



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월29일
(11) 등록번호 10-2642515
(24) 등록일자 2024년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/24 (2006.01) C08G 59/40 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/24 (2023.05)
C08G 59/4021 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7026161
(22) 출원일자(국제) 2019년02월27일
심사청구일자 2021년11월02일
(85) 번역문제출일자 2020년09월10일
(65) 공개번호 10-2020-0133738
(43) 공개일자 2020년11월30일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/007549
(87) 국제공개번호 WO 2019/181402
국제공개일자 2019년09월26일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-052156 2018년03월20일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP11302412 A*
KR1020180019522 A*
KR1020170084027 A
KR1020180028545 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도레이 카부시카이가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌
2조메 1-1
(72) 발명자
후루카와, 코지
일본국 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자
쓰쓰이 1515 도레이 카부시카이가이샤 에히메 플랜
트 내
카와사키, 준코
일본국 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자
쓰쓰이 1515 도레이 카부시카이가이샤 에히메 플랜
트 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 안국현

(54) 발명의 명칭 프리프레그 및 섬유 강화 복합재료

(57) 요약

본 발명은, 텍성과 경화 후의 수지 강도 및 비섬유 방향 강도가 우수한 프리프레그, 및 상기 프리프레그를 이용한 섬유 강화 복합재료를 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명은 강화 섬유와 수지 조성물로 이루어지는 프리프레그로서, 상기 수지 조성물은 하기 구성요소[A] ~ [C]를 포함하고, 상기 수지 조성물의 25℃에서의 점도는 1000 Pa·s 이상인 프리프레그이다.

[A] : 에폭시 수지

[B] : 디시안디아미드

[C] : 용점이 130℃ 이하이고, [B]의 용해도 파라미터와의 차이가 8 이내인 용해도 파라미터를 가지는 화합물

(52) CPC특허분류

C08J 5/04 (2021.05)

C08J 2363/00 (2013.01)

(72) 발명자

요시자키, 소이치

일본국 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자
썩썩이 1515 도레이 카부시카가이샤 에히메 플랜트
내

사노, 켄타로

일본국 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자
썩썩이 1515 도레이 카부시카가이샤 에히메 플랜트
내

카마에, 토시아

일본국 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자
썩썩이 1515 도레이 카부시카가이샤 에히메 플랜트
내

명세서

청구범위

청구항 1

강화 섬유와 수지 조성물로 이루어지는 프리프레그로서, 상기 수지 조성물은 하기 [A] ~ [C]를 포함하고, [B] 100 질량부에 대해 [C]를 30 ~ 250 질량부 포함하고, 상기 수지 조성물의 25℃에서의 점도는 1000 Pa·s 이상인, 프리프레그.

[A] : 에폭시 수지

[B] : 디시안디아미드

[C] : 비점이 125℃ 이상, 용점이 80℃ 이하이고, [B]의 용해도 파라미터와의 차이가 8 이내인 용해도 파라미터를 가지는 화합물로서, 에테르류, 아미드류, 설폭시드류, 이미드류로부터 선택되는 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 수지 조성물에서, 구성요소[A] 100 질량부에 대해 구성요소[C]를 1 ~ 10 질량부 포함하는, 프리프레그.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

구성요소[A]의 평균 에폭시 당량은 115 ~ 200 g/eq인, 프리프레그.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

구성요소[A] 100 질량부 중, 분자 내에 질소 원자를 가지는 3 관능 이상의 에폭시 수지를 40 ~ 90 질량부 포함하는, 프리프레그.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 기재된 프리프레그가 경화되어 이루어지는, 섬유 강화 복합재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 텍성과, 경화 후의 수지 강도 및 비섬유 방향 강도가 우수한 프리프레그, 및 상기 프리프레그를 이용한 섬유 강화 복합재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소 섬유나 아라미드 섬유 등을 강화 섬유로서 이용한 섬유 강화 복합재료는, 그 높은 비강도, 비탄성률을 이용하여, 항공기나 자동차 등의 구조재료나, 테니스 라켓, 골프 샤프트, 낚싯대, 자전거, 케이스 등의 스포츠, 일반 산업용도 등에 널리 이용되고 있다. 섬유 강화 복합재료의 제조 방법에는, 강화 섬유에 미경화의 수지 조성물이 함침된 시트상의 성형 재료인 프리프레그를 복수매 적층한 후, 가열 경화시키는 방법이나, 몰드 중에 배치한 강화 섬유에 액상의 수지를 흘려 넣어 가열 경화시키는 레진 트랜스퍼 몰딩법 등이 이용되고 있다. 이들

의 제조 방법 중 프리프레그를 이용하는 방법은, 강화 섬유 배향을 엄밀하게 제어할 수 있고, 또한 적층 구성의 설계 자유도가 높기 때문에, 고성능의 섬유 강화 복합재료를 얻기 쉬운 이점이 있다. 이 프리프레그에 이용되는 수지 조성물로는, 내열성이나 생산성의 관점에서, 주로 열경화성 수지가 이용되고, 그 중에서도 강화 섬유와의 접착성 등의 역학 특성의 관점에서, 에폭시 수지가 바람직하게 이용된다. 또한, 얻어지는 경화물의 기계 특성이나 내열성이 우수하기 때문에, 경화제로서 디시안디아미드가 이용되는 경우가 많다.

[0003] 최근, 추가의 경량화가 요구되는 골프 샤프트, 낚싯대, 자전거, 자동차용 부재, 산업용 부재 등에 섬유 강화 복합재료를 적용하려면, 각종 물성의 향상이 요구되게 되었다. 예를 들면, 골프 샤프트나 낚싯대 등의 원통상 성형체에 이용하는 프리프레그에는, 원통상으로 부형한 경우의 프리프레그의 감김 박리를 막기 위해, 표면에 높은 텍성이 요구된다. 이러한 프리프레그의 텍성은 강화 섬유와 조합하여 이용하는 수지 조성물의 점도 특성이 영향을 주어, 양호한 텍성이 발현하려면 수지 조성물의 점도를 일정값 이상으로 조정할 필요가 있다.

[0004] 또한, 원통형 성형체에서 우수한 굽힘 강도를 발현시키기 위해서는, 이용하는 섬유 강화 복합재료에 높은 비섬유 방향 강도(이후, 「90° 인장 강도」로 나타내기도 한다)가 필요하지만, 비섬유 방향 강도에는 수지 경화물 자체의 강도가 크게 영향을 미친다.

[0005] 특허문헌 1에는 경화제로서 디시안디아미드를 사용한 수지 조성물이 사용되어 양호한 텍성을 가지는 프리프레그)가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1:일본 특허공개 2017-20004호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나 특허문헌 1에 사용되고 있는 수지 조성물은 점도가 높아, 수지가 경화할 때에 경화제로서 이용한 디시안디아미드가 완전하게 용해하기 전에 유동성을 상실해, 경화물 중에 디시안디아미드가 잔존해 결합이 되는 경우가 있었다. 그 결과, 수지 조성물의 경화물은 강도가 낮아지고, 나아가서는 얻어지는 섬유 강화 복합재료의 비섬유 방향 강도를 손상시키는 경우가 있었다. 또한, 수지 조성물의 점도를 저하시켜 경화물 중 경화제의 용해 잔사를 저감시키려고 하는 경우, 얻어지는 프리프레그의 텍성은 소망한 텍성보다도 낮아, 취급성이 뒤떨어지는 경우가 있었다. 이와 같이 종래에는 프리프레그가 우수한 텍성과 경화 후의 수지 강도 및 비섬유 방향 강도의 양립은 매우 곤란했다.

[0008] 본 발명은, 텍성이 높고, 경화 후의 수지의 강도 및 비섬유 방향 강도가 우수한 프리프레그, 및 상기 프리프레그를 이용한 섬유 강화 복합재료를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은, 이러한 과제를 해결하기 위해서 다음과 같은 수단을 채용하는 것이다. 즉, 본 발명의 프리프레그는, 강화 섬유와 수지 조성물로 이루어지는 프리프레그로서, 상기 수지 조성물이 하기 구성요소[A] ~ [C]를 포함하고, 상기 수지 조성물의 25℃에서의 점도가 1000 Pa·s 이상인 프리프레그이다.

[0010] [A] : 에폭시 수지

[0011] [B] : 디시안디아미드

[0012] [C] : 용점이 130℃ 이하이고, [B]의 용해도 파라미터와의 차이가 8 이내인 용해도 파라미터를 가지는 화합물

[0013] 또한, 본 발명의 섬유 강화 복합재료는, 상기 프리프레그가 경화되어 이루어지는 섬유 강화 복합재료이다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 텍성과 경화 후의 수지 강도 및 비섬유 방향 강도가 우수한 프리프레그, 및 상기 프리프레그

를 이용한 섬유 강화 복합재료가 얻어진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명의 프리프레그 및 섬유 강화 복합재료에 이용하는 강화 섬유로는, 탄소 섬유, 흑연 섬유, 아라미드 섬유, 유리 섬유 등을 바람직하게 들 수 있지만, 탄소 섬유가 특히 바람직하다. 강화 섬유의 형태나 배열에 대해서는 한정되지 않고, 예를 들면, 한방향으로 정렬된 긴섬유, 단일의 토우, 직물, 니트, 및 꼰 꼰 등의 섬유 구조물이 이용된다. 강화 섬유로서 2 종류 이상의 탄소 섬유나, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 보론 섬유, PBO 섬유, 고강력 폴리에틸렌 섬유, 알루미늄 섬유 및 탄화 규소 섬유 등을 조합하여 이용해도 상관없다.
- [0016] 탄소 섬유로는, 구체적으로는 아크릴계, 피치계 및 레이온계 등의 탄소 섬유를 들 수 있고, 특히 인장 강도가 높은 아크릴계의 탄소 섬유가 바람직하게 이용된다.
- [0017] 탄소 섬유의 형태로는, 유연사(有撚絲), 해연사(解撚絲) 및 무연사(無撚絲) 등을 사용할 수 있지만, 유연사의 경우는 탄소 섬유를 구성하는 필라멘트의 배향이 평행은 아니기 때문에, 얻어지는 탄소 섬유 강화 복합재료의 역학 특성 저하의 원인이 되는 점에서, 탄소 섬유 강화 복합재료의 성형성과 강도 특성의 밸런스가 좋은 해연사 또는 무연사가 바람직하게 이용된다.
- [0018] 탄소 섬유는, 인장 탄성률이 200 ~ 440 GPa의 범위인 것이 바람직하다. 탄소 섬유의 인장 탄성률은, 탄소 섬유를 구성하는 흑연 구조의 결정도에 영향을 받아 결정도가 높을수록 탄성률은 향상한다. 이 범위이면 탄소 섬유 강화 복합재료의 강성, 강도 모두 높은 레벨로 밸런스를 이루기 때문에 바람직하다. 보다 바람직한 탄성률은, 230 ~ 400 GPa의 범위 내이고, 더 바람직하게는 260 ~ 370 GPa의 범위 내이다. 여기서, 탄소 섬유의 인장 탄성률은, JIS R7601(2006)에 따라 측정된 값이다.
- [0019] 본 발명의 프리프레그에 포함되는 수지 조성물은, 구성요소[A] ~ [C]를 필수 성분으로서 포함한다. 또한 본 발명에서 「구성요소」란 조성물에 포함되는 화합물을 의미한다.
- [0020] 본 발명에서의 구성요소[A]는, 본 발명의 프리프레그를 구성하는 수지 조성물에 포함되는 에폭시 수지이다. 구성요소[A]가 1 분자 중에 에폭시기가 2개 이상의 에폭시 수지인 경우, 수지 조성물을 가열 경화하여 얻어지는 경화물의 유리 전이 온도가 높아져, 내열성이 높아지기 때문에 바람직하다. 본 발명의 프리프레그나 섬유 강화 복합재료의 내열성이나 역학 특성에 현저한 악영향을 미치지 않는 범위에서, 1 분자 중에 에폭시기가 1개의 에폭시 수지를 배합해도 좋다.
- [0021] 이러한 에폭시 수지로는, 예를 들면, 디아미노디페닐메탄형, 디아미노디페닐설폰형, 아미노페놀형, 메타크실렌디아민형, 1, 3-비스아미노메틸 시클로hexan형, 이소시아누레이트형 및 히단토인형 등의 에폭시 수지, 페놀 노블락형, 오르소크레졸노블락형, 트리스히드록시페닐메탄형 및 테트라페닐올에탄형 등의 에폭시 수지를 들 수 있다. 그 중에서도 물성의 밸런스가 좋은 점에서, 디아미노디페닐메탄형과 아미노페놀형의 에폭시 수지가 특히 바람직하게 이용된다.
- [0022] 이러한 에폭시 수지는, 단독으로 이용해도 좋고, 적절히 배합해 이용해도 좋다.
- [0023] 본 발명에서의 구성요소[A]에서, 구성요소[A] 100 질량부 중, 분자 내에 질소 원자를 가지는 3 관능 이상의 에폭시 수지를 40 ~ 90 질량부 포함하는 것이 바람직하다. 분자 내에 질소 원자를 가지는 3 관능 이상의 에폭시 수지의 배합량을 40 질량부 이상으로 함으로써, 탄성률이나 내열성이 우수한 경화물이 얻어진다. 또한, 분자 내에 질소 원자를 가지는 3 관능 이상의 에폭시 수지의 배합량을 90 질량부 이하로 함으로써, 신도나 강도, 인성이 우수한 경화물이 얻어진다.
- [0024] 분자 내에 질소 원자를 가지는 3 관능 이상의 에폭시 수지로는, 예를 들면 이소시아누르산형 에폭시 수지나 아미노페놀형 에폭시 수지, 디아미노페닐메탄형 에폭시 수지, 디아미노디페닐설폰형 에폭시 수지, 메타크실렌디아민형 에폭시 수지, 아미노메틸 시클로hexan형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0025] 이소시아누르산형 에폭시 수지의 시판품으로는, "TEPIC(등록상표)" S(Nissan Chemical Industries, Ltd. 제), G(Nissan Chemical Industries, Ltd. 제), Araldite(등록상표)" PT9810(Huntsman Advanced Materials (주) 제) 등을 들 수 있다.
- [0026] 아미노페놀형 에폭시 수지의 시판품으로는, ELM120(Sumitomo Chemical Co., Ltd. 제), ELM100(Sumitomo Chemical Co., Ltd. 제), "jER(등록상표)" 630(Mitsubishi Chemical Corporation 제), 및 "Araldite(등록상표)" MY0510(Huntsman Advanced Materials (주) 제), "Araldite(등록상표)" MY0600(Huntsman Advanced

Materials (주) 제) 등을 들 수 있다.

- [0027] 디아미노디페닐메탄형 에폭시 수지의 시판품으로는, ELM434(Sumitomo Chemical Co., Ltd. 제), "Araldite(등록상표)" MY720(Huntsman Advanced Materials (주) 제), "Araldite(등록상표)" MY721(Huntsman Advanced Materials (주) 제), "Araldite(등록상표)" MY9512(Huntsman Advanced Materials (주) 제), "Araldite(등록상표)" MY9663(Huntsman Advanced Materials (주) 제), 및 "EPOTOHTO(등록상표)" YH-434(Tohto Kasei Co., Ltd. 제) 등을 들 수 있다.
- [0028] 디아미노디페닐설폰형 에폭시 수지의 시판품으로는, TG3DAS(MITSUI FINE CHEMICALS, Inc. 제) 등을 들 수 있다.
- [0029] 메타크실렌디아민형 에폭시 수지의 시판품으로는, "TETRAD(등록상표)" -X(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. 제)을 들 수 있다.
- [0030] 아미노메틸 시클로헥산형 에폭시 수지의 시판품으로는, "TETRAD(등록상표)" -C(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. 제)을 들 수 있다.
- [0031] 본 발명의 구성요소[B]는, 디시안디아미드이다. 디시안디아미드는, 에폭시 수지 경화물에 높은 기계 특성이나 내열성을 제공하는 점에서 우수하고, 여러 가지의 에폭시 수지의 경화제로서 널리 이용된다. 또한, 에폭시 수지 조성물의 보존 안정성이 우수하기 때문에, 적합하게 사용할 수 있다. 이러한 디시안디아미드의 시판품으로는, DICY7(Mitsubishi Chemical Corporation 제), DICY15(Mitsubishi Chemical Corporation 제) 등을 들 수 있다.
- [0032] 본 발명의 수지 조성물에서, 구성요소[A] 100 질량부에 대하여, 구성요소[B]를 4 ~ 16 질량부 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6 ~ 10 질량부이다. 구성요소[B]의 배합량을 이러한 범위로 함으로써, 내열성과 기계 특성의 밸런스가 우수한 에폭시 수지 경화물을 얻을 수 있다.
- [0033] 본 발명에서의 구성요소[C]는, 용점이 130℃ 이하이고, 구성요소[B]의 용해도 파라미터와의 차이가 8 이내인 용해도 파라미터를 가지는 화합물이다. 그 용해도 파라미터의 차이가 작은 것에 의해, 구성요소[B]인 디시안디아미드의 용해가 촉진된다. 구성요소[C]를 배합함으로써 디시안디아미드의 용해성이 향상한다. 미용해의 디시안디아미드가 저감하게 되어, 결합이 감소해, 결과적으로 강도가 우수한 수지 경화물, 및 섬유 강화 복합재료가 얻어진다. 또한, 본 발명의 구성요소[C]의 용점은 130℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 100℃ 이하, 더 바람직하게는 80℃ 이하이다. 디시안디아미드를 경화제로서 배합한 경우, 수지 조성물의 경화 반응은 80℃ ~ 130℃에서 개시하기 때문에, 구성요소[C]의 용점이 이러한 온도 범위에 있으면, 수지 조성물이나 프리프레그가 경화할 때에 수지 조성물 중에서 구성요소[C]가 액상으로 존재해, 디시안디아미드의 용해성이 향상한다. 또한, 구성요소[C]의 용점이 저온일수록, 수지 조성물이 경화할 때에 보다 저온에서 구성요소[C]가 액상이 되어, 우수한 디시안디아미드의 용해 효과가 얻어지기 때문에 바람직하다.
- [0034] 본 발명의 구성요소[B]의 용해도 파라미터 B_{SP} 와 구성요소[C]의 용해도 파라미터 C_{SP} 의 차이는 8 이내이고, 보다 바람직하게는 6 이내, 더 바람직하게는 4 이내이다. 여기서, 용해도 파라미터는 25℃에서의 값이고, 단위는 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 이다. 또한 $1.00(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 는 $2.05(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 이다.
- [0035] B_{SP} 와 C_{SP} 의 값이 가까울수록, 구성요소[B]와 구성요소[C]의 친화성이 높고, 수지 경화물에 잔존하는 미용해의 디시안디아미드를 저감시킬 수 있기 때문에, 얻어지는 경화물의 강도가 우수하다.
- [0036] 여기서, 용해도 파라미터는, 컴퓨터 소프트웨어 Hansen Solubility Parameter in Practice(HSPiP)(<http://www.hansen-solubility.com>)를 이용함으로써, 구성요소[B] 또는 구성요소[C]의 화학 구조로부터, 25℃에서의 값을 일의적으로 산출할 수 있다. 본 발명에서는, HSPiP ver.5.0.06(영상 공방 퀘스천 사 판매품)을 이용하여 구성요소[B], 및 구성요소[C]의 화학 구조로부터 25℃에서의 용해도 파라미터 B_{SP} 와 C_{SP} 를 각각 산출한다.
- [0037] 구성요소[C]로는, 예를 들면, 디에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 에틸 페닐 에테르, 에틸렌글리콜 디에틸 에테르 등의 에테르류, 디메틸 포름아미드 등의 아미드류, 디메틸설포사이드 등의 설포사이드류, 석신이미드 등의 이미드류, 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용해도 좋고, 2 종류 이상을 병용해 이용해도 상관없다.
- [0038] 본 발명의 수지 조성물에서, 구성요소[A] 100 질량부에 대하여, 구성요소[C]를 1 ~ 10 질량부 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 ~ 8 질량부, 더 바람직하게는 3 ~ 6 질량부이다. 구성요소[A] 100 질량부에 대하여, 구성요소[C]의 바람직한 하한값 이상으로 함으로써, 디시안디아미드 용해 효과가 유효하게 작용해 경화물

중에서 결합이 되는 미용해의 디시안디아미드를 저감할 수 있어 강도가 우수한 경화물이 얻어진다. 또한, 구성요소[A] 100 질량부에 대하여, 상술한 구성요소[C]의 바람직한 상한값 이하로 함으로써, 수지 조성물 중의 에폭시 수지와 경화제의 농도 저하에 의한 경화 반응의 저해를 막아, 경화물의 탄성률이나 내열성 저하를 억제할 수 있다.

[0039] 본 발명의 수지 조성물에서, 구성요소[B] 100 질량부에 대하여, 구성요소[C]를 30 ~ 250 질량부 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 ~ 150 질량부, 더 바람직하게는 60 ~ 100 질량부이다.

[0040] 구성요소[B] 100 질량부에 대하여, 상술한 구성요소[C]의 바람직한 하한값 이상으로 함으로써, 디시안디아미드 용해 효과가 유효하게 작용해 경화물 중에서 결합이 되는 미용해의 디시안디아미드를 저감할 수 있어 강도가 우수한 경화물이 얻어진다. 또한, 구성요소[B] 100 질량부에 대하여, 상술한 화합물[C]의 상한값 이하로 함으로써, 수지 조성물 중의 에폭시 수지와 경화제의 농도 저하에 의한 경화 반응의 저해를 막아, 경화물의 탄성률이나 내열성 저하를 억제할 수 있다.

[0041] 본 발명의 상기 수지 조성물에 포함되는 모든 구성요소[C]의 비점이 125℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 150℃ 이상이다. 구성요소[C]의 비점을 이러한 범위로 함으로써, 프리프레그가 경화할 때에 구성요소[C]가 휘발하기 어려워져, 보이드가 적고 기계 강도가 우수한 경화물이 얻어지는 것 외, 구성요소[C]의 배합량이 소량이어도 경화물의 강도 향상 효과가 얻어진다.

[0042] 본 발명에서, 구성요소[A]인 에폭시 수지 평균 에폭시 당량은 115 ~ 200 g/eq의 범위 내인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 115 ~ 150 g/eq의 범위 내이다. 평균 에폭시 당량을 상술한 바람직한 하한값 이상으로 함으로써, 에폭시 수지가 경화시에 반응이 폭주하기 어려워지기 때문에, 얻어지는 경화물의 기계 강도의 저하를 억제할 수 있어서 안정한 품질의 탄소 섬유 강화 복합재료가 얻어진다. 또한, 평균 에폭시 당량을 상술한 바람직한 상한값 이하로 함으로써, 탄성률이나 내열성이 우수한 경화물이 얻어진다.

[0043] 구성요소[A]의 평균 에폭시 당량은, n 종류의 에폭시 수지를 병용해, 에폭시 수지의 총질량부가 G이고, 에폭시 당량이 E_x(g/eq)의 에폭시 수지 X가 W_x 질량부 배합되어 있는 경우에, 다음 식(1)에 의해서 산출할 수 있다(여기서, x=1, 2, 3, ..., n이다).

[0044] [수 1]

$$\text{평균 에폭시당량 [g/eq]} = \frac{G}{\left\{ \left(\frac{W_1}{E_1} \right) + \left(\frac{W_2}{E_2} \right) \dots + \left(\frac{W_x}{E_x} \right) \dots + \left(\frac{W_n}{E_n} \right) \right\}} \quad \dots \text{식(1)}$$

[0045] 본 발명의 구성요소[C]는, 평균 에폭시 당량이 200 g/eq 이하인 구성요소[A]에 조합하여 배합하면 특히 적합하다. 구성요소[A]의 평균 에폭시 당량이 200 g/eq 이하인 경우, 수지 조성물 중에 포함되는 에폭시 수지가 많아지기 때문에, 경화제인 디시안디아미드의 바람직한 배합량도 많아진다. 이 때문에, 경화물 중에서 결합이 되는 미용해의 디시안디아미드가 발생하기 쉬워지지만, 구성요소[C]를 배합하는 것으로 미용해의 디시안디아미드를 저감할 수 있어, 구성요소[C]가 미배합의 경우와 비교하여 수지 경화물 및 섬유 강화 복합재료의 현저한 강도 향상 효과가 얻어진다.

[0047] 본 발명의 프리프레그에 이용하는 수지 조성물은, 경화 속도를 컨트롤하는 관점에서 경화촉진제를 배합해도 좋다. 경화촉진제로는, 우레아 화합물, 이미다졸 화합물 등을 들 수 있다. 에폭시 수지 조성물의 보관 안정성의 관점에서 특히 우레아 화합물을 바람직하게 이용할 수 있다.

[0048] 우레아 화합물로는, 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아, 3-(4-클로로페닐)-1,1-디메틸우레아, 페닐디메틸우레아, 톨루엔비스디메틸우레아 등을 들 수 있다. 또한, 방향족 우레아 화합물의 시판품으로는, DCMU99(Hodogaya Chemical Co., Ltd. 제), "Omicure(등록상표)" 24(PTI JAPAN Corporation 제) 등을 사용할 수 있다.

[0049] 본 발명의 프리프레그에 이용하는 수지 조성물은 열가소성 수지를 배합해도 좋다. 수지 조성물에 열가소성 수지를 배합함으로써, 섬유 강화 복합재료의 내열성을 손상하지 않고, 수지 조성물의 점도 제어, 프리프레그의 텍스처 제어, 프리프레그를 가열 경화할 때의 수지 조성물의 유동성을 제어할 수 있다. 이러한 열가소성 수지로는, 에폭시 수지와 상용성이 높고, 수지와 강화 섬유의 접착성을 개선할 수 있는 수소결합성 관능기를 가지는 열가소성 수지가 바람직하게 이용된다.

- [0050] 본 발명의 프리프레그에서의, 수지 조성물의 25℃에서의 점도는 1000 Pa·s 이상이고, 보다 바람직하게는 10000 Pa·s 이상, 더 바람직하게는 25000 Pa·s 이상이다. 여기서 점도란, 동적점탄성 측정 장치(예를 들면 Rheometer RDA2(레오메트릭스 사 제), Rheometer ARES(TA Instruments 사 제))를 이용하여 직경 40 mm의 패러렐 플레이트를 이용하여 주파수 0.5 Hz, Gap 1mm로 측정을 행한 복소점성률 n^* 를 가리킨다. 25℃에서의 점도를 이러한 범위로 함으로써 프리프레그로 한 경우에 실온에서 수지가 유동하기 어려워져, 강화 섬유 함유량의 편차를 억제할 수 있는 것에 더해 성형시의 취급에 적절한택성을 가지는 프리프레그가 얻어진다.택성이란 프리프레그로 한 경우의 점착성이다.택성이 충분히 높으면 프리프레그를 성형물드에 접착시킨 경우나, 프리프레그끼리를 접착시킨 경우의 박리를 억제할 수 있어 취급성이 우수하기 때문에 바람직하다.또한, 프리프레그끼리의 점착성이 높으면 적층한 프리프레그간에 보이드가 발생하기 어렵기 때문에 바람직하다.
- [0051] 본 발명의 프리프레그는, 여러가지 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 유기용매를 이용하지 않고, 수지 조성물을 가열에 의해 저점도화해, 강화 섬유에 함침시키는 핫멜트법 등의 방법에 따라, 프리프레그를 제조할 수 있다. 그 중에서도, 유기용매를 사용하는 웨트법에 비해, 성형품에 보이드가 발생하기 어렵기 때문에 핫멜트법이 바람직하다.
- [0052] 또한 핫멜트법에서는, 가열에 의해 저점도화한 수지 조성물을, 직접, 강화 섬유에 함침시키는 방법, 혹은 일단 수지 조성물을 이형지 등의 위에 코팅한 수지 필름을 가지는 이형지 시트(이하 단지 「수지 필름」이라고 하기도 한다)를 우선 제작하고, 그 다음에 강화 섬유의 양측 혹은 일측으로부터 수지 필름을 강화 섬유 측에 걸쳐 가열 가압함으로써 강화 섬유에 수지 조성물을 함침시키는 방법 등을 이용할 수 있다.
- [0053] 프리프레그 중의 강화 섬유의 함유율은, 바람직하게는 30 ~ 90 질량%이고, 보다 바람직하게는 35 ~ 85 질량%이고, 더 바람직하게는 65 ~ 85 질량%이다. 섬유 질량 함유율이 작으면 수지의 양이 너무 많아서, 비강도와 비탄성률이 우수한 섬유 강화 복합재료의 이점이 얻어지기 어렵다. 또한, 섬유 강화 복합재료의 성형시, 경화시의 발열량이 너무 많아지는 경우가 있다. 한편, 섬유 질량 함유율이 너무 크면, 수지의 함침 불량이 생겨 얻어지는 복합재료는 보이드가 많아질 우려가 있다. 또한 프리프레그의택성을 손상시킬 우려가 있다.
- [0054] 본 발명의 섬유 강화 복합재료는, 상술한 본 발명의 프리프레그를 소정의 형태로 적층하고 가압·가열해 수지를 경화시키는 방법을 일례로서 제조할 수 있다. 여기서 열 및 압력을 부여하는 방법에는, 프레스 성형법, 오토콜레이브 성형법, 배킹 성형법, 램핑 테이프법, 내압 성형법 등이 채용된다.
- [0055] 본 발명의 섬유 강화 복합재료는, 일반 산업용도 및 스포츠 용도에 널리 이용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 일반 산업용도에서는, 자동차, 선박 및 철도 차량 등의 구조체 등에 적합하게 이용된다. 스포츠 용도에서는, 골프 샤프트, 낚싯대, 테니스나 배드민턴의 라켓 용도에 적합하게 이용된다.
- [0056] 실시예
- [0057] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명한다. 다만, 본 발명의 범위는 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한 조성비의 단위 「부」는, 특히 주석이 없는 한 질량부를 의미한다. 또한, 각종 특성(물성)의 측정은, 특히 주석이 없는 한 온도 23℃, 상대습도 50%의 환경 하에서 행하였다.
- [0058] <실시예 및 비교예에서 이용된 재료>
- [0059] (1) 강화 섬유
- [0060] · “TORAYCA(등록상표)” T1100G-24K(섬유 수 24000개, 인장 탄성률 : 324 GPa, 밀도 1.8g/cm³, Toray Industries Inc. 제).
- [0061] (2) 구성요소[A] : 에폭시 수지
- [0062] · “Araldite(등록상표)” MY0500(아미노페놀형 에폭시 수지, 에폭시 당량 : 118g/eq, 관능기 수 : 3, Huntsman Advanced Materials (주) 제)
- [0063] · “Araldite(등록상표)” MY0600(아미노페놀형 에폭시 수지, 에폭시 당량 : 118g/eq, 관능기 수 : 3, Huntsman Advanced Materials (주) 제)
- [0064] · “SUMI-EPOXY(등록상표)” ELM434(디아미노디페닐메탄형 에폭시 수지, 에폭시 당량 : 120g/eq, 관능기 수 : 4, Sumitomo Chemical Company, Ltd. 제)
- [0065] · “TEPIC(등록상표)” S(이소시아누르산형 에폭시 수지, 에폭시 당량 : 100g/eq, 관능기 수 : 3, Nissan Chemical

Industries, Ltd. 제)

- [0066] · “AER(등록상표)” 4001(이소시아네이트 변성 에폭시 수지, 에폭시 당량 : 290g/eq, Asahi Kasei E-materials Corp. 제)
- [0067] · “EHPE(등록상표)” 3150(지환식 에폭시 수지, 에폭시 당량 : 180g/eq, Daicel Corporation 제)
- [0068] · “JER(상표 등록)” 828(비스페놀 A형 에폭시 수지, 에폭시 당량 : 170g/eq, Mitsubishi Chemical Corporation 제)
- [0069] · “JER(상표 등록)” 4004P(비스페놀 F형 에폭시 수지, 에폭시 당량 : 550g/eq, Mitsubishi Chemical Corporation 제).
- [0070] (3) 구성요소[B] : 디시안디아미드
- [0071] · DICY7(디시안디아미드, B_{SP} : 16.0, Mitsubishi Chemical Corporation 제).
- [0072] (4) 구성요소[C] :
- [0073] · 디에틸렌글리콜 모노에틸 에테르(융점 : -80℃, 비점 : 196℃, C_{SP} : 10.5, TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD. 제)
- [0074] · 디메틸 포름아미드(융점 : -61℃, 비점 : 153℃, C_{SP} : 12.0, TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD. 제)
- [0075] · 디메틸설폭사이드(융점 : 19℃, 비점 : 189℃, C_{SP} : 12.1, NACALAI TESQUE, INC. 제)
- [0076] · 에틸 페닐 에테르(융점 : -30℃, 비점 : 173℃, C_{SP} : 9.4, TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD. 제)
- [0077] · 에틸렌글리콜 디에틸 에테르(융점 : -74℃, 비점 : 121℃, C_{SP} : 8.3, TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD. 제)
- [0078] · 석신이미드(융점 : 124℃, 비점 : 287℃, C_{SP} : 15.5, TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD. 제).
- [0079] · 디부틸 에테르(융점 : -98℃, 비점 : 141℃, C_{SP} : 7.8, TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD. 제)(대비용. 본 발명에서 특정하는 구성요소[C]에는 속하지 않는다.)
- [0080] · 메틸 시클로펜탄(융점 : -142℃, 비점 : 72℃, C_{SP} : 7.8, TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD. 제)(대비용. 본 발명의 구성요소[C]에는 속하지 않는다.).
- [0081] (5) 경화촉진제
- [0082] · 2, 4-톨루엔 비스(디메틸우레아)(“Omicure(등록상표)” 24, Emerald Performance Materials, LLC 제, 융점 188℃).
- [0083] (6) 열가소성 수지
- [0084] · “VINYLEC(등록상표)” K(폴리비닐포르말, JNC(주) 제).
- [0085] <각종 평가방법>
- [0086] 이하의 측정 방법을 사용해, 각 실시예의 에폭시 수지 조성물 및 프리프레그를 측정하였다.
- [0087] (1) 수지 조성물의 점도 측정
- [0088] 수지 조성물의 점도는, 동적점탄성 장치 ARES-2KFR1N1-FCO-STD(TA Instruments 제)를 이용하여 측정하였다. 상하부 측정치구에 직경 25 mm의 평판의 패러렐 플레이트를 이용하여 상부와 하부의 치구간 거리가 1 mm가 되도록 상기 에폭시 수지 조성물을 세트 후, 비틀림 모드(측정 주파수 : 0.5 Hz)로 측정하였다. 20℃에서 30℃까지 속도 1℃ / 분으로 승온해, 25℃에서의 복소점탄성률을 수지 조성물의 25℃에서의 점도로 하였다.
- [0089] (2) 수지 경화물의 3점 굽힘 측정
- [0090] 미경화의 수지 조성물을 진공중에서 탈포한 후, 2 mm 두께의 “테플론(등록상표)” 제 스페이서에 의해 두께 2 mm 가 되도록 설정한 몰드 중에서, 30℃에서 속도 1.7℃ / 분으로 승온해 90℃의 온도에서 60분간 유지한 후, 속도 2.0℃ / 분으로 승온해 135℃의 온도에서 120분간 경화시켜, 두께 2 mm의 판상의 수지 경화물을 얻었다. 이 수

지 경화물로부터, 폭 10 mm, 길이 60 mm의 시험편을 잘라, 인스트론 만능 시험기 (Instron 사 제)를 이용하여 스펀을 32 mm, 크로스 헤드 스피드를 100 mm/분, 샘플수n=6으로 하고, JIS K7171(1994)에 따라서 3점 굽힘을 실시해, 강도 및 탄성률의 평균치를 각각 수지 경화물의 굽힘 강도, 수지 경화물의 굽힘 탄성률로 하였다.

[0091] (3) 수지 경화물의 유리 전이 온도 측정

[0092] 에폭시 수지 조성물을 몰드에 주입한 후, 열풍 건조기 중에서 30℃에서 속도 1.7℃ / 분으로 승온해 90℃의 온도에서 60분간 유지한 후, 속도 2.0℃ / 분으로 승온해 135℃의 온도에서 120분간 경화시켜, 두께 2 mm의 수지 경화판을 제작하였다. 제작한 수지 경화판으로부터 폭 12.7 mm, 길이 55 mm의 시험편을 자른 후, SACMA SRM18R-94에 따르고, DMA법에 따라 유리 전이 온도를 구하였다. 저장 탄성률 G' 곡선에서, 유리 상태에서의 접선과 전이 상태에서의 접선의 교점 온도치를 유리 전이 온도로 하였다. 여기에서는, 승온 속도 5℃ / 분, 주파수 1 Hz로 측정하였다.

[0093] (4) 프리프레그의택성 측정

[0094] 프리프레그의택성을,택 테스터 (PICMA 택 테스터 II : TOYO SEIKI SEISAKU-SHO, LTD. 제)를 이용하여 측정하였다. 18mm×18 mm의 커버 유리를 0.4 kgf(3.9 N)의 힘으로 5초간 프리프레그에 압착해, 30 mm/분의 속도로 수직으로 끌어당겨, 떨어질 때의 저항력을택 값으로 하였다.

[0095] (5) 섬유 강화 복합재료의 90°의 정의

[0096] JIS K7017(1999)에 기재되어 있는 바와 같이, 한방향 섬유 강화 복합재료의 섬유 방향을축 방향으로 하고,축 방향을 0° 축으로 정의한 경우의축 직교 방향을 90°로 정의하였다.

[0097] (6) 섬유 강화 복합재료의 90°인장 강도 측정

[0098] 한방향 프리프레그의 섬유 방향을 정렬해 20 프라이 적층하고, 오토클레이브로 0.7 MPa의 압력하, 30℃에서 속도 1.7℃ / 분으로 승온해 90℃의 온도에서 60분간 유지한 후, 속도 2.0℃ / 분으로 승온해 135℃의 온도에서 120분간 성형하여, 두께 2 mm의 한방향 재료의 CFRP를 제작하였다. 90°인장 강도는, JIS K7073(1988)에 따라 측정하였다. 경화판으로부터, 길이 150±0.4 mm, 폭 20±0.2 mm, 두께 2±0.2 mm의 한방향 90°인장 시험편을 제작하였다. 시험편 인장 시험기의 크로스 헤드 스피드는 1 mm/분으로 측정하였다. 샘플수 n=5로서 측정하고, 평균치를 90°인장 강도로 하였다

[0099] (7) 수지 경화물의 편광 현미경 관찰

[0100] 미경화의 수지 조성물을 진공 중에서 탈포한 후, 2 mm 두께의 "테플론(등록상표)"제 스페이서에 의해 두께 2 mm가 되도록 설정한 몰드 중에서, 30℃에서 속도 1.7℃ / 분으로 승온해 90℃의 온도에서 60분간 유지한 후, 속도 2.0℃ / 분으로 승온해 135℃의 온도에서 120분간 경화시켜, 두께 2 mm의 관상의 관찰용 수지 경화물을 얻었다. 편광 광학 현미경(KEYENCE CORPORATION 제; VHX-5000, 편광 필터를 가짐)으로 수지 경화물의 편광 투과 관찰을 행해, 복굴절을 가지는 3μm 이상의 결정성 고형물을 디시안디아미드로 간주하고 그 잔존량을 평가하였다. 디시안디아미드의 용해잔사의 평가는 3 단계에서 판정하고, 1 mm×1 mm의 관찰 범위에 잔존하는 디시안디아미드가 0 ~ 60개이면 「A」, 61 ~ 120개이면 「B」, 121개 이상이면 「C」라고 하였다.

[0101] <실시에 1>

[0102] (수지 조성물의 제작)

[0103] 다음의 수법으로, 수지 조성물을 제작하였다.

[0104] 혼련장치 중에 표 1에 기재된 구성요소[A]에 해당하는 에폭시 수지 및 열가소성 수지를 투입하고, 150℃까지 승온시켜, 150℃의 온도에서 1시간 가열혼련을 행해, 열가소성 수지를 용해시켰다. 이어서, 혼련을 계속한 채로 55 ~ 65℃의 온도까지 강온시켜, 표 1에 기재된 구성요소[B], 구성요소[C], 경화촉진제를 첨가해 30분간 교반해, 수지 조성물을 얻었다.

[0105] (프리프레그의 제작)

[0106] 상기에서 얻어진 수지 조성물을, 나이프 코터를 이용하여 이형지 상에 도포하여, 수지 면적당 중량이 21 g/m²의 수지 필름을 2매 제작하였다. 이어서, 섬유 면적당 중량이 125 g/m²의 시트상이 되도록 한방향으로 배열시킨 탄소 섬유에, 얻어진 수지 필름을 2매, 탄소 섬유의 양면에 겹쳐 온도 110℃, 최대압력 1 MPa의 조건에서 가열가압해 에폭시 수지 조성물을 함침시켜, 프리프레그를 얻었다.

- [0107] 얻어진 프리프레그 중에 차지하는 구성요소[A] ~ [C]의 구성은 다음과 같았다.
- [0108] · 구성요소[A];
- [0109] “Araldite(등록상표)” MY0500 : 35부
- [0110] “TEPIC(등록상표)” S : 35부
- [0111] “jER(상표 등록)” 828 : 10부
- [0112] “jER(상표 등록)” 4004P : 20부
- [0113] · 구성요소[B];
- [0114] DICY7 : 8.0부
- [0115] · 구성요소[C];
- [0116] 디에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 : 5부.
- [0117] 이 때, 구성요소[A] 100 질량부에 대해 구성요소[C]는 5 질량부, 구성요소[B] 100 질량부에 대해 구성요소[C]는 63 질량부이었다. 또한, 구성요소[A]의 평균 에폭시 당량은 135 g/eq, [A] 100 질량부 중, 분자 내에 질소 원자를 가지는 3 관능 이상의 에폭시 수지의 배합량은 70 질량부이었다.
- [0118] 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기한 각종 평가방법의 「(1) 수지 조성물의 점도 측정」에 따라 측정을 행한 결과, 수지 조성물의 25℃에서의 점도는 54200 Pa·s이었다.
- [0119] 또한, 얻어진 수지 조성물에 대해 상기한 각종 평가방법의 「(2) 수지 경화물의 3점 굽힘 측정」에 따라 측정했는데, 굽힘 탄성률은 5.3 GPa, 굽힘 강도는 187 MPa이었다. 후기는 비교예 1(구성요소[C] 미배합)와 비교하여 탄성률을 손상하지 않고 우수한 수지 굽힘 강도가 얻어졌다. 또한, 「(3) 수지 경화물의 유리 전이 온도 측정」에 따라 측정을 행했는데, 유리 전이 온도는 131℃이었다.
- [0120] 얻어진 프리프레그에 대해서, 상기한 각종 평가방법의 「(4) 프리프레그의택성 측정」에 따라 측정했는데, 프리프레그의택 값은 0.30kgf/cm²(0.029 MPa)이고, 양호한택성이 얻어졌다. 또한, 프리프레그를 적층할 때에 프리프레그끼리 적절히 접부하기 쉬워, 취급성은 양호하였다.
- [0121] 얻어진 프리프레그에 대해서, 상기한 각종 평가방법의 「(6) 섬유 강화 복합재료의 90° 인장 강도 측정」에 따라 측정했는데, 인장 강도는 93 MPa가 되어, 양호한 인장 강도가 얻어졌다. 후술하는 비교예 1과 비교하면, 구성요소[C]를 배합하는 것으로 섬유 강화 복합재료의 90° 인장 강도가 향상하는 것을 알 수 있었다.
- [0122] <실시에 2 ~ 22>
- [0123] 표 1 ~ 4의 배합비에 따라서 상기 실시예 1과 마찬가지로의 순서로 수지 조성물 및 프리프레그를 얻었다. 얻어진 수지 조성물과 프리프레그를 이용하여, 상기의 「(1) 수지 조성물의 점도 측정」, 「(2) 수지 경화물의 3점 굽힘 측정」, 「(3) 수지 경화물의 유리 전이 온도 측정」, 「(4) 프리프레그의택성 측정」, 「(6) 섬유 강화 복합재료의 90° 인장 강도 측정」을 행했다. 실시예의 각종 측정 결과는 표 1, 2에 나타낸 바와 같고, 실시예 2 ~ 22와 같이 수지 조성물의 배합을 변경한 경우에도, 우수한 수지 경화물의 굽힘 강도, 프리프레그의택성, 및 섬유 강화 복합재료의 90° 인장 강도가 얻어졌다.
- [0124] <비교예 1 ~ 5>
- [0125] 표 5의 배합비에 따라서 상기 실시예 1과 마찬가지로의 순서로 수지 조성물 및 프리프레그를 얻었다. 얻어진 수지 조성물과 프리프레그를 이용하여, 상기의 「(1) 수지 조성물의 점도 측정」, 「(2) 수지 경화물의 3점 굽힘 측정」, 「(3) 수지 경화물의 유리 전이 온도 측정」, 「(4) 프리프레그의택성 측정」, 「(6) 섬유 강화 복합재료의 90° 인장 강도 측정」을 행했다.
- [0126] 비교예 1에서는 구성요소[C]에 상당하는 것을 배합하고 있지 않다. 비교예 1과 실시예 1을 비교하면, 구성요소[C]를 배합하는 것으로 디시안디아미드의 용해잔사가 저감해, 수지 경화물의 굽힘 강도, 및 섬유 강화 복합재료의 90° 인장 강도가 비약적으로 향상하고 있는 것을 알 수 있다. 비교예 2, 비교예 3에서는, 구성요소[C] 대신에 각각 디부틸 에테르와 메틸 시클로펜탄을 배합하였다. 이들 화합물은, [B]의 용해도 파라미터와의 차이가 8 이내인 용해도 파라미터를 가지지 않았다. 비교예 2와 실시예 1, 비교예 3과 실시예 1을 비교하면, 구성요소[C]가 [B]의 용해도 파라미터와의 차이가 8 이내인 용해도 파라미터를 가지는 것으로 디시안디아미드의 용해잔

사가 저감해, 수지 경화물의 굽힘 강도, 및 섬유 강화 복합재료의 90° 인장 강도가 비약적으로 향상하고 있는 것을 알 수 있다.

[0127] 비교예 4, 비교예 5에서는 수지 조성물의 25°C에서의 점도가 낮다. 비교예 4에서 얻어진 프리프레그의택 값은 낮고, 프리프레그를 적층할 때에 프리프레그끼리 접촉하기 어렵고, 취급성이 뒤떨어지는 것이었다. 이것에 의해, 본 발명에서는 특정의 점도를 만족하는 것으로 얻어지는 프리프레그에 우수한 택성을 부여할 수 있는 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 5에서는 구성요소[C]의 배합량이 과다하다. 이 때문에 실시예 1과 마찬가지로의 경화 조건에서는 수지의 겔화가 충분히 진행하지 않고, 각종 물성을 측정하는 것이 불가능하였다. 또한, 수지 조성물의 점도가 낮고, 수지 필름을 제작할 수 없었기 때문에, 프리프레그 특성을 측정할 수 없었다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	
구성요소 [A]	"Araldite"MY0 5 0 0	35	35	35	35	35
	"Araldite"MY0 6 0 0					
	"SUMI-EPOXY"ELM 4 3 4					
	"TEPIC"S	35	35	35	35	35
	"AER" 4 0 0 1					
	"EHPE" 3 1 5 0					
	"j ER" 1 5 4					
	"j ER" 8 2 8	10	10	10	10	10
구성요소 [B]	"j ER" 4 0 0 4 P	20	20	20	20	20
	DICY7	8	8	8	8	8
구성요소 [C]	디에틸렌글리콜 모노에틸에테르	5				
	디메틸포름아미드		5			
	디메틸설폭사이드			5		
	에틸페닐에테르				5	
	에틸렌글리콜디에틸에테르					5
	석신이미드					
	디부틸에테르 (대비용)					
	메틸시클로펜탄 (대비용)					
경화촉진제	"Omicure"24	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
열가소성 수지	"VINYLEC"K	13	13	13	13	13
재료 특성	[A]의 평균 에폭시 당량 (g/eq)	135	135	135	135	135
수지 조성물 특성	[B]의 $B_{SP} (cal/cm^3)^{1/2}$	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	[C]의 $C_{SP} (cal/cm^3)^{1/2}$	10.5	12.0	12.1	9.4	8.3
	B_{SP} 와 C_{SP} 의 차($cal/cm^3)^{1/2}$	5.5	4.0	3.9	6.6	7.7
	25°C에서의 점도 (Pa·s)	54200	52600	54000	53700	55900
	경화물의 굽힘강도 (MPa)	187	186	190	188	178
	경화물의 굽힘탄성률 (GPa)	5.3	5.3	5.4	5.4	5.3
	경화물의 유리전이온도 (°C)	131	130	130	131	129
	디시안디아미드의 용해잔사	A	A	A	A	A
프리프레그 특성	택값 (kgf/cm ²)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.31
섬유강화 복합재료 특성	90°인장강도 (MPa)	93	93	95	94	88

[0128]

표 2

		실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
구성요소 [A]	"Araldite"MY0 5 0 0				35	35
	"Araldite"MY0 6 0 0	35	35	35		
	"SUMI-EPOXY"ELM4 3 4					
	"TEPIC"S	35	35	35	35	35
	"AER"4 0 0 1					
	"EHPE"3 1 5 0					
	"j ER"1 5 4					
	"j ER"8 2 8	10	10	10	10	30
"j ER"4 0 0 4P	20	20	20	20		
구성요소 [B]	DICY7	8	8	8	8	6
구성요소 [C]	디에틸렌글리콜 모노에틸에테르	1.5	8	13		
	디메틸포름아미드				2	15
	디메틸설폭사이드					
	에틸페닐에테르					
	에틸렌글리콜디에틸에테르					
	석신이미드					
	디부틸에테르 (대비용)					
	메틸시클로펜탄 (대비용)					
경화촉진제	"Omicure"24	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
열가소성 수지	"VINYLEC"K	13	13	13	13	15
재료 특성	[A]의 평균 에폭시 당량 (g/eq)	135	135	135	135	121
수지 조성물 특성	[B]의 $B_{SP} (cal/cm^3)^{1/2}$	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	[C]의 $C_{SP} (cal/cm^3)^{1/2}$	10.5	10.5	10.5	12.0	12.0
	B_{SP} 와 C_{SP} 의 차($cal/cm^3)^{1/2}$	5.5	5.5	5.5	4.0	4.0
	25°C에서의 점도 (Pa·s)	67200	50200	37900	59200	48700
	경화물의 굽힘강도 (MPa)	179	188	191	179	190
	경화물의 굽힘탄성률 (GPa)	5.6	5.4	5.4	5.3	5.2
	경화물의 유리전이온도 (°C)	134	126	119	133	120
	디시안디아미드의 용해잔사	B	A	A	B	A
프리프레그 특성	택값 (kgf/cm ²)	0.36	0.29	0.24	0.32	0.26
섬유 강화 복합재료 특성	90°인장강도 (MPa)	89	94	95	89	95

[0129]

표 3

		실시예 1 1	실시예 1 2	실시예 1 3	실시예 1 4	실시예 1 5	실시예 1 6
구성요소 [A]	"Araldite"MY0 5 0 0	35				35	35
	"Araldite"MY0 6 0 0			50	40		
	"SUMI-EPOXY"ELM 4 3 4		50	10			
	"TEPIC"S	35	35			35	35
	"AER" 4 0 0 1				10		
	"EHPE" 3 1 5 0				20		
	"j ER" 1 5 4						
	"j ER" 8 2 8	30	15		30	15	10
"j ER" 4 0 0 4 P			40		15	20	
구성요소 [B]	DICY7	6	8	8	9	8.0	8
구성요소 [C]	디에틸렌글리콜 모노에틸에테르					5	5
	디메틸포름아미드	17					
	디메틸설폭사이드		5	5	5		
	에틸페닐에테르						
	에틸렌글리콜디에틸에테르						
	석신이미드						
	디부틸에테르 (대비용) 메틸시클로펜탄 (대비용)						
경화촉진제	"Omicure"24	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
열가소성 수지	"VINYLEC"K	15	16	10	13		6
재료 특성 수지 조성물 특성	[A]의 평균 에폭시 당량 (g/eq)	121	117	172	151	135	135
	[B]의 $B_{SP} (cal/cm^3)^{1/2}$	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	[C]의 $C_{SP} (cal/cm^3)^{1/2}$	12.0	12.1	12.1	12.1	10.5	10.5
	B_{SP} 와 C_{SP} 의 차($cal/cm^3)^{1/2}$	4.0	3.9	3.9	3.9	5.5	5.5
	25°C에서의 점도 (Pa·s)	44100	59600	46800	48300	1200	9800
	경화물의 굽힘강도 (MPa)	190	188	184	187	192	190
	경화물의 굽힘탄성률 (GPa)	5.3	5.4	4.8	5.0	5.2	5.3
	경화물의 유리전이온도 (°C)	118	134	135	130	132	130
디시안디아미드의 용해잔사	-	-	-	-	-	-	
프리프레그 특성	택값 (kgf/cm ²)	0.24	0.33	0.27	0.28	0.10	0.14
섬유 강화 복합재료 특성	90°인장강도 (MPa)	95	94	91	94	96	95

[0130]

표 4

		실시예 1 7	실시예 1 8	실시예 1 9	실시예 2 0	실시예 2 1	실시예 2 2
구성요소 [A]	"Araldite"MY 0 5 0 0	35		50	25		35
	"Araldite"MY 0 6 0 0		25				
	"SUMI-EPOXY"ELM 4 3 4					60	
	"TEPIC"S	35	15	40	10	35	35
	"AER" 4 0 0 1		15		35		
	"EHPE" 3 1 5 0						
	"j ER" 1 5 4						
	"j ER" 8 2 8	10		10	5		10
"j ER" 4 0 0 4 P	20	45		25	5	20	
구성요소 [B]	DICY7	8	6	10	6	10	8
구성요소 [C]	디에틸렌글리콜 모노에틸에테르	5					
	디메틸포름아미드		5	5	5	5	
	디메틸설폭사이드						
	에틸페닐에테르						
	에틸렌글리콜디에틸에테르						
	석신아미드						5
	디부틸에테르 (대비용)						
	메틸시클로펜탄 (대비용)						
경화촉진제	"Omicure"24	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
열가소성 수지	"VINYLEC"K	10	8	15	10	13	13
재료 특성	[A]의 평균 에폭시 당량 (g/eq)	135	202	113	197	116	135
수지 조성물 특성	[B]의 $B_{SP} (cal/cm^3)^{1/2}$	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	[C]의 $C_{SP} (cal/cm^3)^{1/2}$	10.5	12.0	12.0	12.0	12.0	15.5
	B_{SP} 와 C_{SP} 의 차($cal/cm^3)^{1/2}$	5.5	4.0	4.0	4.0	4.0	0.5
	25°C에서의 점도 (Pa·s)	24900	62100	55800	51600	52500	53100
	경화물의 굽힘강도 (MPa)	190	178	176	184	175	173
	경화물의 굽힘탄성률 (GPa)	5.3	4.5	5.4	4.7	5.5	5.3
	경화물의 유리전이온도 (°C)	131	121	129	120	136	134
	디시안디아미드의 용해잔사	-	-	B	-	-	B
프리프레그 특성	택값 (kgf/cm ²)	0.21	0.34	0.31	0.29	0.29	0.30
섬유 강화 복합재료 특성	90°인장강도 (MPa)	95	87	87	91	86	86

[0131]

표 5

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
구성요소 [A]	"Araldite"MY0 5 0 0	35	35	35	35	
	"Araldite"MY0 6 0 0					
	"SUMI-EPOXY"ELM 4 3 4					
	"TEPIC"S	35	35	35	30	
	"AER" 4 0 0 1					
	"EHPE" 3 1 5 0					
	"j ER" 1 5 4					35
	"j ER" 8 2 8	10	10	10	35	35
"j ER" 4 0 0 4 P	20	20	20		30	
구성요소 [B]	DICY7	8	8	8	6	4
구성요소 [C]	디에틸렌글리콜 모노에틸에테르				5	
	디메틸포름아미드					113
	디메틸설폭사이드					
	에틸페닐에테르					
	에틸렌글리콜디에틸에테르					
	석신이미드					
	디부틸에테르 (대비용)		3			
메틸시클로펜탄 (대비용)			3			
경화촉진제	"Omicure"24	1.5	1.5	1.5	1.5	4
열가소성 수지	"VINYLEC"K	8	8	8		5
재료 특성 수지 조성물 특성	[A]의 평균 에폭시 당량 (g/eq)	135	135	135	125	220
	[B]의 $B_{SP} (cal / cm^3)^{1/2}$	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	[C]의 $C_{SP} (cal / cm^3)^{1/2}$	-	7.8	7.8	10.5	12.0
	B_{SP} 와 C_{SP} 의 차($cal / cm^3)^{1/2}$	-	8.2	8.2	5.5	4.0
	25°C에서의 점도 (Pa · s)	62300	52900	53600	900	2
	경화물의 굽힘강도 (MPa)	158	156	159	189	-
	경화물의 굽힘탄성률 (GPa)	5.5	5.4	5.4	5.0	-
	경화물의 유리전이온도 (°C)	133	126	125	126	-
디시안디아미드의 용해잔사	C	C	C	A	-	
프리프레그 특성	택값 (kgf/cm ²)	0.34	0.30	0.30	0.05	-
섬유 강화 복합재료 특성	90°인장강도 (MPa)	81	80	79	93	-

[0132]