다.

[0048] 본 발명의 탄소 섬유 다발에 이용하는 사이징제로서는, 에폭시기를 포함하는 성분이 적어도 1종류 포함되어 있는 것이 바람직하고, 또한, 탄소 섬유 다발을 N,N-디메틸포름아미드에 침지하여 초음파 처리함으로써 용출된 사이징제의 에폭시값을  $X_{\text{meq.}} / \text{g}$ 으로 하고, 탄소 섬유 다발에 부여된 사이징제 부착 비율을 Y질량%가 하기 식 1의 관계를 충족시키는 것이 바람직하고, 또한 하기 식 2의 관계를 충족시키는 것이 보다 바람직하다.

[0049]  $0.10\text{meq.} / \text{g} \leq X \times Y \leq 0.68\text{meq.} / \text{g} \cdots \text{식 1}$

[0050]  $0.10\text{meq.} / \text{g} \leq X \times Y \leq 0.40\text{meq.} / \text{g} \cdots \text{식 2.}$

[0051] 에폭시값이란, 사이징제 1g당 포함되는 에폭시기의 양을 나타내는 지표이며 에폭시값이 클수록 사이징제 1g당의 에폭시기가 많이 포함된다. 또한, 사이징제 부착 비율은, N,N-디메틸포름아미드에 침지하여 초음파 처리하는 탄소 섬유 다발의 질량을 100질량%로 했을 때의 용출되는 사이징제의 총 질량을 백분율(질량%)로 나타낸 것이다.

[0052] 따라서, 식 1 및 식 2에서의  $X \times Y$ 란, 탄소 섬유 다발의 단위 질량, 즉 1g당 포함되는 에폭시기의 다과(多寡)를 나타내는 지표이며,  $X \times Y$ 가 크면 탄소 섬유 다발과 수지와의 계면 접착성을 높이기 쉽다. 탄소 섬유와 수지와의 접착성이 낮으면 탄소 섬유와 수지와의 계면에서 박리가 생겨 탄소 섬유 복합 재료 전체의 파단으로 이어지기 때문에 바람직하지 않고, 한편으로 탄소 섬유와 수지와의 접착성이 지나치게 높으면 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때에 파단 기점에서의 응력 집중이 생기기 쉽고, 탄소 섬유 복합 재료 전체의 파단으로 이어지기 때문에 바람직하지 않다.

[0053]  $X \times Y$ 를 식 1의 범위로 제어함으로써 실제로 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때의 강도를 높이기 쉽다. 또한,  $X \times Y$ 를 식 2의 범위로 제어함으로써 실용상 매우 우수한 탄소 섬유 복합 재료가 되기 쉽다.

[0054] 본 발명의 탄소 섬유 다발은 드레이프값이, 0cm 초과 18cm 이하인 것이 바람직하고, 4cm 이상 16cm 이하인 것이 보다 바람직하고, 4cm 이상 10cm 이하인 것이 더 바람직하다. 드레이프값이란 탄소 섬유 다발의 단단함을 나타내는 지표이며, 드레이프값이 클수록 탄소 섬유 다발이 단단한 특성을 나타낸다.

- [0055] 드레이프값이 4cm 미만인 경우, 섬유 다발이 부드러워지기 때문에, 복합 재료의 제조 시에 보빈으로부터 인출(引出)한 사조(絲條)를 가지런히 맞추는 것을 목적으로 한 빗 등의 가이드로 절곡(折曲)이나 꼬임이 발생하기 쉬워진다. 절곡이나 꼬임이 발생하면, 그 부분은 개섬되기 어려워져, 개섬 불균일이 생기기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 드레이프값이 18cm보다 큰 경우, 섬유 다발이 단단하기 때문에 빗 등의 가이드와 접촉하여 변형할 때에 보풀이 생기기 쉬워지는 경우가 있다. 드레이프값이 4cm 이상 10cm 이하이면 가이드와 접촉했을 때의 개섬 불균일과 보풀의 발생을 모두 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0056] 본 발명의 탄소 섬유 다발은 필라멘트 수가 12,000개 이상인 것이 바람직하고, 24,000개 이상인 것이 보다 바람직하다. 필라멘트 와인딩으로 복합 재료를 제조할 때에, 생산성은 사속(絲速)과 필라멘트 수에 의존하기 때문에, 필라멘트 수가 많음으로써 복합 재료를 효율적으로 제조할 수 있다. 필라멘트 수가 12,000개 이상이면 생산성의 관점에서 만족할 수 있다. 필라멘트 수의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 필라멘트 수가 많을수록 연신 공정 중에서의 실(絲) 다발 이외의 연신 불균일에 의한 눈금 편차가 생기기 쉬워진다. 그 때문에, 필라멘트 수는 36,000개 이하가 바람직하다.
- [0057] 다음으로 본 발명의 탄소 섬유 다발을 얻는데 바람직한 탄소 섬유 다발의 제조 방법에 대해서 기술한다.
- [0058] 본 발명의 탄소 섬유 전구체 섬유 다발은, 폴리아크릴로니트릴 공중합체의 방사 용액을 방사하여 얻을 수 있다. 폴리아크릴로니트릴 공중합체로서는, 아크릴로니트릴만으로부터 얻어지는 단독 중합체뿐만 아니라, 주성분인 아크릴로니트릴에 더하여 다른 단량체를 이용해도 좋다. 구체적으로, 폴리아크릴로니트릴 공중합체는, 아크릴로니트릴을 90 ~ 100질량%, 공중합 가능한 단량체를 10질량% 미만 함유하는 것이 바람직하다.
- [0059] 아크릴로니트릴과 공중합 가능한 단량체로서는, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산 및 그들 알칼리 금속염, 암모늄염 및 저급 알킬에스테르류, 아크릴아미드 및 그 유도체, 알릴설폰산, 메탈릴설폰산 및 그들의 염류 또는 알킬에스테르류 등을 이용할 수 있다.
- [0060] 상기한 폴리아크릴로니트릴 공중합체를, 디메틸설폭시드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 질산, 염화아연 수용액, 로탄소다 수용액 등 폴리아크릴로니트릴 공중합체가 가용인 용매에 용해하여, 방사 용액으로 한다. 폴리아크릴로니트릴 공중합체의 제조에 용액 중합을 이용하는 경우, 중합에 이용되는 용매와 방사 용매를 같은 것으로 해 두면, 얻어진 폴리아크릴로니트릴 공중합체를 분리하여, 방사 용매에 재용해하는 공정이 불필요해져 바람직하다.
- [0061] 탄소 섬유 전구체 섬유 다발을 제조함에 있어서, 제사(製絲) 방법은 건습식 방사법 및 습식 방사법 중 어느 것을 이용해도 좋지만, 얻어지는 탄소 섬유 다발의 결절 강도에 유리한 건습식 방사법을 이용하는 것이 바람직하다. 제사 공정은, 건습식 방사법에 의해 방사 구멍으로부터 응고욕에 방사 원액을 토출시켜 방사하는 방사 공정과, 상기 방사 공정에서 얻어진 섬유를 수욕(水浴) 중에서 세정하는 수세 공정과, 상기 수세 공정에서 얻어진 섬유를 수욕 중에서 연신하는 수욕 연신 공정과, 상기 수욕 연신 공정에서 얻어진 섬유를 건조 열처리하는 건조 열처리 공정으로 이루어지고, 필요에 따라, 상기 건조 열처리 공정에서 얻어진 섬유를 스팀 연신하는 스팀 연신 공정을 포함해도 좋다. 또한, 필요에 따라, 탄소 섬유 다발의 필라멘트 수와 일치하도록 합사(合絲) 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 또, 각 공정의 순서를 적절히 교체하는 것도 가능하다. 방사 원액은, 상기한 폴리아크릴로니트릴계 중합체를, 디메틸설폭시드, 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드 등의 폴리아크릴로니트릴이 가용인 용매에 용해한 것이다.
- [0062] 상기 응고욕에는, 방사 원액의 용매로서 이용한 디메틸설폭시드, 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드 등의 용매와, 응고 촉진 성분을 포함시키는 것이 바람직하다. 응고 촉진 성분으로서, 상기 폴리아크릴로니트릴계 중합체를 용해하지 않으며, 또한 방사 용액에 이용하는 용매와 상용성(相溶性)이 있는 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 응고 촉진 성분으로서 물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0063] 아크릴계 중합체 용액을 방사한 응고사의 팽윤도(이하, 「응고사 팽윤도」, 혹은 단순히 「팽윤도」라고도 기재함)는 120% 미만으로 제어하는 것이 바람직하고, 110% 미만으로 제어하는 것이 보다 바람직하다. 팽윤도가 3% 미만이면, 수세 공정에서의 탈용매에 시간을 갖는 점에서, 하한은 3% 정도이다. 팽윤도는 3 ~ 120%로 제어하는 것이 탄소 섬유의 인장 강도 및 프로세스성의 밸런스가 취해지기 때문에, 더 바람직하다. 응고사 팽윤도는 탄소 섬유 전구체 섬유 다발의 치밀성을 반영하는 지표이며, 탄소 섬유 전구체 섬유 다발이 치밀한 쪽이 얻어지는 탄소 섬유 다발의 치밀성을 향상하기 쉽다. 응고사 팽윤도는 응고 공정의 장력을 저하시킴으로써 저하시킬 수 있다. 예를 들면 응고욕 방출에서의 단섬유 개수를 늘리거나, 고정 가이드를 프리 롤러로 하거나, 고정 가이드나 프리 롤러 표면의 마무리를 요철 가공(梨地加工)으로 함으로써 단사 1개당 걸리는 마찰을 저감하

거나, 혹은 응고욕의 조성이나 온도를 조정함으로써 응고욕 액의 점도를 낮추거나, 응고욕 중에서의 사도(絲道)를 변경하거나, 정류(整流)를 행함으로써, 응고욕 액으로부터 단사가 받는 유체 저항을 저감함으로써, 응고사 장력을 저감할 수 있다.

[0064] 본 발명에 있어서, PAN계 중합체 용액을 응고욕 액 중에 도입하여 응고시킨 후, 수세 공정, 연신 공정, 유제 부여 공정 및 건조 공정을 거쳐, 탄소 섬유 전구체 섬유 다발이 얻어진다.

[0065] 수세 공정은, 공중 체류 공정을 거친 응고 섬유 다발을 수세욕에 도입하고, 응고 섬유 다발로부터 유기 용제를 더 제거하는 목적으로 도입된다. 수세 공정에서의 섬유의 주행 통과성을 향상시키기 위해, 1 ~ 1.5배의 연신을 수세 공정 내에서 실시해도 좋다.

[0066] 연신 공정은, 통상, 30 ~ 98℃의 온도로 온조(溫調)된 단일 또는 복수의 연신욕(延伸浴) 중에서 행할 수 있다. 연신 공정에서의 욕 중에서의 연신을 욕 중 연신이라고 하고, 그 배율을 욕 중 연신 배율이라고 한다. 욕 중 연신 배율은, 2 ~ 2.8배가 되도록 설정하는 것이 바람직하다. 유제 부여 공정 전의 토탈의 연신 배율이 3배를 초과하면 표층의 치밀성이 저하되어, 유제가 섬유 내에 침투하기 쉬워진다. 유제 부여 공정 전의 토탈의 연신 배율이란, 수세 공정에서의 연신 배율과 욕 중 연신 배율과의 곱이다.

[0067] 유제 부여 공정은, 욕 중 연신 공정 후, 섬유끼리의 접촉을 방지하는 목적으로부터, 유제를 부여하는 공정이다. 본 공정에서 이용되는 유제로서는, 실리콘을 주성분으로 하는 유제를 이용하는 것이 바람직하다. 유제에 실리콘이 포함되어 있지 않으면, 내열화 공정에서의 섬유간 접촉을 억제할 수 없어, 스트랜드 강도가 저하된다. 또한, 실리콘 유제는, 내열성이 높은 아미노 변성 실리콘 등의 변성된 실리콘을 함유하는 것을 이용하는 것이 바람직하다. 그 외의 실리콘 유제로서는, 에폭시 변성, 알킬렌옥사이드 변성에 의해 변성된 실리콘 등을 들 수 있다.

[0068] 건조 공정은, 공지(公知)된 방법을 이용할 수 있다. 또한, 생산성의 향상이나 결정 배향도의 향상의 관점에서, 건조 공정 후에 가열 열매(熱媒) 중에서 연신하는 것이 바람직하다. 가열 열매로서는, 예를 들면, 가압 수증기 혹은 과열 수증기가 조업 안정성이나 비용의 면에서 바람직하게 이용된다.

[0069] 또, 건조 공정 후에, 건열 연신 공정이나 증기 연신 공정을 더 더해도 좋다.

[0070] 다음으로, 본 발명의 탄소 섬유 다발의 제조 방법에 대해서 설명한다. 본 발명의 탄소 섬유 다발의 제조 방법에서는, 예를 들면 상기한 방법에 의해 제조된 탄소 섬유 전구체 섬유 다발을, 200 ~ 300℃의 온도의 산화성 분위기 중에서 내열화 처리하는 내열화 공정, 500 ~ 1,200℃의 최고 온도의 불활성 분위기 중에서 예비 탄화 처리하는 예비 탄화 공정, 그 다음에 1,200 ~ 2,000℃의 최고 온도의 불활성 분위기 중에서 탄화 처리하는 탄화 공정을 행함으로써 탄소 섬유 다발을 제조한다.

[0071] 내열화 처리에 있어서의 산화성 분위기로서는, 공기가 바람직하게 채용된다. 본 발명에 있어서, 예비 탄화 처리나 탄화 처리는 불활성 분위기 중에서 행해진다. 불활성 분위기에 이용되는 가스로서는, 질소, 아르곤 및 크세논 등을 예시할 수 있고, 경제적인 관점에서는 질소가 바람직하게 이용된다.

[0072] 얻어진 탄소 섬유 다발은 그 표면 개질을 위해, 전해 처리를 할 수 있다. 전해 처리에 의해, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료에 있어서 탄소 섬유 매트릭스와의 접착성을 적정화할 수 있기 때문이다. 전해 처리 후, 탄소 섬유 다발에 집속성(集束性)을 부여하기 위해, 사이징 처리를 실시한다. 사이징제에는, 사용하는 수지의 종류에 따라, 매트릭스 수지와 상용성이 좋은 사이징제를 적절히 선택할 수 있지만, 탄소 섬유 복합 재료로 했을 때의 탄소 섬유와 수지 사이의 계면 박리의 억제와 응력 집중의 완화를 양립하여, 양호한 역학 특성을 발현하기 위해 접착성을 제어하는 것이 중요하다.

[0073] 그러기 위해서는 예를 들면 전해액의 종류나 농도와 같은 전해 처리 조건이나 사이징제의 부착 비율의 최적화를 행하거나, 사이징제에 포함되는 관능기량을 제어하는 것이 바람직하다. 사이징제에 에폭시기가 포함되는 경우에는, 에폭시기를 사전에, 혹은 탄소 섬유 다발에 사이징제를 부여한 후에 가수분해함으로써 에폭시기의 양을 조정해 두는 것이 바람직하다.

[0074] 본 발명의 탄소 섬유 다발을 이용한 탄소 섬유 강화 복합 재료의 제작 공정은, 공지된 방법을 이용할 수 있고, 항공·우주, 자동차, 철도 차량, 선박, 토목 건축 및 스포츠 용품 등의 수많은 분야에 사용할 수 있다. 특히, 압력 용기 등의 중공(中空)의 용기나, 원통의 제조에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0075] 실시예

- [0076] 본 발명에 있어서 이용되는 각종 물성값의 측정 방법은, 다음과 같다.
- [0077] <응고사 장력>
- [0078] 응고사 장력은 응고 공정 중의 응고속 방출 개소에서 측정했다. 장력은, 장력계를 이용하여 주행하는 사조를 사이에 두고 하중을 측정하고, 그 하중을 측정 개소의 공정 사조의 섬도(dtex)로 나누어 구했다.
- [0079] <응고사 팽윤도의 판정>
- [0080] 우선, 응고사를 약 10g 샘플링하여, 12시간 이상 수세한다. 다음으로 원심탈수기(예를 들면 KOKUSAN Co., Ltd. 제조 H-110A)에서 3,000rpm으로 3분간 탈수하여 탈수 후의 섬유 질량(단위는 g)을 구한다. 그 후, 탈수 후의 샘플을 105℃에서 온조된 건조기에서 2.5시간 건조하고, 건조 후의 섬유 질량(단위는 g)을 구하여 하기 식에 의해 응고사 팽윤도를 산출한다. 또, 소수점 이하를 반올림하여 정수로 했다.
- [0081] 식: 응고사 팽윤도(%) = ((탈수 후의 섬유 질량 - 건조 후의 섬유 질량) / 건조 후의 섬유 질량) × 100.
- [0082] 산출한 팽윤도는 다음의 기준에 기초하여 4단계 평가했다.
- [0083] S: 팽윤도 3% 이상 110% 미만
- [0084] A: 팽윤도 110% 이상 120% 미만
- [0085] B: 팽윤도 120% 이상 150% 미만
- [0086] C: 팽윤도 3% 미만, 또는, 150% 이상.
- [0087] <총 섬도>
- [0088] 측정하는 탄소 섬유 다발에 대해서, 길이 10m분을 샘플링하여, 120℃에서 2시간 절건(絶乾)시킨 후에 측정한 질량(단위는 g)을 10으로 나눔으로써, 1m당의 질량인 총 섬도(단위는 g/m)를 구했다.
- [0089] <밀도>
- [0090] 측정하는 탄소 섬유 다발에 대해서, 120℃에서 2시간 절건시키고 나서 측정을 행했다. 밀도의 측정에는 건식 자동 밀도계를 이용하고, 측정 매체로서 질소, 시료 용기는 10cc 타입을 이용하고, 시료량은 체적으로 3 ~ 6cc가 되도록 조정했다. 측정은 3회 행하고, 그 평균값을 이용했다. 또, 본 측정에서는, Shimadzu Corporation 제조 AccuPyc 1330형 건식 자동 밀도계를 이용했다.
- [0091] <단섬유 직경>
- [0092] 상기 방법으로 구한 총 섬도(g/m)와 밀도(g/m³) 및 측정에 이용한 탄소 섬유 다발의 필라멘트 수로부터 산출했다. 또, 단섬유 직경 d의 단위는, μm로서 구했다.
- [0093] <탄소 섬유 다발의 스트랜드 강도, 스트랜드 탄성률>
- [0094] 탄소 섬유 다발의 스트랜드 강도, 스트랜드 탄성률은, JIS R7608(2007)의 수지 함침 스트랜드 강도 시험법에 준거하여, 각각의 수지 처방(수지 처방 A, 수지 처방 B, 수지 처방 C, 수지 처방 D)을 이용하여 구했다. 또, 경화 조건은 각 수지 처방에 나타내는 바와 같으며, 수지 처방 B, 수지 처방 C 및 수지 처방 D는, 수지 처방 A를 대신하여 각 처방을 이용하고, 또한, 수지 처방 B 및 수지 처방 D는 함침 시에 60℃로 가온했다. 탄소 섬유 다발의 스트랜드 10개를 측정하고, 그 평균값을 스트랜드 강도, 스트랜드 탄성률로 한다. 스트랜드 탄성률은 스트레인 범위 0.1 ~ 0.6%의 범위에서 측정했다. 또, 후술하는 단섬유 루프 시험에 있어서의 스트랜드 탄성률(스트랜드 탄성률 E)에는 수지 처방 A에서의 측정 결과를 이용했다.
- [0095] <단섬유 루프 시험>
- [0096] 길이 약 10cm의 단섬유를 슬라이드 유리 상에 두고, 중앙부에 글리세린을 1 ~ 2방울 떨어뜨려 단섬유 양단부를 섬유 둘레 방향으로 가볍게 비틀어 단섬유 중앙부에 루프를 1개 만들고, 그 위에 커버 유리를 둔다. 이를 현미경의 스테이지에 설치하고, 토탈 배율이 100배, 프레임 레이트가 15프레임 / 초의 조건으로 동영상 촬영을 개시한다. 루프가 시야로부터 벗어나지 않도록 스테이지를 매번 조절하면서, 루프시킨 섬유의 양단을 손가락으로 슬라이드 유리 방향으로 밀면서 역방향으로 일정 속도로 인장(引張)함으로서, 단섬유가 파단될 때까지 스트레인을 가했다. 코마 이송에 의해 파단 직전의 프레임을 특정하고, 화상 해석에 의해 파단 직전의 루프의 폭 W를 측정했다. 단섬유 직경 d를 루프의 폭 W로 나누어 d/W를 산출했다. 측정은 20회 행하고, d/W의 평균값을 구



하고, 이  $d/W$ 의 평균값에 스트랜드 탄성률을 곱함으로써  $E \times d/W$ 를 구했다.

[0097] <계면 전단 강도의 측정>

[0098] 계면 전단 강도의 측정은, 다음의 (1) ~ (4)의 절차로 행했다.

[0099] (1) 수지의 조제

[0100] 비스페놀 A형 에폭시 화합물 "jER(등록상표)" 828(Mitsubishi Chemical Corporation 제조) 100질량부와 메타페닐렌디아민(Sigma-Aldrich Japan 제조) 14.5질량부를, 각각 용기에 넣었다. 그 후, 상기의 jER828의 점도 저하와 메타페닐렌디아민의 용해를 위해, 75℃의 온도에서 15분간 가열했다. 그 후, 양자(兩者)를 잘 혼합하고, 80℃의 온도에서 약 15분간 진공 탈포를 행했다.

[0101] (2) 탄소 섬유 단사를 전용 몰드에 고정

[0102] 탄소 섬유 다발로부터 단섬유 1개를 빼내어, 덤벨형 몰드의 길이 방향으로 단섬유에 일정 장력을 부여한 상태에서 양단을 접착제로 고정했다. 그 후, 탄소 섬유 및 몰드에 부착된 수분을 제거하기 위해, 80℃의 온도에서 30분간 이상 진공 건조를 행했다. 덤벨형 몰드는 실리콘 고무제이고, 주형(注型) 부분의 형상은, 중앙 부분 폭 5mm, 길이 25mm, 양단 부분 폭 10mm, 전체 길이 150mm인 것을 이용했다.

[0103] (3) 수지 주형부터 경화까지

[0104] 상기 (2)의 절차의 진공 건조 후의 몰드 내에, 상기 (1)의 절차로 조정한 수지를 흘려 넣고, 오븐을 이용하여, 승온 속도 1.5℃ / 분으로 75℃의 온도까지 상승하여 2시간 보지(保持) 후, 승온 속도 1.5℃ / 분으로 125℃의 온도까지 상승하여 2시간 보지 후, 강온 속도 2.5℃ / 분으로 30℃의 온도까지 강온했다. 그 후, 탈형(脫型)하여 시험편을 얻었다.

[0105] (4) 계면 전단 강도의 측정

[0106] 상기 (3)의 절차에서 얻어진 시험편에 섬유축 방향(길이 방향)으로 인장력을 부여하고, 스트레인을 12% 발생시킨 후, 편광 현미경을 이용하여, 시험편 길이 방향 중심부 22mm의 범위에서, 시험편 중에 포매(包埋)된 단섬유가 파단된 개소의 수 N(개)를 측정했다. 다음으로, 평균 파단 섬유 길이  $l_a$ 를,  $l_a(\mu m) = 22 \times 1,000(\mu m) / N$  (개)의 식에 의해 계산했다. 다음으로, 평균 파단 섬유 길이  $l_a$ 로부터 임계 섬유 길이  $l_c$ 를,  $l_c(\mu m) = (4/3) \times l_a(\mu m)$ 의 식에 의해 계산했다. 상기 방법으로 구한 스트랜드 강도  $A'$ 와 단섬유 직경  $d$ 를 이용하여, 탄소 섬유와 수지 계면의 접착 강도의 지표인 계면 전단 강도를, 다음 식으로 산출했다. 측정은 5회 행하고, 산술 평균을 시험 결과로 했다.

[0107] 계면 전단 강도(MPa) = 스트랜드 강도  $A'$ (MPa)  $\times$  단섬유 직경  $d(\mu m) / (2 \times l_c)(\mu m)$ .

[0108] <진원도>

[0109] 탄소 섬유 전구체 섬유 다발 혹은 탄소 섬유 다발을 면도기로 섬유축에 수직으로 절단하고, 광학 현미경을 이용하여 단섬유의 단면 형상을 관찰했다. 측정 배율은, 가장 가는 단섬유가 1mm 정도로 관찰되도록 배율 200 ~ 400배로 했다. 얻어진 화상을 화상 해석함으로써 단사의 단면적과 둘레 길이를 구하고, 그 단면적으로부터 진원이라고 가정했을 때의 단사의 단면의 직경(섬유경)을 0.1 $\mu m$  단위로 계산하여 구하고, 하기 식을 이용하여 진원도를 구했다. 진원도는 무작위로 선택한 10개의 단사의 평균값을 이용했다.

[0110] 진원도 =  $4\pi S / L^2$  (식 중, S는 단사의 단면적(단위는,  $\mu m^2$ )을 나타내고, L은 단사의 둘레 길이(단위는  $\mu m$ )를 나타냄).

[0111] <표면적비>

[0112] 탄소 섬유 전구체 섬유 다발 혹은 탄소 섬유 다발로부터 단섬유를 빼내고, 빼낸 단사를 몇 개 시료대에 놓고, 양단을 접착액(예를 들면, 문구의 수정액)으로 고정한 것을 샘플로 하여, 원자간력 현미경(Seiko Instruments Inc. 제조, SPI3800N / SPA-400)을 이용하여, 하기 조건으로 3차원 표면 형상의 상(像)을 얻었다.

[0113] · 탐침: 실리콘 캔틸레버(Seiko Instruments Inc. 제조, DF-20)

[0114] · 측정 모드: 다이내믹 포스 모드(DFM)

[0115] · 주사 속도: 1.5Hz

- [0116] · 주사 범위:  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$
- [0117] · 분해능: 256픽셀  $\times$  256픽셀
- [0118] 얻어진 측정 화상은, 섬유 단면의 곡률을 고려하여, 부속의 소프트웨어에 의해, 화상의 전체 데이터로부터 최소 제곱법에 의해 1차 평면을 구하여 피팅하고, 면내의 기울기를 보정하는 1차 기울기 보정을 행하고, 이어서 마찬가지로 2차 곡선을 보정하는 2차 기울기 보정을 행한 후, 부속의 소프트웨어에 의해 표면 거칠기 해석을 행하여, 평활하다고 가정한 표면에 대한 표면적비를 산출했다. 측정은, 서로 다른 단사 5개를 랜덤으로 샘플링 하여, 단사 1개에 대해, 각 1회씩, 합계 5회 행하고, 그 산출 평균값을 표면적비로 했다.
- [0119] <탄소 섬유 다발에 부여된 사이징제 부착 비율( $S_z$  부착 비율)의 측정>
- [0120]  $2.0 \pm 0.5\text{g}$ 의 시료를 칭량( $W_1$ )(소수점 넷째 자리까지 판독)한 후, 50밀리리터 / 분의 질소 기류 중,  $450^\circ\text{C}$ 의 온도로 설정한 전기로(용량  $120\text{cm}^3$ )에 15분간 방치하여, 사이징제를 완전히 열분해시킨다. 그리고, 20리터 / 분의 건조 질소 기류 중의 용기에 옮겨, 15분간 냉각한 후의 탄소 섬유 다발을 칭량( $W_2$ )(소수점 넷째 자리까지 판독)하여,  $W_1 - W_2$ 에 의해 사이징제 부착량을 구한다. 이 사이징제 부착량을  $W_1$ 로 나눈으로써 사이징 함유 탄소 섬유 다발 전체를 100질량%로 했을 때의 질량%로 환산한 값(소수점 셋째 자리를 반올림)을, 부착된 사이징제의 부착 비율(질량%)로 한다. 측정은 2회 행하고, 그 평균값을 사이징제의 부착 비율(질량%)로 한다.
- [0121] <에폭시값의 측정>
- [0122] 시료 30g을 온도  $25^\circ\text{C}$ 의 N,N-디메틸포름아미드 150ml 중에 침지하고, 주파수 40kHz로 각 30분간의 초음파 처리를 3회 행함으로써 섬유로부터 용출시킨 사이징제 용액을 분석함으로써 구했다. 또, 사이징제가 부여된 탄소 섬유 다발로부터 사이징제를 용출시켰을 때에, 탄소 섬유에 잔존하는 사이징제는 0.20질량% 이하가 되는 것이 바람직하다. 용출된 사이징제 용액을 이용하여, 염산으로 에폭시기를 개환(開環)시켜, 산염기 적정으로 에폭시값을 구한다.
- [0123] <드레이프값의 측정>
- [0124] 도 1에 나타내는 바와 같이, 50cm로 커팅된 탄소 섬유 다발(2)에, 온도  $25^\circ\text{C}$ 의 분위기하에서 추(3)를  $0.0375[\text{g} / \text{tex}]$ 의 하중으로 매달아, 30분 이상 방치하여 꼬임 성질을 들었다. 그 중앙부로부터 30cm의 길이의 부분을 샘플링하여, 도 2에 나타내는 바와 같이, 각이  $90^\circ$ 인 장방형의 수평대(4)로부터 탄소 섬유 다발이 25cm 비어져 나오도록, 탄소 섬유 다발(2)이 접히지 않도록 지지하면서 두고, 수평대(4) 상의 탄소 섬유 다발(2)을 테이프로 고정했다. 그 후, 수평대(4)로부터 비어져 나온 탄소 섬유 다발(2)의 받침을 제거하여 늘어뜨리고, 1초 후에 지점(支點)으로부터의 수평 거리(L)의 길이를 측정했다. 측정은 5회 행하고, 그 산출 평균값을 드레이프값으로 한다.
- [0125] <탄소 섬유 다발의 공정 통과성>
- [0126] 직경이 50mm, 표면 거칠기  $R_{\text{max}}$ 가  $0.3\mu\text{m}$ 인 금속 바(스테인리스제) 2개를, 150mm 간격, 또한, 탄소 섬유 다발이 각 금속 바에  $0.3925\pi(\text{rad}) \pm 0.04\pi(\text{rad})$ , 합계  $0.785\pi(\text{rad})$ 의 각도로 접촉하면서 통과하도록 상하 방향으로 배치한다. 그리고, 금속 바에 필라멘트 수 12,000개의 탄소 섬유 다발을 걸치고, 패키지로부터의 해석(解紓)장력을 800g으로 설정하고, 구동 롤로 4m / 분 견인하여 금속 바를 통과시키고, 2개째의 금속 바를 통과 후의 1분간의 보풀 수를 카운트하여 공정 통과성으로 한다.
- [0127] 탄소 섬유 다발의 공정 보풀 수(개 / m) = 보풀의 카운트 수(개) / 4(m)
- [0128] A: 공정 보풀 수가 3.5개 / m 이하
- [0129] B: 공정 보풀 수가 3.5개 / m 초과, 또한, 5.0개 / m 이하
- [0130] C: 공정 보풀 수가 5.0개 / m 초과
- [0131] 또, 측정하는 탄소 섬유 다발의 필라멘트 수가 24,000개인 경우에는 상기 해제 장력을 1,600g으로 설정하며, 또한 카운트한 공정 보풀 수를  $\sqrt{2}$ 로 나눈으로써 평가 기준을 가지런히 한 다음에 공정 통과성을 구했다. A 및 B가 본 발명에 있어서 바람직한 결과이며, A가 보다 바람직한 결과이다.
- [0132] <압력 용기의 내압성>
- [0133] 도 3에 나타내는 압력 용기의 수압 파열 시험 장치에, 시료인 압력 용기(11)를 설치하여, 수압 펌프(7)에 의해



송수·가압하여, 용기가 과열했을 때의 과열 압력을 측정했다. 측정은 3회 행하고, 그 산술 평균값에 대해서, 하기의 판정 기준에 의해 내압 성능을 평가했다. 또, 「-」는 결측(缺測)인 것을 나타낸다.

[0134] A: 과열 압력 75MPa 이상

[0135] B: 과열 압력 70MPa 이상 75MPa 미만

[0136] C: 과열 압력 70MPa 미만.

[0137] [사이징제의 조제]

[0138] 비스페놀 A에 수산화칼륨 촉매로 에틸렌옥사이드를 부가시킨 후, 촉매를 처리하여 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드(2몰) 부가물을 얻었다. 교반기, 교반 날개, 질소 시일(seal), 정류탑이 붙은 1L 플라스크 중에, 상기의 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 부가물 2몰과 말레인산 1.5몰, 세바스산 0.5몰을 투입하고, 액 중에 질소를 취입(吹入)하면서, 160℃에서 4시간 가열 교반을 행하고, 생성되는 물을 유거(留去)함으로써 얻어진 불포화 이염기산과 비스페놀류의 알킬렌옥사이드 부가물과의 축합물 2질량부와, "jER(등록상표)" 828(Mitsubishi Chemical Corporation 제조) 2질량부, 폴리옥시에틸렌(70몰) 스티렌화(5몰) 쿠틸페놀 1질량부와 증류수 95질량부로 이루어지는 수분산 에멀전을 조정함으로써 사이징제 i를 얻었다. 다음으로, 사이징제 i를 표 1의 조건으로 가열 처리하여, 사이징제 ii, 사이징제 iii를 얻었다.

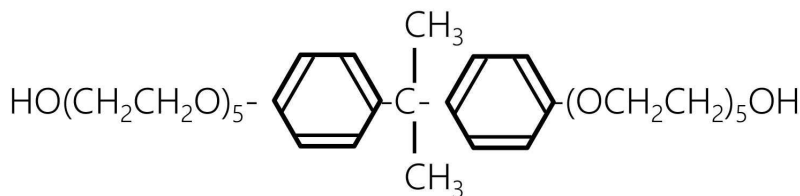
[0139] [표 1]

|          | 보관 온도<br>(℃) | 보관 시간<br>(시간) | 에폭시기를<br>포함하는 성분 |
|----------|--------------|---------------|------------------|
| 사이징제 i   | —            | —             | 유                |
| 사이징제 ii  | 55           | 140           | 유                |
| 사이징제 iii | 55           | 445           | 유                |

[0140]

[0141] 또한, 다음 식으로 나타내는 비스페놀 A 에틸렌옥사이드 10몰 부가물을 사이징제 iv로서 이용했다.

[0142] [화 1]



[0143]

[0144] [실시에 1]

[0145] 아크릴로니트릴과 이타콘산으로 이루어지는 공중합체를 디메틸설폭시드에 용해시켜, 방사 용액으로 했다. 얻어진 방사 용액을 구멍 수(孔數) 3,000개의 방사 구멍으로부터 일단, 공기 중으로 밀어내고, 디메틸설폭시드를 80질량%, 응고 촉진제인 물을 20질량%의 비율로 혼합하고(이하, 응고욕 액에 있어서의 응고 촉진제 이외의 성분이 차지하는 질량의 비율을 「응고욕 농도」라고도 기재함), 온도를 -5℃로 컨트롤한 응고욕 액에 도입하여 응고사를 얻었다. 이 응고사를 얻는 공정을 「응고 공정」이라고 약기한다.

[0146] 수세 공정에서는, 응고사를 수세욕에 도입하여 수세한 후, 연신 공정에서는, 90℃의 온수 중에서 욕 연신을 실시했다. 이때 토탈의 연신 배율은 2.3배로 했다. 이어서, 유제 부여 공정에서는, 이 섬유 다발에 대하여, 아미노 변성 실리콘계 실리콘 유제를 부여했다. 그 후, 180℃의 가열 롤러를 이용하여, 건조 처리를 행하고, 단 섬유 개수 12,000개로 하고 나서 가압 스팀 중에서 5배 연신함으로써, 제사 전체 연신 배율을 12배로 하고, 단 섬유 섬도 1.1dtex의 폴리아크릴로니트릴계 전구체 섬유 다발을 얻었다.

[0147] 다음으로, 얻어진 폴리아크릴로니트릴계 전구체 섬유 다발을, 이하의 소성 공정에서 처리하고, 탄소 섬유 다발로 했다.

[0148] 내염화 공정에서, 얻어진 폴리아크릴로니트릴계 전구체 섬유 다발을 온도 200 ~ 300℃의 공기 중에서 내염화 처리하고, 내염화 섬유 다발을 얻었다.

- [0149] 내염화 공정에서 얻어진 내염화 섬유 다발을, 예비 탄화 공정에서 최고 온도 800℃의 질소 분위기 중에서 예비 탄소화 처리를 행하고, 예비 탄소화 섬유 다발을 얻었다.
- [0150] 예비 탄화 공정에서 얻어진 예비 탄소화 섬유 다발을, 탄화 공정에서 질소 분위기 중 최고 온도 1,300℃에서 탄소화 처리를 행했다.
- [0151] 계속해서 황산 수용액을 전해액으로 하여 전해 표면 처리하고, 수세, 건조한 후, 사이징제 i 를 부여하고, 탄소 섬유 다발을 얻었다.
- [0152] 다음으로, "JER(등록상표)" 828 / dicyandiamide / 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea = 100 / 6.3 / 2(질량부)의 혼합물(혼합물 B)을 준비했다.
- [0153] 크릴, 키스 롤, 닙 롤, 와인더를 구비한 토우프레그 제조 장치를 이용하여, 얻어진 탄소 섬유 다발의 편면에, 60℃의 온도로 조정된 혼합물 B를, 토우프레그의 총 질량에 대한 부여량이 22 ~ 28질량%가 되도록 도공한 후, 닙 롤을 통과시키고, 상기 혼합물 B를 탄소 섬유 다발 내부까지 함침하여 토우프레그를 얻었다. 이때, 토우프레그의 보빈은, 초기 장력을 600 ~ 1,000gf, 와인드비를 6 ~ 10으로 하여, 권폭(卷幅)이 230 ~ 260mm인 원통형이 되도록, 2,300m를 종이관(紙管)에 권취(卷取)했다. 필라멘트 와인딩 성형 장치에, 7.5L의 폴리에틸렌제 라이너를 설치하고, 토우프레그를 라이너 전체에 권부(卷付)함으로써 압력 용기를 제작했다. 구체적으로는, 제1층으로서, 라이너의 축방향에 대하여 +89°의 각도를 이루는 후프층 및 라이너의 축방향에 대하여 -89°의 각도를 이루는 후프층을 그 두께가 1.4mm가 되도록 권부했다. 다음으로, 제2층으로서, 라이너의 축방향에 대하여 +20°의 각도를 이루는 헬리컬층 및 라이너의 축방향에 대하여 -20°의 각도를 이루는 헬리컬층을, 그 두께가 2.2mm가 되도록 권부했다. 또한, 제3층으로서, 라이너의 축방향에 대하여 +89°의 각도를 이루는 후프층 및 라이너의 축방향에 대하여 -89°의 각도를 이루는 후프층을, 그 두께가 0.6mm가 되도록 권부하여, 중간체를 얻었다. 상기 중간체를 경화로(硬化爐) 중에서 회전시키면서, 130℃에서 90분간 경화시켜, 내압 시험용 압력 용기를 얻었다. 결과를 표 2, 표 3에 정리했다.
- [0154] [실시에 2]
- [0155] 응고욕 액 중의 디메틸설폭시드를 79질량%(응고욕 농도 79질량%)로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 사이징제가 부여된 탄소 섬유 다발을 얻었다. 결과를 표 2, 표 3에 정리했다.
- [0156] [비교예 1]
- [0157] 응고 공정에서의 응고욕 액의 온도를 5℃, 응고 공정 방출 프리 롤러를 고정 가이드로 바꿈으로써 응고사가 받는 마찰 저항(응고사 장력)을 늘린 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 사이징제가 부여된 탄소 섬유 다발을 얻었다. 실시예 1 대비, 응고사 장력이 증가하여 응고사의 팽윤도가 증가하고 있으며, 얻어진 전구체 섬유 다발의 치밀성은 불충분했다. 스트랜드 강도 A'는 5.5GPa, 스트랜드 강도 B'는 4.5GPa이었다. 실시예 1과 비교하면 수지 처방 B를 이용했을 때의 스트랜드 강도의 저하가 크고, 강도 이용률  $\alpha$ 는 82%로 낮은 것이었다. 결과를 표 2, 표 3에 정리했다. 또한, 얻어진 압력 용기의 내압성도 실시예 1 대비 열위(劣位)였다.
- [0158] [실시에 3]
- [0159] 방사 구금의 구멍 수를 6,000개로 하여 응고욕 액 중의 디메틸설폭시드를 82질량%로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 사이징제가 부여된 탄소 섬유 다발을 얻었다. 이때 스트랜드 강도 A'는 5.5GPa, 스트랜드 강도 B'는 4.9GPa, 강도 이용률  $\alpha$ 는 89%가 되었다. 비교예 1과 비교하면, 전구체 섬유 다발의 치밀성이 양호한 실시예 3에서 스트랜드 강도 B'와 압력 용기의 내압성이 향상되는 결과가 되었다. 한편으로 스트랜드 강도 A'에 착목하면 실시예 3과 비교예 1은 모두 5.5GPa로 동등하여, 압력 용기의 내압성의 향상을 반영하지 않는 결과가 되었다. 결과를 표 2, 표 3에 정리했다.
- [0160] [실시에 4]
- [0161] 방사 구금의 구멍 수를 6,000개로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 사이징제가 부여된 탄소 섬유 다발을 얻었다. 방사 구금의 구멍 수를 늘려, 응고사 1개당이 부담하는 마찰 저항이 감소됨으로써 팽윤도는 실시예 1보다 양호한 판정이 되어, 치밀한 구조가 되고 있는 것이 시사되었다. 이때, 스트랜드 강도 A'는 5.7GPa, 스트랜드 강도 B'는 5.0GPa, 강도 이용률  $\alpha$ 는 88%가 되어, 실시예 1보다 수지 처방 B를 이용했을 때의 스트랜드 강도가 향상됨으로써 강도 이용률  $\alpha$ 도 높아졌다. 결과를 표 2, 표 3에 정리했다.
- [0162] [실시에 5]

[0163] 계면 전단 강도가 14MPa이 되도록 사이징제의 부착 비율을 변경한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 사이징제가 부여된 탄소 섬유 다발을 얻었다. 이때 스트랜드 강도 A'는 5.7GPa, 스트랜드 강도 B'는 5.2GPa, 강도 이용률은 91%가 되었다. 또한, 실시예 1, 비교예 1 대비 압력 용기의 내압성이 향상되었다. 결과를 표 2, 표 3에 정리했다.

[0164] [비교예 2]

[0165] 응고 공정에서의 사도를 바꿈으로써, 응고욕 액 중의 침지 시간을 0.2초가 되도록 인취(引取)하여 얻은 반응고 상태의 응고 섬유 다발을 공중에서 200초 체류시켜 치밀성을 향상시킨 다음에 수세 이후의 공정에 제공한 것 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 하여, 사이징제가 부여된 탄소 섬유 다발을 얻었다. 이때 응고사의 팽윤도는 비교예 1과 비교하여 개선이 보였지만, 스트랜드 강도 A'는 5.6GPa, 스트랜드 강도 B'는 4.7GPa로 향상되었지만, 강도 이용률  $\alpha$ 는 84%로, 탄소 섬유 강화 복합 재료로서 이용하기에는, 충분하지 않은 것이었다. 결과를 표 2, 표 3에 정리했다.

[0166] [비교예 3]

[0167] 방사 구금의 구멍 수를 6,000개로 한 것 이외에는 비교예 2와 마찬가지로 하여, 사이징제가 부여된 탄소 섬유 다발을 얻었다. 응고 공정에서의 침지 시간을 짧게 하기 위해 구금으로부터 토출된 방사 용액이 응고욕에 도입 되는 액면 부근에서 응고 섬유 다발을 공중으로 인취하는 사도로 되어 있기 때문에, 구금의 구멍 수를 늘리는 것에 수반하는 응고욕의 액면의 물결에 의해 응고사끼리 융착을 일으킨 결과, 전구체 섬유 다발을 안정적으로 얻을 수 없었다. 결과를 표 2, 표 3에 정리했다.

[0168] [표 2]

|     |   | 방사 구금<br>의 구멍 수 | 응고욕<br>온도<br>(°C) | 응고욕 농도<br>(질량%) | 응고사 장력<br>(mg<br>/ d t e x) | 응고사<br>팽윤도의<br>판정 | 전구체 섬유의<br>진원도 | 전구체 섬유의<br>표면적비 |
|-----|---|-----------------|-------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------|----------------|-----------------|
| 실시예 | 1 | 3,000           | -5                | 80              | 7.7                         | A                 | 0.90           | 1.03            |
| 실시예 | 2 | 3,000           | -5                | 79              | 7.1                         | S                 | 0.90           | 1.05            |
| 비교예 | 1 | 3,000           | 5                 | 80              | 10.8                        | C                 | 0.88           | 1.04            |
| 실시예 | 3 | 6,000           | -5                | 82              | 5.9                         | S                 | 0.91           | 1.03            |
| 실시예 | 4 | 6,000           | -5                | 80              | 5.9                         | S                 | 0.92           | 1.03            |
| 실시예 | 5 | 6,000           | -5                | 80              | 5.9                         | S                 | 0.92           | 1.03            |
| 비교예 | 2 | 3,000           | 5                 | 80              | 8.3                         | B                 | 0.90           | 1.03            |
| 비교예 | 3 | 6,000           | 5                 | 80              | —                           | —                 | —              | —               |

[0169]

[0170] [표 3]

|       | 단섬유 직경 d<br>( $\mu\text{m}$ ) | 스트랜드 강도<br>(GPa) |         | 강도 이용률<br>$\alpha$<br>(%) | 스트랜드<br>탄성률 E<br>(GPa) | 계면<br>전단 강도<br>(MPa) | 단섬유 루프<br>시험<br>Ex d/W<br>(GPa) | 압력 용기 |
|-------|-------------------------------|------------------|---------|---------------------------|------------------------|----------------------|---------------------------------|-------|
|       |                               | 수지 처방 A          | 수지 처방 B |                           |                        |                      |                                 |       |
| 실시에 1 | 6.8                           | 5.7              | 4.9     | 86                        | 226                    | 19                   | 12.6                            | B     |
| 실시에 2 | 6.7                           | 5.6              | 5.0     | 89                        | 225                    | 18                   | 12.7                            | —     |
| 비교예 1 | 6.8                           | 5.5              | 4.5     | 82                        | 222                    | 18                   | 12.1                            | C     |
| 실시에 3 | 7.0                           | 5.5              | 4.9     | 89                        | 224                    | 18                   | 12.8                            | B     |
| 실시에 4 | 6.9                           | 5.7              | 5.0     | 88                        | 225                    | 19                   | 12.7                            | —     |
| 실시에 5 | 6.9                           | 5.7              | 5.2     | 91                        | 225                    | 14                   | 12.7                            | A     |
| 비교예 2 | 6.8                           | 5.6              | 4.7     | 84                        | 226                    | 20                   | 12.5                            | —     |
| 비교예 3 | —                             | —                | —       | —                         | —                      | —                    | —                               | —     |

[0171]

[0172] [사이징제 부여 전의 탄소 섬유 다발의 조제]

[0173] 아크릴로니트릴과 이타콘산으로 이루어지는 공중합체를, 디메틸설폭시드에 용해시켜, 방사 용액으로 했다. 얻어진 방사 용액을 표 3에 나타내는 구멍 수의 방사 구멍으로부터 일단, 공기 중으로 밀어내고, 표 3에 나타내는 온도, 농도로 제어한 디메틸설폭시드의 수용액으로 이루어지는 응고욕에 도입하는 건습식 방사법에 의해 응고한 섬유 다발로 했다. 이 섬유 다발을, 상법(常法)에 의해 30 ~ 98℃에서 수세, 연신을 행했다. 이어서, 이 수욕 연신 후의 섬유 다발에 대하여, 아미노 변성 실리콘계 실리콘 유제를 부여하고, 160℃의 가열 롤러를 이용하여, 건조 치밀화 처리를 행하고, 필라멘트 수 12,000개로 하고 나서, 가압 스팀 중에서 5배 연신함으로써, 제사 전체 연신 배율을 12배로 하여 단섬유 섬도 1.1dtex의 폴리아크릴로니트릴계 전구체 섬유 다발을 얻었다.

[0174] 다음으로, 표 3에 나타내는 필라멘트 수가 되도록 얻어진 폴리아크릴로니트릴계 전구체 섬유 다발을 필요에 따라 합성한 다음에, 이하의 내염화 공정, 예비 탄화 공정 및 소성 공정에서 처리하고, 탄소 섬유 다발로 했다.

- [0175] 내염화 공정에서, 얻어진 폴리아크릴로니트릴계 전구체 섬유 다발을 온도 200 ~ 300℃의 공기 중에서 내염화 처리하고, 내염화 섬유 다발을 얻었다.
- [0176] 내염화 공정에서 얻어진 내염화 섬유 다발을, 예비 탄화 공정에서 최고 온도 800℃의 질소 분위기 중에서 예비 탄소화 처리를 행하고, 예비 탄소화 섬유 다발을 얻었다.
- [0177] 예비 탄화 공정에서 얻어진 예비 탄소화 섬유 다발을, 탄화 공정에서 질소 분위기 중 최고 온도 1,300℃에서 탄소화 처리를 행했다.
- [0178] 계속해서 황산 수용액을 전해액으로 하여 전해 표면 처리하고, 수세, 건조함으로써 탄소 섬유 다발 I, 탄소 섬유 다발 II, 탄소 섬유 다발 III, 및 탄소 섬유 다발 IV를 얻었다. 상세를 표 4에 나타낸다.
- [0179] [표 4]

|              | 방사 구멍 수<br>의 구멍 수 | 응고액 온도<br>(℃) | 응고액 농도<br>(질량%) | 응고액 방출<br>가이드 | 응고사 장력<br>(mg/dtex) | 응고사<br>팽윤도의 판정 | 탄소 섬유 다발의<br>펠라멘트 수 (개) |
|--------------|-------------------|---------------|-----------------|---------------|---------------------|----------------|-------------------------|
| 탄소 섬유 다발 I   | 3,000             | 3             | 35              | 고정 가이드        | 13.0                | C              | 12,000                  |
| 탄소 섬유 다발 II  | 6,000             | -5            | 80              | 프리 롤러         | 5.9                 | S              | 12,000                  |
| 탄소 섬유 다발 III | 3,000             | 3             | 35              | 고정 가이드        | 13.0                | C              | 24,000                  |
| 탄소 섬유 다발 IV  | 6,000             | -5            | 80              | 프리 롤러         | 5.9                 | S              | 24,000                  |

- [0180]
- [0181] [실시예 6 ~ 15, 비교예 4, 5, 참고예 1 ~ 25]
- [0182] 표 5에 나타내는 바와 같이, 탄소 섬유 다발 I, 탄소 섬유 다발 II, 탄소 섬유 다발 III, 또는, 탄소 섬유 다발



IV에 대하여, 사이징제 i, 사이징제 ii, 사이징제 iii, 또는, 사이징제 iv를 부여했다. 그 후, 온도 210℃에서 75초간 열처리를 하여 사이징제가 부여된 탄소 섬유 다발을 얻었다(단, 참고예 1은 사이징제가 부여되어 있지 않음).

[0183] 다음으로, "Araldite(등록상표)" LY1564 SP CI / "Baxxodur(등록상표)" EC331 = 100 / 35(질량부)의 혼합물(혼합물 C)을 준비했다.

[0184] 필라멘트 와인딩 성형 장치에, 7.5L의 폴리에틸렌제 라이너를 설치하고, 25℃에서 사전에 균일하게 혼합한 혼합물 C를 상기 사이징이 부여된 탄소 섬유 다발의 실 다발에, 탄소 섬유 다발과 혼합물 C의 총 질량에 대한 부여량이 22 ~ 28질량%가 되도록 함침시키면서 급사(給絲)했다. 제1층으로서, 라이너의 축방향에 대하여 +89°의 각도를 이루는 후프층 및 라이너의 축방향에 대하여 -89°의 각도를 이루는 후프층을 그 두께가 1.4mm가 되도록 권부했다. 다음으로, 제2층으로서, 라이너의 축방향에 대하여 +20°의 각도를 이루는 헬리컬층 및 라이너의 축방향에 대하여 -20°의 각도를 이루는 헬리컬층을, 그 두께가 2.2mm가 되도록 권부했다. 또한, 제3층으로서, 라이너의 축방향에 대하여 +89°의 각도를 이루는 후프층 및 라이너의 축방향에 대하여 -89°의 각도를 이루는 후프층을, 그 두께가 0.6mm가 되도록 권부하여, 중간체를 얻었다. 탄소 섬유 다발의 권부 후, 상기 중간체를 속도 7rpm으로 회전시키면서 20℃ 환경하에서 15분간 보지했다. 상기의 중간체를 80℃의 온도에서 120분, 이어서, 110℃의 온도에서 240분 가열하고, 혼합물 C를 경화시켜, 내압 시험용 압력 용기를 얻었다.

[0185] 상세를 표 5에 정리했다. 또, 사이징제를 부여하고 있지 않은 참고예 1, 에폭시기를 포함하지 않는 사이징제 iv를 이용한 실시예 11, 15 및 참고예 17, 25에 대해서는 에폭시값의 측정은 행하고 있지 않다. 사이징제를 부여하고 있지 않은 참고예 1에 대해서는, 스트랜드 강도를 측정할 때의 보풀일기나 얼라인먼트 혼란에 의해 스트랜드 강도 A'가 5.1GPa로 탄소 섬유 다발 I에 사이징제를 부여한 수준과 비교하여 저강도가 되었다. 참고예 11로부터 사이징제의 부착 비율을 줄임으로써 계면 전단 강도를 컨트롤한 참고예 2, 5, 8에서는 스트랜드 강도 C'의 향상이 보이고, 참고예 8에서는 참고예 11과 비교하여 압력 용기의 내압성에도 향상이 보였다. 특히 식 1을 충족시키는 참고예 8에서는 참고예 11과 비교하여 공정 통과성에 대해서도 개선이 보였다. 참고예 11로부터 이용하는 사이징제의 에폭시값을 줄임으로써 계면 전단 강도를 컨트롤한 참고예 12, 13은 스트랜드 강도 C'의 향상이 보이고, 참고예 13에서는 참고예 11과 비교하여 압력 용기의 내압성에도 향상이 보였다. 또한 식 1을 충족시키는 참고예 12, 13에서는 참고예 11과 비교하여 공정 통과성의 개선이 보였다.

[0186] 탄소 섬유 다발 I, III과 비교하여 탄소 섬유 다발 II과 IV에서는 각각 탄소 섬유 전구체 섬유 다발을 방사할 때의 응고사 팽윤도가 보다 바람직한 범위가 되도록 방사 조건을 변경하고 있으며, 탄소 섬유 다발 I을 이용한 참고예 1 ~ 17과 비교하여 탄소 섬유 다발 II을 이용한 실시예 6 ~ 11에서는 스트랜드 강도 C'가 향상되었다. 예를 들면 참고예 8에 대하여 실시예 7은 어느 쪽이나 사이징제 i를 이용하고 있으며 사이징제의 부착 비율도 동등하지만 스트랜드 강도 C'와 압력 용기의 내압성의 양쪽에서 향상이 보였다. 또한 응고사 팽윤도가 바람직한 범위인 탄소 섬유 다발 II을 이용한 실시예 9로부터 또한 사이징제의 부착 비율 혹은 에폭시값을 변경하여 계면 전단 강도를 컨트롤한 실시예 7, 10, 11에서는 스트랜드 강도 C'와, 압력 용기의 내압성의 양쪽이 향상되고 있으며, 응고사 팽윤도·계면 전단 강도의 양쪽을 적절히 컨트롤함으로써 압력 용기 용도로서 특히 바람직한 탄소 섬유 다발이 얻어졌다. 비교예 4와 실시예 7, 9, 10, 11을 비교하면, 비교예 4는 스트랜드 강도 A'가 5.7GPa로 실시예 7, 9, 10, 11 대비 동등 이상이지만, Sz제 부착 비율이 크기 때문에 식 1을 충족시키지 않고, 계면 전단 강도가 높기 때문에 스트랜드 강도 B' 혹은 스트랜드 강도 C'가 낮고, 그 결과 압력 용기의 내압성으로서도 낮은 값이 되었다. 이 점에서 스트랜드 강도 A'는 압력 용기의 내압성을 반드시 반영하고 있지 않으며, 응고사 팽윤도·계면 전단 강도의 한쪽, 혹은 양쪽을 적절히 컨트롤함으로써 스트랜드 강도 B' 혹은 스트랜드 강도 C'를 향상시키는 것이 압력 용기의 내압성을 높이는데 있어서 중요하다고 할 수 있다.

[0187]

[표 5]

|        | 탄소 섬유<br>다발 | 사이장제   | 사이장제 부하 탄소 섬유 다발       |                        |                    |                        |                    |                        |                     |                             |                            |       | 압력 용기                 |                                 |           |                   |     |
|--------|-------------|--------|------------------------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|----------------------------|-------|-----------------------|---------------------------------|-----------|-------------------|-----|
|        |             |        | 스트랜드<br>강도 A,<br>(GPa) | 스트랜드<br>강도 B,<br>(GPa) | 강도<br>이용률 α<br>(%) | 스트랜드<br>강도 C,<br>(GPa) | 강도<br>이용률 β<br>(%) | 스트랜드<br>탄성률 E<br>(GPa) | 단섬유<br>직경 d<br>(μm) | 사이장제의<br>예폭시값 X<br>(meq./g) | 사이장제의 부<br>하 비율 Y<br>(질량%) | X × Y | 계면 전<br>단 강도<br>(MPa) | 단섬유<br>특수 시립<br>Ex d/W<br>(GPa) | 공정<br>용과성 | 드레이프<br>값<br>(cm) | 내압성 |
| I      |             | —      | 5.1                    | —                      | —                  | —                      | —                  | 6.8                    | —                   | —                           | —                          | 9     | —                     | C                               | —         | —                 | —   |
|        | 참고예 1       | i      | 5.5                    | —                      | —                  | 5.0                    | 91                 | —                      | 6.8                 | 0.7                         | 0.12                       | 0.08  | 10                    | —                               | C         | 13                | —   |
|        | 참고예 2       | ii     | 5.4                    | —                      | —                  | 5.1                    | 94                 | —                      | 6.8                 | 0.6                         | 0.11                       | 0.07  | 9                     | —                               | C         | 12                | —   |
|        | 참고예 3       | iii    | 5.5                    | —                      | —                  | 5.2                    | 95                 | —                      | 6.9                 | 0.4                         | 0.11                       | 0.04  | 10                    | —                               | C         | 12                | —   |
|        | 참고예 4       | i      | 5.4                    | —                      | —                  | 4.9                    | 91                 | —                      | 6.8                 | 0.7                         | 0.31                       | 0.22  | 14                    | —                               | B         | 15                | —   |
|        | 참고예 5       | ii     | 5.5                    | —                      | —                  | 5.0                    | 91                 | —                      | 6.8                 | 0.6                         | 0.33                       | 0.20  | 13                    | —                               | B         | 15                | —   |
|        | 참고예 6       | iii    | 5.4                    | —                      | —                  | 5.2                    | 96                 | —                      | 6.9                 | 0.4                         | 0.28                       | 0.11  | 12                    | —                               | B         | 14                | —   |
|        | 참고예 7       | i      | 5.5                    | —                      | —                  | 4.9                    | 89                 | —                      | 6.9                 | 0.7                         | 0.49                       | 0.34  | 15                    | —                               | A         | 16                | B   |
|        | 참고예 8       | ii     | 5.5                    | —                      | —                  | 4.9                    | 89                 | —                      | 6.8                 | 0.6                         | 0.51                       | 0.31  | 14                    | —                               | A         | 15                | —   |
|        | 참고예 9       | iii    | 5.5                    | —                      | —                  | 5.0                    | 91                 | —                      | 6.8                 | 0.4                         | 0.50                       | 0.20  | 14                    | —                               | A         | 15                | —   |
|        | 참고예 10      | i      | 5.4                    | —                      | —                  | 4.5                    | 83                 | —                      | 6.8                 | 0.7                         | 1.00                       | 0.70  | 17                    | —                               | B         | 19                | C   |
|        | 참고예 11      | ii     | 5.4                    | —                      | —                  | 4.8                    | 89                 | —                      | 6.8                 | 0.6                         | 1.01                       | 0.61  | 16                    | —                               | A         | 17                | —   |
|        | 참고예 12      | iii    | 5.5                    | —                      | —                  | 5.0                    | 91                 | —                      | 6.8                 | 0.4                         | 0.98                       | 0.39  | 15                    | —                               | A         | 16                | A   |
|        | 참고예 13      | i      | 5.4                    | —                      | —                  | 4.4                    | 81                 | —                      | 6.9                 | 0.7                         | 1.68                       | 1.18  | 19                    | —                               | C         | 21                | —   |
|        | 참고예 14      | ii     | 5.5                    | —                      | —                  | 4.6                    | 84                 | —                      | 6.8                 | 0.6                         | 1.72                       | 1.03  | 19                    | —                               | B         | 20                | —   |
|        | 참고예 15      | iii    | 5.4                    | —                      | —                  | 4.8                    | 89                 | —                      | 6.8                 | 0.4                         | 1.70                       | 0.68  | 16                    | —                               | B         | 18                | —   |
|        | II          | 참고예 16 | iv                     | 5.5                    | —                  | —                      | 5.1                | 93                     | —                   | 6.9                         | —                          | 0.20  | —                     | 15                              | —         | A                 | 8   |
| 참고예 17 |             | i      | 5.6                    | 5.1                    | 91                 | 5.2                    | 93                 | 224                    | 7.0                 | 0.7                         | 0.29                       | 0.20  | 12                    | 12.6                            | B         | 16                | —   |
| 실시예 6  |             | i      | 5.7                    | 5.2                    | 91                 | 5.1                    | 89                 | 224                    | 6.9                 | 0.7                         | 0.52                       | 0.36  | 16                    | 12.7                            | A         | 17                | —   |
| 참고예 18 |             | ii     | 5.7                    | 5.2                    | 91                 | 5.2                    | 91                 | 225                    | 6.8                 | 0.4                         | 0.54                       | 0.22  | 14                    | 12.6                            | A         | 15                | —   |
| 실시예 8  |             | i      | 5.6                    | 4.8                    | 86                 | 4.7                    | 84                 | 223                    | 6.8                 | 0.7                         | 0.99                       | 0.69  | 17                    | 12.6                            | B         | 20                | B   |
| 실시예 9  |             | ii     | 5.7                    | 5.2                    | 91                 | 5.2                    | 91                 | 225                    | 6.9                 | 0.4                         | 0.97                       | 0.39  | 14                    | 12.7                            | A         | 16                | A   |
| 실시예 10 |             | i      | 5.7                    | 4.6                    | 81                 | 4.6                    | 81                 | 224                    | 6.9                 | 0.7                         | 1.71                       | 1.20  | 20                    | 12.6                            | C         | 21                | C   |
| 비교예 4  |             | iv     | 5.6                    | 5.2                    | 93                 | 5.2                    | 93                 | 223                    | 7.0                 | —                           | 0.18                       | —     | 14                    | 12.6                            | A         | 7                 | A   |
| 실시예 11 |             | i      | 5.5                    | —                      | —                  | 4.9                    | 89                 | —                      | 6.8                 | 0.7                         | 0.30                       | 0.21  | 13                    | —                               | B         | 17                | —   |
| 참고예 19 |             | ii     | 5.5                    | —                      | —                  | 5.2                    | 95                 | —                      | 6.9                 | 0.4                         | 0.31                       | 0.12  | 12                    | —                               | B         | 16                | —   |
| III    | 참고예 20      | i      | 5.6                    | —                      | —                  | 4.9                    | 88                 | —                      | 6.9                 | 0.7                         | 0.50                       | 0.35  | 15                    | —                               | A         | 18                | —   |
|        | 참고예 21      | iii    | 5.5                    | —                      | —                  | 5.0                    | 91                 | —                      | 6.8                 | 0.4                         | 0.48                       | 0.19  | 14                    | —                               | A         | 17                | —   |
|        | 참고예 22      | i      | 5.4                    | —                      | —                  | 4.4                    | 81                 | —                      | 6.9                 | 0.7                         | 0.99                       | 0.69  | 17                    | —                               | B         | 23                | —   |
|        | 참고예 23      | ii     | 5.5                    | —                      | —                  | 5.0                    | 91                 | —                      | 6.8                 | 0.4                         | 0.98                       | 0.39  | 16                    | —                               | A         | 18                | —   |
|        | 참고예 24      | i      | 5.6                    | —                      | —                  | 4.3                    | 77                 | —                      | 7.0                 | 0.7                         | 1.74                       | 1.22  | 19                    | —                               | C         | 24                | —   |
|        | 참고예 25      | iv     | 5.5                    | —                      | —                  | 5.0                    | 91                 | —                      | 7.0                 | —                           | 0.22                       | —     | 15                    | —                               | A         | 10                | —   |
|        | 실시예 12      | i      | 5.7                    | 5.0                    | 88                 | 5.0                    | 88                 | 225                    | 6.9                 | 0.7                         | 0.53                       | 0.37  | 15                    | 12.7                            | A         | 18                | —   |
|        | 실시예 13      | iii    | 5.6                    | 5.1                    | 91                 | 5.2                    | 93                 | 224                    | 6.9                 | 0.4                         | 0.54                       | 0.22  | 14                    | 12.6                            | A         | 17                | —   |
|        | 비교예 5       | i      | 5.6                    | 4.7                    | 84                 | 4.6                    | 82                 | 223                    | 6.8                 | 0.7                         | 1.03                       | 0.72  | 17                    | 12.6                            | B         | 22                | —   |
|        | 실시예 14      | iii    | 5.7                    | 5.2                    | 91                 | 5.2                    | 91                 | 224                    | 6.9                 | 0.4                         | 0.95                       | 0.38  | 15                    | 12.6                            | A         | 19                | —   |
| IV     | 실시예 15      | iv     | 5.6                    | 5.2                    | 93                 | 5.1                    | 91                 | 224                    | 6.8                 | —                           | 0.18                       | —     | 14                    | 12.7                            | A         | 10                | —   |

[0188]

[0189]

[0190]

[실시예 16 ~ 17, 참고예 26 ~ 27]

실시예 9, 비교예 5, 참고예 11, 참고예 22의 탄소 섬유 다발을 60℃, 상대습도 90%의 항온 항습 환경에서 200 시간 보관함으로써 에이징 처리를 행하고, 각각의 실시예, 비교예 또는 참고예에 대응하는, 실시예 16, 17, 참고예 26, 27의 탄소 섬유 다발을 얻었다. 그 후, 각각 대응하는 실시예 9, 비교예 5, 참고예 11, 또는, 참고예 22와 마찬가지로의 방법으로 내압 시험용 압력 용기를 얻었다. 상세를 표 6에 정리했다. 스트랜드 강도 A'에 대해서는 에이징 처리 전후로 변화가 보이지 않았다. 한편으로 에이징 처리에 의해 예폭시값이 저하됨으로써 실시예 16, 17, 참고예 26, 27은 식 1을 충족시키고 있으며, 에이징 처리 전과 비교하여 스트랜드 강도 C'의 향상이 보였다. 또한, 실시예 9와 실시예 16 혹은 참고예 11과 26의 비교로부터 압력 용기의 내압성에 향상이 보였다.

[0191] [표 6]

| 에이징 처리 전의<br>사이장제 부착<br>탄소 섬유 다발 |                        | 에이징 처리 후의 사이장제 부착 탄소 섬유 다발 |                        |                       |                             |                            |      |               |           |                               |                   | 압력 용기 |  |
|----------------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------|----------------------------|------|---------------|-----------|-------------------------------|-------------------|-------|--|
| 스트랜드<br>강도 A'<br>(GPa)           | 스트랜드<br>강도 B'<br>(GPa) | 스트랜드<br>강도 C'<br>(GPa)     | 스트랜드<br>강도 D'<br>(GPa) | 스트랜드<br>탄성률<br>E(GPa) | 사이장제의<br>매복시각 X<br>(meq./g) | 사이장제의 부<br>속 비율 Y<br>(질량%) | X×Y  | IFSS<br>(MPa) | 공정률과<br>강 | 단면류<br>특포시점<br>E×d/W<br>(GPa) | 트레이프<br>값<br>(cm) | 내압성   |  |
| 참고예 26                           | 참고예 11                 | 5.4                        | —                      | —                     | 6.8                         | 0.38                       | 1.00 | 0.38          | 14        | B                             | 15                | A     |  |
| 실시예 16                           | 실시예 9                  | 5.6                        | 5.2                    | 93                    | 6.8                         | 0.38                       | 0.99 | 0.38          | 14        | B                             | 16                | A     |  |
| 참고예 27                           | 참고예 22                 | 5.4                        | —                      | —                     | 6.9                         | 0.38                       | 0.99 | 0.38          | 15        | B                             | 19                | —     |  |
| 비교예 5                            | 비교예 17                 | 5.6                        | 5.2                    | 93                    | 6.8                         | 0.38                       | 1.03 | 0.39          | 14        | B                             | 18                | —     |  |

[0192]

[0193] 실시예 1, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 16, 비교예 1, 4, 참고예 8, 11, 13, 17, 26의 탄소 섬유 다발에 대해서, 이하의 수지 처방 D를 이용하여 JIS R7608(2007)에 기초하여 스트랜드 강도(스트랜드 강도 D')를 평가했다. 또, 수지 처방 D는 함침 시에 60℃로 가온했다. 상세를 표 7에 나타낸다. 수지 처방 D는 수지 처방 B와 마찬가지로 투우프레그용의 실용적인 수지이다. 수지 조성 B 혹은 수지 조성 C를 이용한 경우와 마찬가지로, 수지 조성 D를 이용한 경우에 있어서도, 본 발명의 탄소 섬유 다발은 비교예의 탄소 섬유 다발과 비교하여 높은 스트랜드 강도 D'를 발현했다. 또한, 스트랜드 강도 D'가 높을수록, 각각의 실시예, 비교예, 참고예에서 수지 조성 B 혹은 수지 조성 C를 이용하여 제작한 압력 용기의 내압성이 양호한 경향이 인정되었다.

[0194] 수지 처방 D: "jER(등록상표)" 828 / N,N-diglycidylanilin / dicyandiamide / 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea = 60 / 40 / 7.6 / 2(질량부)를 이용하고, 경화 조건으로서 상압, 온도 130℃, 시간 90분을 이용한다.

[0195] [표 7]

|     |    | 사이징제 부착 탄소 섬유 다발 |                  |                  |                  | 압력 용기 |
|-----|----|------------------|------------------|------------------|------------------|-------|
|     |    | 스트랜드 강도 A' (GPa) | 스트랜드 강도 B' (GPa) | 스트랜드 강도 C' (GPa) | 스트랜드 강도 D' (GPa) | 내압성   |
| 실시예 | 1  | 5.7              | 4.9              | —                | 5.1              | B     |
| 비교예 | 1  | 5.5              | 4.5              | —                | 4.7              | C     |
| 실시예 | 3  | 5.5              | 4.9              | —                | 5.1              | B     |
| 실시예 | 5  | 5.7              | 5.2              | —                | 5.4              | A     |
| 참고예 | 8  | 5.5              | —                | 4.9              | 5.1              | B     |
| 참고예 | 11 | 5.4              | —                | 4.5              | 4.8              | C     |
| 참고예 | 13 | 5.5              | —                | 5.0              | 5.2              | A     |
| 참고예 | 17 | 5.5              | —                | 5.1              | 5.4              | A     |
| 실시예 | 7  | 5.7              | 5.2              | 5.1              | 5.4              | A     |
| 실시예 | 9  | 5.6              | 4.8              | 4.7              | 5.0              | B     |
| 실시예 | 10 | 5.7              | 5.2              | 5.2              | 5.4              | A     |
| 비교예 | 4  | 5.7              | 4.6              | 4.6              | 4.8              | C     |
| 실시예 | 11 | 5.6              | 5.2              | 5.2              | 5.5              | A     |
| 참고예 | 26 | 5.4              | —                | 5.0              | 5.3              | A     |
| 실시예 | 16 | 5.6              | 5.2              | 5.2              | 5.4              | A     |

[0196]

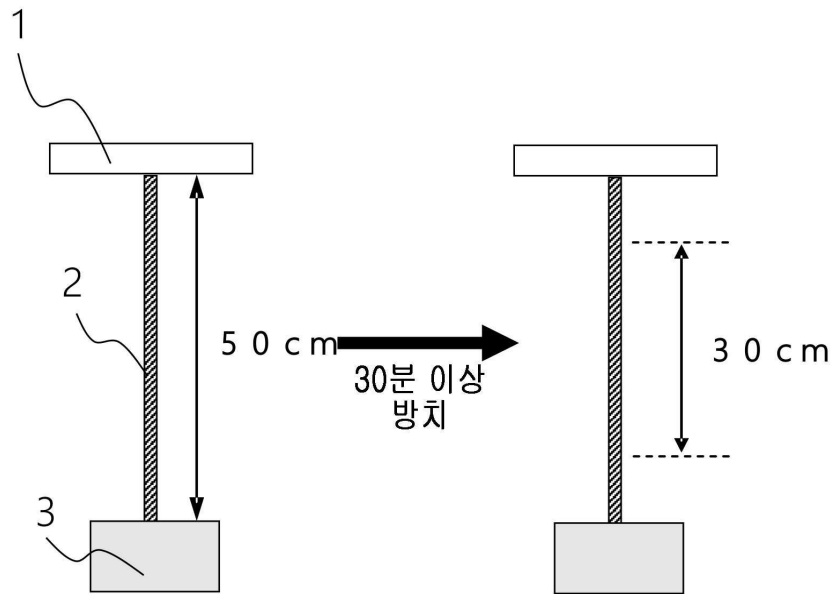
### 부호의 설명

[0197]

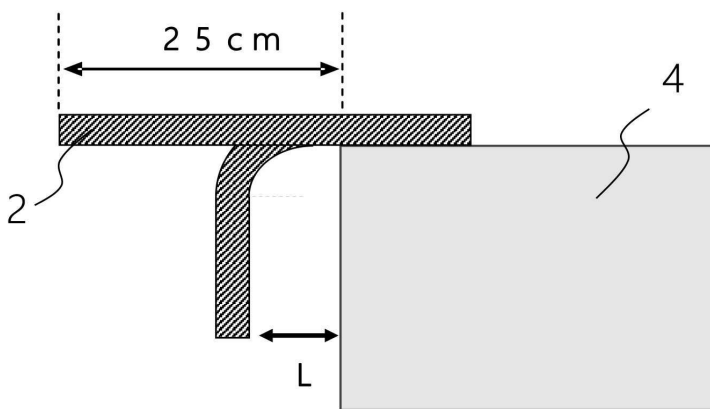
- 1: 고정 바
- 2: 탄소 섬유 다발
- 3: 추
- 4: 수평대
- 5: 공장 압공 라인
- 6: 증압기
- 7: 수압 펌프
- 8: 송액 호스
- 9: 고정 기구
- 10: 안전 커버
- 11: 압력 용기
- 12: 데이터 로거

도면

도면1



도면2





도면3

