



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0108266
(43) 공개일자 2023년07월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) B29C 70/06 (2006.01)
C08G 59/06 (2006.01) C08G 59/50 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 63/00 (2013.01)
B29C 70/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7015293
- (22) 출원일자(국제) 2021년10월27일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년05월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/039656
- (87) 국제공개번호 WO 2022/107564
국제공개일자 2022년05월27일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-191463 2020년11월18일 일본(JP)

- (71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쵸메 1-1
- (72) 발명자
미스미, 준
일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자츠즈이 1515반치 도레이 카부시키가이샤 에히메 고쵸 내
혼마, 마사토
일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자츠즈이 1515반치 도레이 카부시키가이샤 에히메 고쵸 내
시노하라, 교코
일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자츠즈이 1515반치 도레이 카부시키가이샤 에히메 고쵸 내
- (74) 대리인
장수길, 홍미란, 박보현

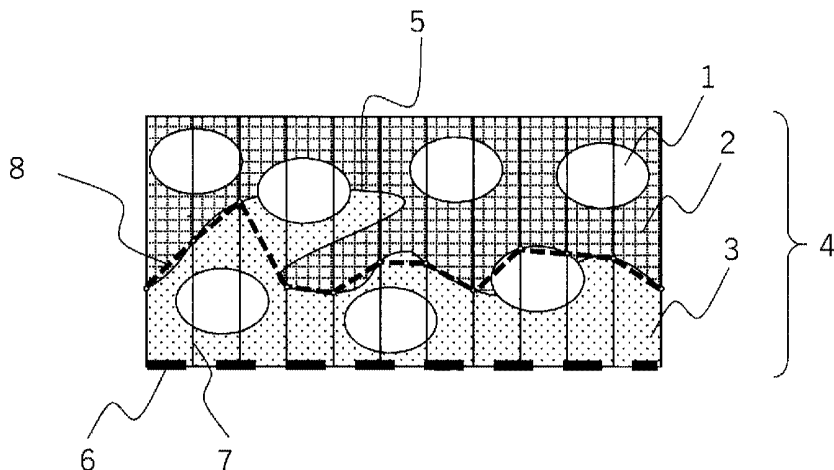
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **에폭시 수지 조성물, 프리프레그, 섬유 강화 수지 성형체 및 일체화 성형품**

(57) 요약

고열에서도 분해가 발생하기 어려운 에폭시 수지 조성물을 제공하고, 나아가 고융점의 열가소성 수지층을 접착층으로 한 경우에도 다른 부재와의 용착 시에 손상이 발생하기 어려운 섬유 강화 수지 성형체, 및 그의 전구체가 되는 프리프레그를 제공하는 것을 목적으로 한다. 다환 방향족 탄화수소 골격 또는 비페닐 골격을 갖고, 에폭시 당량이 220g/eq. 이상 290g/eq. 이하인 에폭시 수지 (A) 및 평균 활성 수소 당량이 55g/eq. 이상 100g/eq. 이하인 폴리아민 화합물을 포함하고, 포함되는 모든 에폭시 수지의 평균 에폭시 당량이 160g/eq. 이상 255g/eq. 이하인 에폭시 수지 조성물.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 59/06 (2013.01)

C08G 59/50 (2013.01)

C08J 5/24 (2023.05)

명세서

청구범위

청구항 1

다환 방향족 탄화수소 골격 또는 비페닐 골격을 갖고, 에폭시 당량이 220g/eq. 이상 290g/eq. 이하인 에폭시 수지 (A) 및

평균 활성 수소 당량이 55g/eq. 이상 100g/eq. 이하인 폴리아민 화합물을 포함하고,

포함되는 모든 에폭시 수지의 평균 에폭시 당량이 160g/eq. 이상 255g/eq. 이하인 에폭시 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 포함되는 모든 에폭시 수지의 평균 에폭시 당량이 180g/eq. 이상 255g/eq. 이하인, 에폭시 수지 조성물.

청구항 3

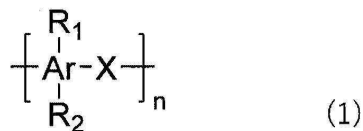
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 에폭시 수지 (A)의 중량 평균 분자량이 500g/mol 이상 1000g/mol 이하인, 에폭시 수지 조성물.

청구항 4

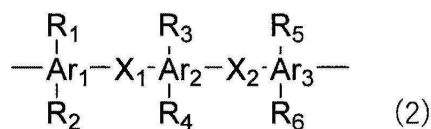
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 포함되는 모든 에폭시 수지 100질량부에 대하여 상기 에폭시 수지 (A)를 35질량부 이상 100질량부 이하 포함하는, 에폭시 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭시 수지 (A)가 하기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 구조를 갖는 에폭시 수지인, 에폭시 수지 조성물.



(식 (1) 중, X는 에테르 결합, 술폰 결합, 비페닐 결합으로부터 선택되고, R₁ 및 R₂는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 지방족 탄화수소기, 탄소수 4 이하의 지환식 탄화수소기, 할로젠 원자, 글리시딜에테르기 및 글리시딜아민기로부터 선택된다. Ar은, 나프탈렌, 안트라센, 피렌 및 테트라센으로부터 선택되고, n은 2 이상의 정수이다.)



(식 (2) 중, X₁ 및 X₂는, 각각 독립적으로, 에테르 결합, 술폰 결합, 비페닐 결합으로부터 선택되고, R₁ 내지 R₆은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 지방족 탄화수소기, 탄소수 4 이하의 지환식 탄화수소기, 할로젠 원자, 글리시딜에테르기 및 글리시딜아민기로부터 선택된다. Ar₁ 내지 Ar₃은, 각각 독립적으로, 페닐렌, 나프틸렌, 안트라센, 피렌 및 테트라센으로부터 선택되고, Ar₁ 내지 Ar₃의 적어도 하나 이상은, 페닐렌 이외로부터 선택된다.)

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭시 수지에 가용인 열가소성 수지를 3질량% 이상 25질량% 이하 포함하는, 에폭시 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 180℃ 120분간의 가열에 의해 얻어지는 경화물의 상태에서, 300℃에서 2분 유지했을 때의 열 질량 감소율이 1.0% 이하이며, 유리 전이 온도가 180℃ 이상 350℃ 이하인, 에폭시 수지 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물이 강화 섬유에 함침되어서 이루어지는 프리프레그.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 강화 섬유가, 빌헬미법에 의해 측정되는 표면 자유 에너지가 10mJ/m² 이상 50mJ/m² 이하인, 프리프레그.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 추가로, 표면에 열가소성 수지 영역을 갖는 프리프레그.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 에폭시 수지 조성물을 포함하는 열경화성 수지 영역과 상기 열가소성 수지 영역이 각각 층상을 이루어 인접하는, 프리프레그.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 열경화성 수지 영역과 상기 열가소성 수지 영역의 경계면의 조도 평균 높이 Rc가 3.5μm 이상인, 프리프레그.

청구항 13

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물의 경화물을 매트릭스 수지로서 함유하거나, 혹은 제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 프리프레그를 경화하여 이루어지는 층을 함유하는 섬유 강화 수지 성형체.

청구항 14

제13항에 있어서, 제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 프리프레그를 경화하여 이루어지는 층을 상기 열가소성 수지 영역이 표출하도록 갖는 섬유 강화 수지 성형체.

청구항 15

상기 열가소성 수지 영역에 다른 부재가 용착되어서 이루어지는, 제14항에 기재된 일체화 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명의 다른 측면은, 당해 에폭시 수지 조성물을 사용한 프리프레그 및 섬유 강화 수지 성형체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에폭시 수지 등의 열경화성 수지를 매트릭스로서 사용하여, 탄소 섬유나 유리 섬유 등의 강화 섬유와 조합한 섬유 강화 수지는, 경량이면서, 강도나 강성 등의 역학 특성이나 내열성, 또한 내식성이 우수하기 때문에, 항공·

우주, 자동차, 철도 차량, 선박, 토목건축, 스포츠 용품, 전자 부품 등의 수많은 분야에 응용되어 왔다. 한편, 열경화성 수지를 사용한 섬유 강화 수지는, 복잡한 형상의 성형에는 부적합하여, 복잡한 형상의 부품이나 구조체를 제조하기 위해서는, 비교적 단순한 형상의 섬유 강화 수지 부재를 성형한 뒤에, 당해 섬유 강화 수지와 동종 또는 이종의 재료를 포함하는 다른 부재(이하, 간단히 「다른 부재」라고 함)와 일체화할 필요가 있었다.

[0003] 섬유 강화 수지와 다른 부재를 일체화하는 방법으로서, 볼트, 리벳, 비스 등의 기계적 접합 방법이나, 접착제를 사용하는 접합 방법이 사용되고 있다. 그러나, 기계적 접합 방법은, 펀칭 등 접합 부분을 미리 가공하는 공정을 필요로 하기 때문에, 제조 공정의 장시간화 및 제조 비용의 증가로 이어지는 문제나, 가공에 의해 재료 강도가 저하되는 문제가 있었다. 접착제를 사용하는 접합 방법에서는, 접착제의 준비나 접착제의 도포 작업을 포함하는 접착 공정 및 경화 공정을 필요로 하기 때문에, 제조 공정의 장시간화로 이어지는 문제나, 접착 강도에 있어서도 충분한 신뢰성이 얻어지기 어렵다는 문제가 있었다.

[0004] 이러한 문제의 해결책으로서, 근년, 열경화성 수지를 사용한 섬유 강화 수지의 표면에 열가소성 수지층을 형성한 섬유 강화 수지가 개발되고 있다(특허문헌 1). 이러한 섬유 강화 수지는, 열가소성 수지층을 통한 용착에 의해, 다른 부재와 용이하게 접합하는 것이 가능하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2004/060658호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 특히 내열성이 요구되는 용도 등에 있어서, 이러한 열가소성 수지층을 형성한 섬유 강화 수지의 열가소성 수지층으로서 슈퍼 엔지니어링 플라스틱과 같은 고용점의 수지를 사용한 경우, 다른 부재와의 용착을 위하여 300℃ 이상의 고온으로의 승온이 필요하고, 그 때, 주변의 에폭시 수지도 마찬가지로 300℃ 이상에 노출되게 된다. 에폭시 수지는 300℃ 부근부터 분해가 급속하게 진행되는 경향이 있기 때문에, 300℃ 부근에서의 용착을 실시한 경우에는, 열경화성 수지의 분해에 기인하는 손상이 발생할 것이 염려된다.

[0007] 본 발명은 이러한 경우에 있어서도 분해가 발생하기 어려운 내열성이 우수한 에폭시 수지 조성물을 제공하는 것, 나아가 고용점의 열가소성 수지층을 접착층으로 한 경우에도 다른 부재와의 용착 시에 손상이 발생하기 어려운 섬유 강화 수지 성형체, 및 그의 전구체가 되는 프리프레그를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 이러한 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 다환 방향족 탄화수소 골격 또는 비페닐 골격을 갖고, 에폭시 당량이 220g/eq. 이상 290g/eq. 이하인 에폭시 수지 (A) 및 평균 활성 수소 당량이 55g/eq. 이상 100g/eq. 이하인 폴리아민 화합물을 포함하고, 포함되는 모든 에폭시 수지의 평균 에폭시 당량이 160g/eq. 이상 255g/eq. 이하인 에폭시 수지 조성물이다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 매트릭스 수지로서 사용함으로써 내열성이 우수한 섬유 강화 수지 성형체를 제작할 수 있다. 특히, 고용점의 열가소성 수지층을 접착층으로서 설치한 경우에 있어서도, 다른 부재와의 용착 시에 손상이 발생하기 어려운 섬유 강화 수지 성형체를 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 사용한 프리프레그, 또는 섬유 강화 수지의 면에 수직인 단면의 모식도이며, 후술하는 조도 평균 길이 RSm 및 조도 평균 높이 Rc의 측정 방법의 설명을 돕는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하 본 명세서에 있어서 「내지」는, 그 양단의 수치를 포함하는 범위를 나타내는 것으로 한다.

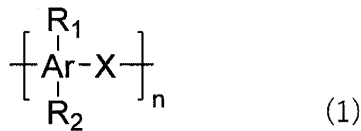
[0012] <에폭시 수지 조성물>

[0013] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 다환 방향족 탄화수소 골격 또는 비페닐 골격을 갖고, 에폭시 당량이, 220g/eq. 이상 290g/eq. 이하인 에폭시 수지 (A)를 포함한다. 에폭시 수지 (A)의 에폭시 당량의 보다 바람직한 범위는, 235g/eq. 이상 270g/eq. 이하이다. 본 명세서에 있어서, 에폭시 당량은, JIS K7236(2009)에 기재된 방법에 의해 구한 값을 가리킨다.

[0014] 다환 방향족 탄화수소 골격을 갖는 에폭시 수지로서는, 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지, 안트라센 골격을 갖는 에폭시 수지, 페난트렌 골격을 갖는 에폭시 수지, 피렌 골격을 갖는 에폭시 수지, 테트라센 골격을 갖는 에폭시 수지 등이 있다. 예로서는, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 나프탈렌디올형 에폭시 수지, 메틸렌디나프톨형 에폭시 수지, 디나프톨형 에폭시 수지, 나프톨페닐아르알킬형 에폭시 수지, 나프톨비페닐아르알킬형 에폭시 수지, 안트라센디올형 에폭시 수지 등이 있다.

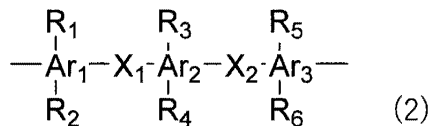
[0015] 비페닐 골격을 갖는 에폭시 수지로서는, 비페놀디글리시딜에테르, 페놀비페닐아르알킬형 에폭시 수지 등이 있다.

[0016] 상기 다환 방향족 탄화수소를 갖는 에폭시 수지는, 식 (1) 또는 식 (2)로 표시되는 구조를 갖는 에폭시 수지인 것이, 고온에서의 열분해에 대한 내성 향상과 우수한 유리 전이 온도를 발현함에 있어서 보다 바람직하다.



[0017]

[0018] (식 (1) 중, X는 에테르 결합, 술폰드 결합, 비페닐 결합으로부터 선택되고, R₁ 및 R₂는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 지방족 탄화수소기, 탄소수 4 이하의 지환식 탄화수소기, 할로젠 원자, 글리시딜에테르기 및 글리시딜아민기로부터 선택된다. Ar은, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌 및 테트라센으로부터 선택되고, n은 2 이상의 정수이다.)



[0019]

[0020] (식 (2) 중, X₁ 및 X₂는, 각각 독립적으로, 에테르 결합, 술폰드 결합, 비페닐 결합으로부터 선택되고, R₁ 내지 R₆은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 지방족 탄화수소기, 탄소수 4 이하의 지환식 탄화수소기, 할로젠 원자, 글리시딜에테르기 및 글리시딜아민기로부터 선택된다. Ar₁ 내지 Ar₃은, 각각 독립적으로, 페닐렌, 나프틸렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌 및 테트라센으로부터 선택되고, Ar₁ 내지 Ar₃의 적어도 하나 이상은, 페닐렌 이외로부터 선택된다.)

[0021] 식 (1) 또는 식 (2)로 표시되는 구조를 갖는 에폭시 수지의 제품으로서, "EPICLON"(등록 상표) HP-6000(DIC(주)제)을 들 수 있다.

[0022] 에폭시 수지 (A)의 중량 평균 분자량은, 500g/mol 이상 1000g/mol 이하인 것이, 고온에서의 열분해에 대한 내성 향상과 우수한 유리 전이 온도를 발현함에 있어서 바람직하다.

[0023] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 에폭시 수지 (A)를, 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여 35질량부 이상 100질량부 이하의 질량 비율로 포함하는 것이, 내열 분해성 향상의 점에서 바람직하다. 보다 바람직하게는, 에폭시 수지 (A)의 질량 비율은 45질량부 이상 100질량부 이하이다.

[0024] 에폭시 수지 (A) 이외의 에폭시 수지를 포함하는 경우, 이러한 에폭시 수지로서는, 예를 들어 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지, 테트라브로모비스페놀 A 디글리시딜에테르 등의 브롬화에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 골격을 갖

는 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지, N,N,0-트리글리시딜-m-아미노페놀, N,N,0-트리글리시딜-p-아미노페놀, N,N,0-트리글리시딜-4-아미노-3-메틸페놀, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-메틸렌디아닐린, N,N,N',N'-테트라글리시딜-2,2'-디에틸-4,4'-메틸렌디아닐린, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-크실릴렌디아민, N,N-디글리시딜아닐린, N,N-디글리시딜-o-톨루이딘 등의 글리시딜아민형 에폭시 수지, 레조르신디글리시딜에테르, 트리글리시딜이소시아누레이트 등을 들 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 에폭시 수지 (A)를 포함하는, 조성물에 포함되는 모든 에폭시 수지의 평균 에폭시 당량(이하, 간단히 「평균 에폭시 당량」이라고 함)이 160g/eq. 이상, 255g/eq. 이하이다. 평균 에폭시 당량이 160g/eq. 미만인 경우, 경화물의 열분해에 대한 내성이 충분하지 않다. 한편 평균 에폭시 당량이 255g/eq.을 초과하면, 경화물의 유리 전이 온도가 낮아져, 고습열 환경 하에서의 역학 특성이 저하된다. 평균 에폭시 당량은, 180g/eq. 이상, 255g/eq. 이하인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 평균 에폭시 당량은, 예로서, 에폭시 수지 1과 에폭시 수지 2의 2 성분을 포함하는 경우에는, 이하와 같이 계산한다.

[0026]
$$\text{평균 에폭시 당량(g/eq.)} = (\text{에폭시 수지 1의 질량부수} \times \text{에폭시 수지 1의 에폭시 당량} + \text{에폭시 수지 2의 질량부수} \times \text{에폭시 수지 2의 에폭시 당량}) / (\text{에폭시 수지 1의 질량부수} + \text{에폭시 수지 2의 질량부수})$$

[0027] 또한, 3 성분 이상의 에폭시 수지를 포함하는 경우도 마찬가지로의 계산 방식이며, 에폭시 수지 1부터, 에폭시 수지 N까지, N개의 에폭시 수지 성분을 포함하는 경우에는, 이하와 같이 계산한다.

[0028]
$$\text{평균 에폭시 당량(g/eq.)} = (\text{에폭시 수지 1의 질량부수} \times \text{에폭시 수지 1의 에폭시 당량} + \text{에폭시 수지 2의 질량부수} \times \text{에폭시 수지 2의 에폭시 당량} + \dots + \text{에폭시 수지 N의 질량부수} \times \text{에폭시 수지 N의 에폭시 당량}) / (\text{에폭시 수지 1의 질량부수} + \text{에폭시 수지 2의 질량부수} + \dots + \text{에폭시 수지 N의 질량부수})$$

[0029] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 평균 활성 수소 당량이 55g/eq. 이상 100g/eq. 이하인 폴리아민 화합물을 포함한다. 본 명세서에 있어서, 폴리아민 화합물이란, 2개 이상의 아미노기를 갖는 화합물의 총칭인 것으로 하고, 예를 들어, 디시안디아미드, 지방족 아민 화합물, 방향족 아민 화합물, 테트라메틸구아니딘, 티오요소 부가 아민, 카르복실산히드라이드 등을 들 수 있다. 폴리아민 화합물의 평균 활성 수소 당량이 55g/eq. 이상, 100g/eq. 이하인 것에 의해, 고온에서의 열분해에 대한 내성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서, 폴리아민 화합물의 활성 수소 당량은, 액체 크로마토그래피 질량 분석법(LC/MS법)에 의해, 화학 구조 및 그의 비율을 동정하여 산출한 활성 수소 당량을 가리킨다. 여기서, 평균 활성 수소 당량은, 예로서, 폴리아민 화합물 1과 폴리아민 화합물 2의 2 성분을 포함하는 경우에는, 이하와 같이 계산한다.

[0030]
$$\text{평균 활성 수소 당량(g/eq.)} = (\text{폴리아민 화합물 1의 질량부수} \times \text{폴리아민 화합물 1의 활성 수소 당량} + \text{폴리아민 화합물 2의 질량부수} \times \text{폴리아민 화합물 2의 활성 수소 당량}) / (\text{폴리아민 화합물 1의 질량부수} + \text{폴리아민 화합물 2의 질량부수})$$

[0031] 3 성분 이상의 폴리아민 화합물을 포함하는 경우에는, 상기 에폭시 수지의 경우와 마찬가지로 계산하는 것이 가능하다.

[0032] 그 중에서도, 폴리아민 화합물로서, 2개 이상의 아미노기를 갖는 방향족 아민 화합물을 사용함으로써 양호한 반응성과 경화물로서의 우수한 역학 특성 및 내열성이 얻어지기 때문에 바람직하다. 2개 이상의 아미노기를 갖는 방향족 아민 화합물로서는, 예를 들어, 디아미노디페닐술폰, 디아미노벤즈아닐리드, 디아미노벤조페논, 디아미노디페닐메탄 등이 있고, 그들의 이성체 및 지방족 탄화수소나 할로겐기의 부가체를 들 수 있다.

[0033] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에는, 폴리아민 화합물에 추가로, 다른 경화 촉진제를 포함하고 있어도 된다. 다른 경화 촉진제로서는, 예를 들어, 양이온 중합 개시제, 3급 아민, 이미다졸 화합물, 요소 화합물 등을 들 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 점도 조정제로서, 에폭시 수지에 가용인 열가소성 수지 성분을 포함하는 것도 바람직하다. 여기서 「에폭시 수지에 가용」이란, 열가소성 수지 성분을 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 포함되는 에폭시 수지에 혼합하고, 가열 교반함으로써, 균일상을 이루는 온도 영역이 존재하는 것을 가리킨다. 여기서, 「균일상을 이룬다」란, 눈으로 봐서 분리가 없는 상태가 얻어지는 것을 가리킨다. 어떤 온도 영역에서 에폭시 수지와 균일상을 이룰 수 있는 열가소성 수지이면, 그의 온도 영역 이외, 예를 들어 실온에서 분리가 일어나도 상관없다. 이와 같이 에폭시 수지에 가용인 열가소성 수지는, 본 발명의 에폭시 수지 조성물 중 3질량% 이상 25질량% 이하 포함되는 것이 바람직하다.

[0035] 에폭시 수지에 가용인 열가소성 수지 성분으로서, 일반적으로, 주쇄에 탄소-탄소 결합, 아마이드 결합, 이미드

결합, 에스테르 결합, 에테르 결합, 카르보네이트 결합, 우레탄 결합, 티오에테르 결합, 술폰 결합 및 카르보닐 결합으로 이루어지는 군에서 선택되는 결합을 갖는 열가소성 수지가 바람직하다. 또한, 이 열가소성 수지 성분은, 부분적으로 가교 구조를 갖고 있더라도 지장 없고, 결정성을 갖고 있어도 되고, 비정질성이어도 된다. 특히, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리아세탈, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌술폰, 폴리아릴레이트, 폴리에스테르, 폴리아미드이미드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 페닐트리메틸인단 구조를 갖는 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아라미드, 폴리비닐포르말, 폴리비닐부티랄, 페녹시 수지, 폴리에테르니트릴 및 폴리벤즈이미다졸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 수지가 적합하다.

[0036] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 180℃ 120분간의 가열에 의해 얻어지는 경화물을, 300℃에서 2분 유지했을 때의 열 질량 감소율이, 1.0% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 마찬가지로 경화물의 유리 전이 온도는 180℃ 이상 350℃ 이하인 것이 바람직하다. 경화물이 이러한 특성을 가짐으로써, 후술하는 바와 같이 고용점의 열가소성 수지층을 접착층으로 한 섬유 강화 수지 성형체로 한 경우에 있어서, 피착제와의 용착 시의 손상의 발생을 억제할 수 있다. 300℃에서 2분 유지했을 때의 보다 바람직한 열 질량 감소율은 0.7% 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.5% 이하이다. 열 질량 감소율은, JIS K7120(1987)에 기초하여 구할 수 있다. 또한, 유리 전이 온도는, JIS K7244-7(2007)에 기초하여 구할 수 있다.

[0037] <프리프레그>

[0038] 본 발명의 다른 측면은, 상술한 에폭시 수지 조성물이 강화 섬유에 함침되어서 이루어지는 프리프레그(이하, 「본 발명의 프리프레그」라고 하는 경우가 있다)이다.

[0039] 강화 섬유로서는, 유리 섬유, 탄소 섬유, 금속 섬유, 방향족 폴리아미드 섬유, 폴리아라미드 섬유, 알루미늄 섬유, 탄화규소 섬유, 보론 섬유, 현무암 섬유 등이 있다. 이들은, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 병용하여 사용해도 된다.

[0040] 강화 섬유로서는, 비중이 작고, 고강도, 고탄성률인 탄소 섬유가 바람직하게 사용된다. 탄소 섬유의 시판품으로서, "토레카(등록 상표)" T800G-24K, "토레카(등록 상표)" T800S-24K, "토레카(등록 상표)" T700G-24K, "토레카(등록 상표)" T700S-24K, "토레카(등록 상표)" T300-3K, "토레카(등록 상표)" T1100G-24K, "토레카(등록 상표)" M30S-18K, "토레카(등록 상표)" M40J-12K 및 "토레카(등록 상표)" M60J-6K(이상, 도레이(주)제) 등을 들 수 있다.

[0041] 특히, 강화 섬유의, JIS R7608(2007)의 수지 함침 스트랜드 시험법에 기초하여 측정된 스트랜드 인장 강도가, 5.5GPa 이상이면, 인장 강도에 추가로, 우수한 접합 강도를 갖는 섬유 강화 수지가 얻어지기 때문에 바람직하다. 당해 스트랜드 인장 강도가 5.8GPa 이상이면 더욱 바람직하다. 여기에서 말하는 접합 강도란, 후술하는 표면에 열가소성 수지 영역을 갖는 섬유 강화 수지 성형체에 있어서, 다른 부재와 용착에 의해 접합한 경우의 접합 강도를 가리키고, ISO4587:1995(JIS K6850(1994))에 기초하여 구해지는, 인장 전단 접합 강도를 가리킨다.

[0042] 이들 강화 섬유는, 표면 처리가 실시되어 있는 것이어도 된다. 표면 처리로서는, 금속의 피착 처리, 커플링제에 의한 처리, 사이징제에 의한 처리, 첨가제의 부착 처리 등이 있다.

[0043] 또한, 강화 섬유로서는, 빌헬미법에 의해 측정되는 표면 자유 에너지가 10mJ/m² 이상 50mJ/m² 이하인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이 범위로 제어함으로써, 상기 강화 섬유는 상기 에폭시 수지 및 상기 열가소성 수지와 높은 친화성을 발현하고, 후술하는 표면에 열가소성 수지 영역을 갖는 섬유 강화 수지 성형체에 있어서, 다른 부재와 용착에 의해 접합한 경우에, 우수한 인장 전단 접합 강도를 발현한다. 추가로, 상기 강화 섬유끼리의 응집을 억제하여, 성형품 중에서의 강화 섬유의 분산이 양호해져서, 인장 전단 접합 강도의 변동(변동 계수)이 작아진다. 상기 강화 섬유의 표면 자유 에너지는, 바람직하게는, 15mJ/m² 이상 40mJ/m² 이하, 보다 바람직하게는, 18mJ/m² 이상 35mJ/m² 이하이다. 상기 강화 섬유의 표면 자유 에너지를 제어하는 방법으로서, 표면을 산화 처리하고, 카르복실기나 수산기와 같은 산소 함유 관능기의 양을 조정하여 제어하는 방법이나, 단체 또는 복수의 화합물을 표면에 부착시켜서 제어하는 방법이 있다. 복수의 화합물을 표면에 부착시키는 경우, 표면 자유 에너지가 높은 것과 낮은 것을 혼합하여 부착시켜도 된다. 표면 자유 에너지는, 강화 섬유와 3종류의 용매(정제수, 에틸렌글리콜, 인산트리크레실)에 대한 접촉각을 각각 측정된 후, 오웬스의 근사식을 사용하여 표면 자유 에너지를 산출하는 방법을 취하여 계산할 수 있다. 이하에 수순을 나타내지만, 측정 기기나 상세한 방법은 반드시 이하에 한정되는 것은 아니다.

- [0044] DataPhysics사제 DCAT11을 사용하여, 먼저, 강화 섬유 다발로부터 1개의 단섬유를 추출하고, 길이 $12 \pm 2\text{mm}$ 로 8개로 커트한 후, 전용 홀더 FH12(표면이 점착 물질로 코팅된 평판)에 단섬유 간을 2 내지 3mm로 하여 평행하게 접부한다. 그 후, 단섬유의 선단을 가지런히 잘라서 홀더의 DCAT11에 세트한다. 측정은, 각 용매가 들어간 셀을 8개의 단섬유의 하단에 0.2mm/s의 속도로 접근시켜, 단섬유의 선단으로부터 5mm까지 침지시킨다. 그 후, 0.2mm/s의 속도로 단섬유를 인상한다. 이 조작을 4회 이상 반복한다. 액 중에 침지되어 있을 때의 단섬유가 받는 힘 F 를 전자 천칭으로 측정한다. 이 값을 사용하여 다음 식으로 접촉각 θ 를 산출한다.
- [0045] $\text{COS}\theta = (8\text{개의 단섬유가 받는 힘 } F(\text{mN})) / ((8\text{ 단섬유의 수}) \times \text{단섬유의 원주}(m) \times \text{용매의 표면 장력}(\text{mJ}/\text{m}^2))$
- [0046] 또한, 측정은, 3군데의 강화 섬유 다발의 다른 장소로부터 발출한 단섬유에 대하여 실시한다. 즉, 하나의 강화 섬유 다발에 대하여 합계 24개의 단섬유에 관한 접촉각의 평균값을 구한다.
- [0047] 강화 섬유의 표면 자유 에너지 γ_f 는, 표면 자유 에너지의 극성 성분 γ_f^p 및 표면 자유 에너지의 비극성 성분 γ_f^d 의 합으로서 산출된다.
- [0048] 표면 자유 에너지의 극성 성분 γ_f^p 는, 다음 식으로 나타내지는 오옌스의 근사식(각 용매 고유의 표면 장력의 극성 성분과 비극성 성분, 또한 접촉각 θ 에 의해 구성시키는 식)에 각 액체의 표면 장력의 성분, 접촉각을 대입하고 X, Y 로 풀듯한 후, 최소 제곱법에 의해 직선 근사했을 때의 기울기 a 의 제곱에 의해 구해진다. 표면 자유 에너지의 비극성 성분 γ_f^d 는 절편 b 의 제곱에 의해 구해진다. 강화 섬유의 표면 자유 에너지 γ_f 는, 기울기 a 의 제곱과 절편 b 의 제곱의 합이다.
- [0049] $Y = a \cdot X + b$
- [0050] $X = \sqrt{(\text{용매의 표면 장력 극성 성분}(\text{mJ}/\text{m}^2)) / \sqrt{(\text{용매의 표면 장력 비극성 성분}(\text{mJ}/\text{m}^2))}$
- [0051] $Y = (1 + \text{COS}\theta) \cdot (\text{용매의 표면 장력 극성 성분}(\text{mJ}/\text{m}^2)) / 2\sqrt{(\text{용매의 표면 장력 비극성 성분}(\text{mJ}/\text{m}^2))}$
- [0052] 강화 섬유의 표면 자유 에너지의 극성 성분 $\gamma_f^p = a^2$
- [0053] 강화 섬유의 표면 자유 에너지의 비극성 성분 $\gamma_f^d = b^2$
- [0054] 토탈의 표면 자유 에너지 $\gamma_f = a^2 + b^2$.
- [0055] 각 용매의 표면 장력 극성 성분 및 비극성 성분은, 다음과 같다.
- [0056] · 정제수
- [0057] 표면 장력 $72.8\text{mJ}/\text{m}^2$, 극성 성분 $51.0\text{mJ}/\text{m}^2$, 비극성 성분 $21.8(\text{mJ}/\text{m}^2)$
- [0058] · 에틸렌글리콜
- [0059] 표면 장력 $48.0\text{mJ}/\text{m}^2$, 극성 성분 $19.0\text{mJ}/\text{m}^2$, 비극성 성분 $29.0(\text{mJ}/\text{m}^2)$
- [0060] · 인산트리크레졸
- [0061] 표면 장력 $40.9\text{mJ}/\text{m}^2$, 극성 성분 $1.7\text{mJ}/\text{m}^2$, 비극성 성분 $39.2(\text{mJ}/\text{m}^2)$.
- [0062] 강화 섬유의 형태나 배열에 대해서는, 강화 섬유가 일 방향으로 배열되어 있거나, 일 방향으로 배열된 것의 적층물이거나, 또는 직물, 니트, 부직포, 매트, 끈끈의 형태 등으로부터 적절히 선택할 수 있는데, 경량이며 내구성이 보다 높은 수준에 있는 섬유 강화 수지를 얻기 위해서는, 각 프리프레그에 있어서, 강화 섬유가 일 방향으로 배열된 장섬유(섬유 다발) 또는 직물 등 연속 섬유의 형태인 것이 바람직하다. 또한, 부형성 및 성형 시의 형상 추종성의 관점에서, 불연속의 강화 섬유를 사용한, 부직포 또는 매트 형태인 것도 바람직하다.
- [0063] 본 발명의 프리프레그는, 단위 면적당의 강화 섬유량이 $30\text{g}/\text{m}^2$ 이상 $2,000\text{g}/\text{m}^2$ 이하인 것이 바람직하다. 이러한 강화 섬유량이 $30\text{g}/\text{m}^2$ 이상이면 섬유 강화 수지 성형 시에 소정의 두께를 얻기 위한 적층 매수를 적게 할 수 있어, 작업이 간편하게 되기 쉽다. 한편, 강화 섬유량이 $2,000\text{g}/\text{m}^2$ 이하이면, 프리프레그의 드레이프성이 향상되기 쉬워진다.

[0064] 본 발명의 프리프레그의 강화 섬유는, 바람직하게는 30질량% 이상 90질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 35질량% 이상 85질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 40질량% 이상 80질량% 이하이다. 강화 섬유의 질량 함유율이 30질량% 이상이면 수지의 양이 섬유 대비 너무 많아지지 않아, 비강도와 비탄성률이 우수한 섬유 강화 수지 성형체가 얻어지기 쉬워짐과 함께, 경화 시의 발열량이 과도하게 높아지기 어렵다. 또한, 강화 섬유의 질량 함유율이 90질량% 이하이면, 수지의 함침 불량이 발생하기 어려워, 얻어지는 섬유 강화 수지의 보이드가 적어지기 쉽다.

[0065] <표면에 열가소성 수지 영역을 갖는 프리프레그>

[0066] 또한, 본 발명의 프리프레그는, 표면에 열가소성 수지 영역을 갖는 것인 것이 바람직하다. 표면에 열가소성 수지 영역을 갖는 프리프레그에 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 적용함으로써, 진술한 바와 같이, 다른 부재와의 용착 시의 가열에 의한 열경화성 수지의 손상을 억제할 수 있다. 이러한 열가소성 수지 영역에 포함되는 열가소성 수지로서는, 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 폴리에스테르계 수지(폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 액정 폴리에스테르 등)나, 폴리올레핀계 수지(폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 등), 스티렌계 수지, 우레탄 수지 외나, 폴리옥시메틸렌, 폴리아미드계 수지(폴리아미드6이나 폴리아미드66 등의 지방족 폴리아미드, 반방향족 폴리아미드, 지환식 폴리아미드 등), 폴리카르보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리염화비닐, 폴리페닐렌술폰, 폴리페닐렌에테르, 변성 폴리페닐렌에테르, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리술폰, 변성 폴리술폰, 폴리에테르술폰이나, 폴리케톤, 폴리아릴렌에테르케톤(폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤케톤 등), 폴리아릴레이트, 폴리에테르니트릴, 페놀계 수지, 페녹시 수지 등을 들 수 있다. 또한, 이들 열가소성 수지는, 상술한 수지의 공중합체나 변성체 및/또는 2종류 이상 블렌드한 수지 등이어도 된다. 이들 중에서도, 내열성이 우수한 섬유 강화 수지 성형체가 얻어지는 것으로부터, 폴리케톤, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤케톤 등의 폴리아릴렌에테르케톤, 지환식 폴리아미드, 반방향족 폴리아미드, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 변성 폴리술폰, 폴리아미드이미드가 특히 바람직하다.

[0067] 특히, 본 발명의 프리프레그에 있어서는, 에폭시 수지 조성물을 포함하는 열경화성 수지 영역과 표면의 열가소성 수지 영역이, 각각 층상을 이루어 인접하고 있는 것이 바람직하다. 층상을 이루어 인접하고 있다면, 예를 들어 도 1에 도시하는 바와 같이, 프리프레그 평면 방향에 대하여 수직으로 커트하여 얻어지는 단면에 있어서, 면 방향으로 연속한 열가소성 수지를 포함하는 영역(2)과 에폭시 수지 조성물(혹은 그 경화물)을 포함하는 열경화성 수지 영역(3)이 경계면(5)을 형성하면서 밀착하여 존재하는 상태이다. 열가소성 수지가 층상으로 연속한 상태가 아니고, 입자상, 섬유상, 부직포상 등으로 존재하고 있는 경우, 표면에 있어서 에폭시 수지가 노출되어 있는 면적의 비율이 증가하여, 최표면에 있어서의 열가소성 수지의 피복률이 저하되기 때문에, 용착성이 저하되는 경향이 있다. 또한, 이후, 에폭시 수지 조성물(혹은 그의 경화물)을 포함하는 열경화성 수지 영역(3)이, 에폭시 수지 경화물을 포함하는 열경화성 수지 영역인 경우에 있어서, 열경화성 수지 영역(3)이라고 약기하는 경우가 있다.

[0068] 열가소성 수지 영역의 단위 면적당 중량은, 10g/m² 이상이면 피착재와의 우수한 접합 강도를 발현하기 때문에 바람직하다. 열가소성 수지 영역의 단위 면적당 중량은, 보다 바람직하게는 20g/m²이다. 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 열가소성 수지의 양이 강화 섬유 대비 너무 많아지지 않아, 비강도와 비탄성률이 우수한 섬유 강화 수지가 얻어지기 때문에, 열가소성 수지 영역의 단위 면적당 중량은 바람직하게는 500g/m² 이하이다. 여기서 열가소성 수지 영역의 단위 면적당 중량이란, 프리프레그 1m²당에 포함되는 열가소성 수지 영역을 구성하는 열가소성 수지의 질량(g)을 가리킨다.

[0069] 또한, 프리프레그 평면 방향에 대하여 수직으로 커트하여 얻어지는 단면에 있어서, 양쪽 수지 영역의 밀착하는 경계면이 형성하는 단면 곡선의, JIS B0601(2001)에서 정의되는 조도 평균 길이 RSm이 100 μ m 이하이며, 조도 평균 높이 Rc가 3.5 μ m 이상인 것이 바람직하다. 단면 곡선의 조도 평균 길이 RSm이 100 μ m 이하이면, 화학적 또는/및 물리적인 결합력 뿐만 아니라, 교락이라고 하는 기계적인 결합력도 가해져서, 에폭시 수지 조성물을 포함하는 수지 영역과 열가소성 수지를 포함하는 수지 영역이 박리되기 어려워져, 바람직하다. RSm의 하한값은 특별히 한정되지 않지만, 응력 집중에 의한 기계적인 결합력의 저하를 회피한다고 하는 관점에서, 바람직하게는 15 μ m 이상이다. 또한, 단면 곡선의 조도 평균 높이 Rc가 3.5 μ m 이상인 것에 의해, 교락에 의한 기계적인 결합력의 발현 뿐만 아니라, 경계면 상에 존재하는 강화 섬유가 가열 경화 후의 에폭시 수지 경화물 및 열가소성 수지와 화학적 또는/및 물리적으로 결합하여, 가열 경화 후의 에폭시 수지 경화물을 포함하는 수지 영역과 열가소성 수지를 포함하는 수지 영역의 밀착력이 향상되기 때문에, 바람직하다. 단면 곡선의 조도 평균 높이 Rc의 보다 바람직한 범위로서는, 강화 섬유가 양쪽 수지 영역과 접하기 쉬워져 밀착력이 보다 향상되는 10 μ m 이상이며, 특

히 바람직하게는 20 μ m 이상이다. Rc의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 응력 집중에 의한 기계적인 결합력의 저하를 회피한다고 하는 관점에서, 바람직하게는 100 μ m 이하이다.

[0070] 여기서, 단면 곡선의 조도 평균 높이 Rc 및 조도 평균 길이 RSm의 측정 방법으로서, 공지된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 에폭시 수지를 경화시킨 후, X선 CT를 사용하여 취득한 단면 화상으로부터 측정하는 방법, 에너지 분산형 X선 분광기(EDS)에 의한 원소 분석 매핑 화상으로부터 측정하는 방법, 혹은 광학 현미경 혹은 주사 전자 현미경(SEM) 혹은 투과형 전자 현미경(TEM)에 의한 단면 관찰 화상으로부터 측정하는 방법을 들 수 있다. 관찰에 있어서, 에폭시 수지 및/또는 열가소성 수지는 콘트라스트를 조정하기 위해서, 염색되어도 된다. 상기 어느 방법에 의해 얻어지는 화상에 있어서, 500 μ m 사방의 범위에 있어서, 단면 곡선의 조도 평균 높이 Rc 및 조도 평균 길이 RSm을 측정한다.

[0071] 단면 곡선의 조도 평균 높이 Rc 및 조도 평균 길이 RSm의 측정 방법의 일례(단면 곡선 요소의 측정 방법 1)를 도 1을 사용하여 나타낸다. 직사각형형의 관찰 화상(4)의 에폭시 수지를 포함하는 수지 영역측의 단부(6)를 기준선으로 하여, 에폭시 수지 조성물(혹은 그 경화물)을 포함하는 열경화성 수지 영역(3)으로부터 열가소성 수지를 포함하는 수지 영역(2)을 향하여 5 μ m 간격으로 현수 기선(7)을 긋는다. 기준선으로부터 그어지는 현수 기선이 처음으로 열가소성 수지와 교차하는 점을 플롯하고, 플롯된 점을 연결한 선을 단면 곡선(8)으로 한다. 얻어진 단면 곡선(8)에 대해서, JIS B0601(2001)에 기초하는 필터링 처리를 행하고, 단면 곡선(8)의 조도 평균 높이 Rc 및 조도 평균 길이 RSm을 산출한다.

[0072] 또한, 본 발명의 프리프레그는, 프리프레그의 표면에 열가소성 수지 영역을 가짐과 함께, 상기 열경화성 수지 영역과 상기 열가소성 수지 영역의 경계면을 걸쳐서 양쪽 수지 영역과 접하는 강화 섬유가 존재하는 것이 바람직하다. 이러한 강화 섬유가 존재하는 것은, 평면 방향에 대하여 수직으로 커트하여 얻어지는 단면의 관찰에 의해 확인할 수 있다. 예를 들어, 도 1에 도시하는 단면의 관찰 화상(4)에 있어서, 열가소성 수지를 포함하는 영역(2)과 에폭시 수지 조성물(혹은 그 경화물)을 포함하는 열경화성 수지 영역(3)의 경계면(5) 상에는 복수의 강화 섬유(1)가 존재하고 있다. 경계면(5) 상의 강화 섬유(1)는 열가소성 수지를 포함하는 영역(2)에도 접하고 있고, 에폭시 수지 조성물(혹은 그 경화물)을 포함하는 열경화성 수지 영역(3)에도 접하고 있다. 이와 같이 강화 섬유의 주위에 열가소성 수지 및 에폭시 수지가 접하고 있는 상태는, 강화 섬유가 「경계면을 걸쳐서 양쪽 수지 영역과 접하는」 상태라고 할 수 있다.

[0073] 열경화성 수지 영역과 열가소성 수지 영역의 경계면을 걸쳐서 양쪽 수지 영역과 접하는 강화 섬유가 존재함으로써, 열가소성 수지 영역의 강도가 향상되어, 접합 강도가 향상된다. 또한, 경계면을 걸쳐서 존재하는 강화 섬유가 가열 경화 후의 에폭시 수지 경화물 및 열가소성 수지와 화학적 또는/및 물리적으로 결합함으로써, 가열 경화 후의 열경화성 수지 영역과 열가소성 수지 영역의 밀착력이 향상되어, 접합 강도가 향상된다.

[0074] 본 발명의 프리프레그는, 내충격성 향상을 위하여, 엘라스토퍼 혹은 고무 성분이, 에폭시 수지 또는 열가소성 수지에 첨가되어 있어도 된다. 또한, 용도 등에 따라, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 적절히, 에폭시 수지 또는 열가소성 수지는 다른 충전제나 첨가제를 함유해도 된다. 이들의 예로서는, 무기 충전제, 난연제, 도전성 부여제, 결정 핵제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 제진제, 항균제, 방충제, 방취제, 착색 방지제, 열 안정제, 이형제, 대전 방지제, 가소제, 활제, 착색제, 안료, 염료, 발포제, 제포제, 커플링제 등을 들 수 있다.

[0075] <섬유 강화 수지 성형체>

[0076] 본 발명의 다른 측면인 섬유 강화 수지 성형체(이하, 「본 발명의 섬유 강화 수지 성형체」라고 함)는 강화 섬유와, 본 발명의 에폭시 수지 조성물이 경화하여 이루어지는 매트릭스 수지를 갖는다.

[0077] 본 발명의 섬유 강화 수지 성형체는, 그 재료가 되는 중간체에 의해 한정되는 것은 아니지만, 전형적으로는, 상술한 본 발명의 프리프레그를 경화하여 이루어지는 층을 함유하는 섬유 강화 수지 성형체인 것을 바람직한 예로서 들 수 있다. 이러한 섬유 강화 수지 성형체는, 전술한 본 발명의 프리프레그를, 필요에 따라 다른 프리프레그와 함께 적층한 프리폼을 가압·가열하여 경화시키는 방법에 의해 제조된다. 가압·가열하는 방법에는, 예를 들어, 프레스 성형법, 오토클레이브 성형법, 배킹 성형법, 랩핑 테이프법, 내압 성형법, 핸드 레이업법, 필라멘트 와인딩법, 플트루전법, 레진·인젝션·몰딩법, 레진·트랜스퍼·몰딩법 등을 채용할 수 있다. 이와 같이 제작된 섬유 강화 수지 성형체는, 전술한 본 발명의 프리프레그가 경화하여 이루어지는 층을 갖는다. 당해 층의 형태는, 열경화성 수지 영역이 경화되어 있는 것을 제외하고 전술한 프리프레그와 마찬가지로이기 때문에, 재차 설명은 생략한다.

- [0078] 특히, 표면에 열가소성 수지 영역을 갖는 본 발명의 프리프레그를 사용하여, 당해 프리프레그를 열가소성 수지 영역이 표출되도록 적층하여 경화시킨 섬유 강화 수지 성형체, 즉, 당해 프리프레그를 경화하여 이루어지는 층을 상기 열가소성 수지 영역이 표출되도록 갖는 섬유 강화 수지 성형체는, 다른 부재를 표면의 열가소성 수지 영역에 용착시키고, 열가소성 수지를 통하여 일체화 성형품을 제작할 수 있기 때문에 바람직하다. 이러한 경우의 다른 부재를, 피착재라고 칭하는 경우도 있다. 또한, 「피착재」는 특별히 한정되지 않지만, 열가소성 수지를 포함하는 부재, 금속 재료를 포함하는 부재를 들 수 있고, 피착재도 또한 본 발명의 섬유 강화 수지 성형체여도 된다.
- [0079] 실시예
- [0080] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명한다. 단, 본 발명의 범위는 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 조성비의 단위 「부」는, 특별히 주석이 없는 한 질량부를 의미한다. 또한, 각종 측정은, 특별히 주석이 없는 한, 온도 23℃, 상대 습도 50%의 환경 하에서 행하였다.
- [0081] <실시예 및 비교예에서 사용한 재료>
- [0082] [에폭시 수지]
- [0083] · 나프틸렌에테르형 에폭시 수지("EPICLON"(등록 상표) HP-6000, DIC(주)제, 에폭시 당량: 250g/eq.)
- [0084] · 비페닐아르알킬형 에폭시 수지(NC-3000, 닛폰 가야쿠(주)제, 에폭시 당량: 275g/eq.)
- [0085] · 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄("스미 에폭시"(등록 상표) ELM434, 스미토모 가가꾸(주)제, 에폭시 당량: 120g/eq.)
- [0086] · 비스페놀 F형 에폭시 수지("EPICLON"(등록 상표) 830, DIC(주)제, 에폭시 당량: 172(g/eq.))
- [0087] · 나프탈렌디올형 에폭시 수지("EPICLON"(등록 상표) HP-4032, DIC(주)제, 에폭시 당량: 145g/eq.)
- [0088] · 나프톨페닐아르알킬형 에폭시 수지형 에폭시 수지(NC-7300L, 닛폰 가야쿠(주)제, 에폭시 당량: 210g/eq.)
- [0089] · 나프톨페닐아르알킬형 에폭시 수지형 에폭시 수지(NC-7000L, 닛폰 가야쿠(주)제, 에폭시 당량: 230g/eq.).
- [0090] [폴리아민 화합물]
- [0091] · 4,4'-디아미노디페닐술폰(세이카큐어 S, 와카야마 세이카 고교(주)제, 활성 수소 당량: 62g/eq.)
- [0092] · 디에틸톨루엔디아민("Aradur"(등록 상표) 5200, 헌츠맨 · 어드밴스트 · 머티리얼즈사제, 활성 수소 당량: 45g/eq.).
- [0093] [기타의 경화제]
- [0094] · 1-이소부틸-2-메틸이미다졸(IBMI12, 미쓰비시 케미컬(주)제)
- [0095] [점도 조정제(에폭시 수지에 가용인 열가소성 수지)]
- [0096] · 폴리에테르술폰("스미카엑셀"(등록 상표) PES5003P 스미토모 가가꾸(주)제).
- [0097] [강화 섬유]
- [0098] 이하의 방법으로 원료가 되는 공통의 탄소 섬유 다발을 얻은 후, 각종 사이징제용 화합물을 도포함으로써 탄소 섬유 1 내지 6을 얻었다. 먼저, 이타콘산을 공중합한 아크릴로니트릴 공중합체를 방사하고, 소성함으로써, 총 필라멘트수 24,000개, 비중 1.8g/cm³, 스트랜드 인장 강도 5.9GPa, 스트랜드 인장 탄성률 294GPa의 탄소 섬유 다발을 얻었다. 그 후, 각종 사이징제용 화합물을 아세톤과 혼합하고, 화합물이 균일하게 용해된 약 1질량%의 용액을 얻었다. 침지법에 의해 각 화합물을 상기 탄소 섬유 다발에 도포한 후, 210℃에서 90초간 열처리를 하고, 각 화합물의 부착량이, 각 화합물이 부착된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되도록 조정하였다. 각 탄소 섬유에 사용한 사이징제용 화합물 및 사이징제 도포 후의 표면 자유 에너지는 이하와 같다.
- [0099] · 탄소 섬유 1: 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르("테나콜"(등록 상표) EX-841, 나가세 켄텍스(주)사제) 표면 자유 에너지: 20mJ/m²
- [0100] · 탄소 섬유 2: 비스페놀 A형 디글리시딜에테르("jER"(등록 상표) 828, 미쓰비시 케미컬(주)사제) 표면 자유 에너지: 9mJ/m²

- [0101] · 탄소 섬유 3: 소르비톨폴리글리시딜에테르("테나콜"(등록 상표) EX-614B, 나가세 캄텍스(주)사제) 표면 자유 에너지: 32mJ/m²
- [0102] · 탄소 섬유 4: 비스페놀 A 프로필렌옥시드 24몰 부가물 표면 자유 에너지: 18mJ/m²
- [0103] · 탄소 섬유 5: 폴리알릴아민(PAA-01, (주)닛폰 쇼쿠바이사제) 표면 자유 에너지: 32mJ/m²
- [0104] · 탄소 섬유 6: 폴리에틸렌이민(SP-012, (주)닛폰 쇼쿠바이사제) 표면 자유 에너지: 33mJ/m²
- [0105] [열가소성 수지]
- [0106] · PPS: 폴리페닐렌술폰("토렐리나"(등록 상표) A900(도레이 (주)사제, 용점 278℃, 유리 전이 온도 92℃)를 포함하는 단위 면적당 중량 120g/m²의 필름
- [0107] · PEEK: 폴리에테르에테르케톤(PEEK450G(Victrex사제, 용점 343℃, 유리 전이 온도 143℃)을 포함하는 단위 면적당 중량 120g/m²의 필름
- [0108] · PEKK: 폴리에테르케톤케톤("KEPSTAN"(등록 상표) 6002(아르코마사제, 용점 300℃, 유리 전이 온도 160℃))을 포함하는 단위 면적당 중량 120g/m²의 필름
- [0109] · PEI: 폴리에테르이미드("ULTEM"(등록 상표) 1010 SABIC사제, 유리 전이 온도 217℃)를 포함하는 단위 면적당 중량 120g/m²의 필름
- [0110] · 반방향족 PA: 폴리아미드 6T(용점 320℃, 유리 전이 온도 125℃)를 포함하는 단위 면적당 중량 120g/m²의 필름.
- [0111] 또한, 열가소성 수지의 용점은, JIS K7121(2012)에 기초하여, 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정하였다. 혼합물 등에서 용점이 복수 관측되는 경우에는, 가장 높은 용점을 그 열가소성 수지의 용점으로서 채용하였다.
- [0112] <평가 방법>
- [0113] [에폭시 수지 경화물 특성]
- [0114] 각 실시예·비교예에서 조제한 에폭시 수지 조성물을 몰드에 주입하고, 열풍 건조기 중에서 30℃로부터 속도 1.5℃/분으로 180℃까지 승온하고, 120분간 가열 경화한 후, 30℃까지 속도 2.5℃/분으로 강온하여, 두께 2mm의 판상의 에폭시 수지 경화물을 제작하였다.
- [0115] 상기 방법으로 제작한 수지 경화물판으로부터, 폭 12.7mm, 길이 45mm의 시험편을 잘라내고, 시험편을 60℃ 진공 오븐 중에서 24시간 건조시키고, JIS K7244-7(2007)에 따라서, 동적 점탄성 시험에 의해 저장 탄성률 곡선을 얻고, 이러한 저장 탄성률 곡선에 있어서, 유리 상태에서의 접선과 전이 상태에서의 접선의 교점에 있어서의 온도의 값을 유리 전이 온도로 하였다.
- [0116] 또한, 상기 방법으로 제작한 판상의 수지 경화물을 파쇄하여 평가 시료 약 10mg을 채취하고, 열중량 시차 열분석 장치를 사용하여, JIS K7120(1987)에 따라서, 열 질량 감소율의 측정을 행하였다. 또한, 전체 측정 모두, 유입 가스는 공기를 사용하였다. 실온으로부터 300℃ 및 실온으로부터 350℃까지 승온했을 때의 열 질량 감소율의 평가는, 승온 속도: 50℃/분, 측정 온도 범위: 25℃ 내지 400℃에서 측정하고, 300℃ 또는 350℃에 도달했을 때의 질량 감소율을 측정하였다. 등온 측정에 있어서는, 200℃로부터 승온하여 300℃ 도달 후, 300℃에서 2분간 유지하고, 열 질량 감소율을 측정하였다.
- [0117] [프리프레그 및 섬유 강화 수지 성형체의 구조 관찰]
- [0118] 프리프레그를 평면 방향에 대하여 수직으로 컷한 관찰 단면에 있어서, 광학 현미경을 사용하여, 1000배의 화상을 촬영하였다. 얻어진 화상에 있어서, 열가소성 수지 영역과 에폭시 수지를 포함하는 열경화성 수지 영역의 경계면에 강화 섬유가 존재하고, 그 강화 섬유가, 열가소성 수지 영역에도 접하고 있고, 에폭시 수지를 포함하는 열경화성 수지 영역에도 접하고 있으면, 「경계면을 걸쳐서 양쪽 수지 영역과 접하는 강화 섬유」가 존재하는 상태로 보았다. 얻어진 화상 중의 임의의 500μm 사방의 관찰 범위에 있어서, 상기 단면 곡선 요소의 측정 방법 1에 의해 얻어지는 단면 곡선 요소의 JIS B0601(2001)에서 정의되는, 조도 평균 길이 RSm 및 조도 평균 높이 Rc를 측정하였다. 섬유 강화 수지 성형체의 경우에도, 평면 방향에 대하여 수직으로 컷한 관찰 단면에 있어서, 광학 현미경을 사용하여 1000배의 화상을 촬영한 후, 나중에는 상기 프리프레그의 경우와 마찬가지로 측정하였다.

- [0119] [섬유 강화 수지 성형체의 압축 강도]
- [0120] 얻어진 섬유 강화 수지에, SACMA-SRM 1R-94에 준거하여 탭을 접촉한 후, 강화 섬유 축방향을 시험편의 길이 방향으로 하여, 길이 80mm, 폭 15mm의 직사각형 시험편을 잘라냈다. 얻어진 시험편을 60℃의 진공 오븐 중에서 24시간 건조시킨 후, 이하의 3종의 측정 조건에서, SACMA-SRM 1R-94에 준거하여, 재료 만능 시험기(인스트론·제팬(주)제, "인스트론"(등록 상표) 5565형 P8564)을 사용하여, 압축 강도를 측정하였다.
- [0121] 1) 시험편의 처리는 없이, 23℃ 환경 하에서 압축 강도 측정을 실시하였다. (미처리 조건)
- [0122] 2) 300℃로 유지한 열판으로 2분간 시험편을 집는 고온 폭로 처리를 행한 후, 23℃ 환경 하에서 압축 강도 측정을 실시하였다.
- [0123] 3) 71℃ 열수에 14일간 침지하는 흡수 처리를 행한 후, 120℃의 고온 환경 하에서 압축 강도 측정을 실시하였다.
- [0124] 상기 2)의 측정 결과에 기초하여, 이하와 같이 평가하였다. 결과를 표 2 내지 5에 나타낸다.
- [0125] 1.4GPa 이상: A
- [0126] 1.2GPa 이상 1.4GPa 미만: B
- [0127] 1.0GPa 이상 1.2GPa 미만: C
- [0128] 1.0GPa 미만: D(불합격)
- [0129] 또한, 상기 3)의 측정 결과에 기초하여, 이하와 같이 평가하였다. 결과를 표 2 내지 5에 나타낸다.
- [0130] 1.2GPa 이상: A
- [0131] 1.0GPa 이상 1.2GPa 미만: B
- [0132] 0.8GPa 이상 1.0GPa 미만: C
- [0133] 0.8GPa 미만: D(불합격)
- [0134] [일체화 성형품의 인장 전단 접합 강도]
- [0135] 얻어진 일체화 성형품에, ISO4587:1995(JIS K6850(1994))에 기초하여 탭을 접촉하고, 폭 25mm로 커트함으로써, 목적으로 하는 시험편을 얻었다.
- [0136] 얻어진 시험편을, 진공 오븐 중에서 24시간 건조시키고, ISO4587:1995(JIS K6850(1994))에 기초하여, 환경 온도 23℃에서 인장 전단 접합 강도를 측정하고, 측정 결과에 기초하여 이하와 같이 평가하였다. 변동 계수는, 인장 전단 접합 강도의 5회의 측정 결과로부터 표준 편차와 평균값을 구하고, 표준 편차를 평균값으로 제산함으로써 산출하였다. 결과를 표에 나타낸다.
- [0137] 28MPa 이상: A
- [0138] 25MPa 이상 28MPa 미만: B
- [0139] 20MPa 이상 25MPa 미만: C
- [0140] 20MPa 미만: D(불합격).
- [0141] <에폭시 수지 조성물>
- [0142] 혼련 장치 중에, 표 1에 기재된 에폭시 수지 및 점도 조정제를 투입하고, 가열 혼련을 행하고, 점도 조정제를 용해시켰다(단, 점도 조정제를 첨가하지 않는 경우도 있다). 또한, 표 1 중의 이들 조성에 관한 숫자는, 모든 에폭시 수지를 100질량부로 한 질량부를 나타내고 있다. 이어서, 혼련을 계속한 채 100℃ 이하의 온도까지 가온시키고, 표 1에 기재된 폴리아민 화합물 및 그 밖의 경화제로부터 적절히 선택된 것을 첨가하고 교반하여, 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[표 1-1]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	
에폭시 수지 조성물	에폭시 수지 /에폭시 양량 (g/eq)	EPICLON HP-6000 / 250	50	50	35	50	50	75	100	50
		NC-3000 / 275		50						
		ELM434 / 120	50	50	65		25		50	50
		EPICLON830 / 172				50				
		HP-4032 / 145								
		NC-7300L / 210								
		NC-7000L / 230							50	
		4,4'-디아미노디페닐술폰	38	37	42	30	32	25	39	38
		디아틸록루엔디아민								
		기타의 경화제	IBM112							
점도 조정제	PES5003P	10	10	10	10	10	10	10	-	
평균 에폭시 양량(g/eq.)		185	198	166	211	218	250	175	185	
평균 활성 수소 양량(g/eq.)		62	62	62	62	62	62	62	62	
유리 전이 온도(°C)		214	197	220	201	205	199	191	214	
실온→300°C 열 경량 감소율(%)		0.68	0.89	0.93	0.52	0.49	0.37	0.90	0.70	
실온→350°C 열 경량 감소율(%)		1.14	1.57	1.65	0.95	0.82	0.50	1.62	1.16	
300°C 2분 유지 후의 열 경량 감소율(%)		0.38	0.53	0.77	0.23	0.17	0.07	0.71	0.40	
에폭시 수지 경화물 특성										

[0143]

[0144]

[0145] [표 1-2]

에폭시 수지 조성물 특성	에폭시 수지 조성물						
	에폭시 수지 / 에폭시 당량 (g/eq)	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
	EPICLON HP-6000 / 250				35		35
	NC-3000 / 275			100			
	ELM434 / 120	50	50		65	65	65
	EPICLON830 / 172	50					
	HP-4032 / 145		50				
	NC-7300L / 210					35	
	NC-7000L / 230						
	4, 4'-디아미노디페닐술폰	44	48	23	-	44	
	디아틸록루엔디아민				-		31
	기타의 경화제				2		
	IBM112						
	점도 조정제	10	10	10	10	10	10
	PESS003P						
	평균 에폭시 당량(g/eq.)	146	132	275	166	152	166
	평균 열성 수소 당량(g/eq.)	62	62	62	62	62	45
	유리전이 온도(°C)	209	221	168	188	207	203
	실온→300°C 열 질량 감소율(%)	1.30	1.45	0.61	1.26	1.28	1.19
	실온→350°C 열 질량 감소율(%)	2.30	2.52	1.05	2.16	2.20	2.06
	300°C 2분 유지 후의 열 질량 감소율(%)	1.16	1.30	0.42	1.12	1.23	1.10

[0146]

[0147] <프리프레그 · 섬유 강화 수지 성형체 · 일체화 성형품>

[0148] [실험예 1: 에폭시 수지 조성의 영향]

[0149] 에폭시 수지 조성물을, 나이프 코터를 사용하여 수지 단위 면적당 중량 100g/m²로 이형지 상에 코팅하여, 에폭시 수지 필름을 제작하였다. (실시예 2 내지 4 및 6, 그리고 비교예 1 내지 4에 대해서도 마찬가지로, 동단위 면적당 중량의 에폭시 수지 필름을 제작하였다.) 탄소 섬유 1을 일 방향으로 정렬시킨 강화 섬유 시트(단위 면적당 중량 193g/m²)를 인출하여 일 방향으로 주행시키면서, 열가소성 수지(PPS)를 포함하는 단위 면적당 중량 120g/m²의 수지 시트를 당해 강화 섬유 시트 상에 배치하고, IR 히터로 가열하여 열가소성 수지를 용융하고, 강화 섬유 시트편면 전체면에 부착시켰다. 그리고, 표면 온도가 열가소성 수지의 용점으로부터 100°C 낮은 온도로 유지된 다펀로 가압하여 PPS를 강화 섬유 시트에 함침시키고, 냉각하여 중간체를 얻었다. 이어서, 상기 중간체에 있어서의 열가소성 수지를 함침시킨 반대의 표면에 상기 에폭시 수지 필름을 겹치고, 히트 롤에 의해 가열 가압하면서 에폭시 수지 조성물을 중간체에 함침시켜, 프리프레그 [I]을 얻었다.

[0150] 에폭시 수지 조성물을, 나이프 코터를 사용하여 수지 단위 면적당 중량 50g/m²로 이형지 상에 코팅하여, 에폭시 수지 필름을 제작하였다. (실시예 2 내지 4 및 6, 그리고 비교예 1 내지 4에 대해서도 마찬가지로, 동단위 면적당 중량의 에폭시 수지 필름을 제작하였다.) 이 에폭시 수지 필름을, 탄소 섬유 1을 일방향을 정렬시킨 강화 섬유 시트(단위 면적당 중량 193g/m²)의 양측에 중첩하고 히트 롤을 사용하여, 가열 가압하면서 에폭시 수지

조성물을 강화 섬유에 함침시켜, 프리프레그 [II]를 얻었다.

[0151] 상기와 같이 제작한 프리프레그 [I] 및 [II]를 소정의 크기로 커트하여, 프리프레그 [I]을 2장과 프리프레그 [II]를 4장 얻었다. 양면 각각의 최외층의 2장은 프리프레그 [I]로 하고, 사이에 프리프레그 [II]를 끼우고, 모두 동일한 강화 섬유 방향이 되도록, 계 6장 적층하여, 프리폼을 제작하였다. 이때 프리폼의 양면 각각의 최외층의 2장은 프리프레그 [I]이 되도록, 또한 프리폼의 양면의 표층이 열가소성 수지(PPS)층이 되도록 적층하였다. 즉, 프리프레그 [I] 2장이 프리프레그 [II] 4장을 집도록, 또한 프리프레그 [I]의 PPS를 함침시킨 면이 외측이 되도록 배치하였다. 이 프리폼을 프레스 성형 금형에 세트하고, 필요에 따라, 지그나 스페이서를 사용하여, 이 형상을 유지시킨 채, 프레스기로 0.6MPa의 압력을 가하고, 180℃에서 120분간 가온함으로써, 압축 강도 평가 및 단면 관찰용의 섬유 강화 수지를 얻었다.

[0152] 상기와 같이 제작한 프리프레그 [I] 및 [II]를 소정의 크기로 커트하여, 프리프레그 [I]을 2장과 프리프레그 [II]를 6장 얻었다. 강화 섬유의 축방향을 0° 로 보고, 축 직교 방향을 90° 라 정의하고, [0° /90°]_{2s}(기호 s는, 경면 대칭을 나타낸다)로 적층하여, 프리폼을 제작하였다. 이때 프리폼의 양면 각각의 최외층의 2장은 프리프레그 [I]이 되도록, 또한 프리폼의 양면의 표층이 열가소성 수지(PPS)층이 되도록 적층하였다. 즉, 프리프레그 [I] 2장이 프리프레그 [II] 6장을 집도록, 또한 프리프레그 [I]의 PPS를 함침시킨 면이 외측이 되도록 배치하였다. 이 프리폼을 프레스 성형 금형에 세트하고, 필요에 따라, 지그나 스페이서를 사용하여, 이 형상을 유지시킨 채, 프레스기로 0.6MPa의 압력을 가하고, 180℃에서 120분간 가온함으로써, 인장 전단 접합 강도 평가용의 섬유 강화 수지 성형체를 얻었다.

[0153] 또한, 인장 전단 접합 강도 평가용의 얻어진 섬유 강화 수지를, 0° 방향을 시험편의 길이 방향으로 하여, 폭 250mm, 길이 92.5mm의 형상으로 2장 커트하고, 진공 오븐 중에서 24시간 건조시켰다. 그 후 폭 250mm, 길이 92.5mm의 형상으로 커트한 2장의 패널을, 0° 방향을 길이 방향으로 하여, 폭 250mm×길이 12.5mm로서 중첩하고, 300℃에서, 3MPa의 압력을 가하고, 2분간 유지함으로써, 중첩한 면을 용착하여, 인장 전단 접합 강도 평가용의 일체화 성형품을 얻었다.

[0154] 프리프레그, 섬유 강화 수지 성형체, 일체화 성형품의 물성 등의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[표 2]

에폭시 수지 조성물		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 6	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
열가소성 수지		PPS								
강화 섬유		탄소섬유 1								
경계면을 걸쳐서 양쪽 수지 영역에 접하는 강화 섬유		존재								
프리프레그	경계면의 조도 평균 길이 RSm(μm)	47	46	45	45	46	47	43	45	45
	경계면의 조도 평균 높이 Rc(μm)	23	24	22	21	22	23	24	22	21
섬유 강화 수지 성형체	경계면을 걸쳐서 양쪽 수지 영역에 접하는 강화 섬유	존재								
	경계면의 조도 평균 길이 RSm(μm)	48	49	48	47	44	45	46	42	45
	경계면의 조도 평균 높이 Rc(μm)	21	22	22	20	25	24	26	20	20
	1) 압축 강도(미처리 조건)(GPa)	1.62	1.58	1.64	1.55	1.60	1.56	1.58	1.51	1.55
섬유 강화 수지 성형체	120℃	9.1					9.1			
	2) 300℃ 푼 후의 압축 강도(GPa)	A	A	A	A	A	D	D	A	D
	3) 풀수 후의 120℃ 압축 강도(GPa)	1.58	1.51	1.50	1.54	1.60	0.55	0.59	1.43	0.52
일체화 성형품	인장 전단 결합 강도(MPa)	27.1	26.9	26.7	27.3	27.3	18.6	19.3	25.8	18.2
	인장 전단 결합 강도의 변동 계수(CV)(%)	4.7	4.9	4.9	4.8	4.7	5.2	5.1	5.2	5.1

[실험예 2: 열가소성 수지종의 영향]

실시예 1 및 비교예 1, 2의 에폭시 수지 조성물을 사용하여, 열가소성 수지종을 표 3에 기재된 바와 같이 변경하고, 그에 수반하여, 일체화 성형품을 얻을 때의 용착 온도도 표 3과 같이 변경하였다. 그 이외에는 실험예 1과 마찬가지로 하여, 섬유 강화 수지 성형체 및 일체화 성형품을 얻었다. 프리프레그, 섬유 강화 수지 성형체, 일체화 성형품의 물성 등의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[표 3]

에폭시 수지 조성물	실시에 1							비교예 1	비교예 2
	PPS	PEEK	PEKK	PEI	반방향족 PA	PEEK	PEKK		
열가소성 수지	단순 섬유 1								
강화 섬유	탄소 섬유 1								
프리프레그	경계면을 걸쳐서 양쪽 수지 영역에 접하는 강화 섬유	존재	존재	존재	존재	존재	존재	존재	존재
	경계면의 조도 평균 길이 RSm(μm)	47	44	43	45	45	46	47	
	경계면의 조도 평균 높이 Ra(μm)	23	22	21	22	22	22	22	
섬유 강화 수지 성형체	경계면을 걸쳐서 양쪽 수지 영역에 접하는 강화 섬유	존재	존재	존재	존재	존재	존재	존재	
	경계면의 조도 평균 길이 RSm(μm)	50	47	42	47	44	44	48	
	경계면의 조도 평균 높이 Ra(μm)	22	21	23	22	22	23	23	
섬유 강화 수지 성형체	1) 압축 강도(미처리 조건)(GPa)	1.62	1.63	1.63	1.62	1.61	1.58	1.58	
	2) 300°C 폭로 후의 압축 강도(GPa)	A	A	A	A	A	D	D	
	3) 폭로 후의 120°C 압축 강도(GPa)	1.58	1.60	1.60	1.59	1.58	0.57	0.56	
일체화 성형품	용착 온도(°C)	300	360	320	300	320	360	320	
	인장 전단 접합 강도(MPa)	27.1	30.4	30.1	29.1	30.1	15.2	16.1	
	인장 전단 접합 강도의 변동 계수(CV)(%)	4.7	4.8	4.7	4.7	4.7	5.0	5.0	

[실험예 3: 열경화성 수지 영역과 열가소성 수지 영역을 걸친 강화 섬유의 영향]

경계면을 걸쳐서 양쪽 수지 영역과 접하는 강화 섬유가 존재하는 섬유 강화 수지 성형체에 대해서는, 실험예 2와 마찬가지로 하여 제작하였다. 또한, 경계면을 걸쳐서 양쪽 수지 영역과 접하는 강화 섬유가 존재하지 않는 섬유 강화 수지 성형체는, 이하의 방법으로 제작하였다. 실시예 1의 에폭시 수지 조성물을 사용하여, 실험예 1과 마찬가지로의 방법으로 제작한 프리프레그 [II]를 소정의 크기로 커트하여, 모두 동일한 강화 섬유 방향이 되도록, 계 6장 적층한 후, 양쪽 표면에 PPS의 단위 면적당 중량 120g/m²의 필름을 첩부하여, 프리폼을 제작하였다. 이후는, 실험예 1과 마찬가지로 하여, 프레스기로 가열 가압하여, 압축 강도 평가 및 단면 관찰용의 섬유 강화 수지 성형체를 얻었다.

상기에서 얻어진 프리프레그 [II]를 소정의 크기로 커트하여, 강화 섬유의 축방향을 0°로 보고, 축 직교 방향을 90°라 정의하고, [0°/90°]_{2S}(기호 S는, 경면 대칭을 나타낸다)로 적층한 후, 양쪽 표면에 PPS의 단위 면적당 중량 120g/m²의 필름을 첩부하여, 프리폼을 제작하였다. 이후에는, 실험예 1과 마찬가지로 하여, 프레스기

로 가열 가압하고, 인장 전단 접합 강도 평가용의 섬유 강화 수지 성형체를 얻은 후, 실험예 1과 마찬가지로 방법으로 용착하여, 일체화 성형품을 얻었다.

[0164] 프리프레그, 섬유 강화 수지 성형체, 일체화 성형품의 물성 등의 평가 결과를 표 4에 나타낸다.

[0165] [표 4]

에폭시 수지 조성물		실시에 1	
열가소성 수지		PPS	
강화 섬유		탄소 섬유 1	
프리프레그	경계면을 겹쳐서 양쪽 수지 영역에 접하는 강화 섬유	존재	없음
	경계면의 조도 평균 길이 RSm(μm)	47	183
	경계면의 조도 평균 높이 Rc(μm)	23	2
섬유 강화 수지 성형체	경계면을 겹쳐서 양쪽 수지 영역에 접하는 강화 섬유	존재	없음
	경계면의 조도 평균 길이 RSm(μm)	46	181
	경계면의 조도 평균 높이 Rc(μm)	24	2
일체화 성형품	용착 온도(°C)	300	
	유지 시간(분)	2	
	인장 전단 접합 강도(MPa)	B	C
		27.1	21.2
	인장 전단 접합 강도의 변동 계수(CV)(%)	4.7	4.8

[0166]

[0167] [실험예 4: 강화 섬유의 표면 자유 에너지의 영향]

[0168] 실시예 1의 에폭시 수지 조성물을 사용하여, 강화 섬유 시트를 구성하는 탄소 섬유종을 표 5에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외에는 실험예 2와 마찬가지로 하여, 섬유 강화 수지 성형체 및 일체화 성형품을 얻었다.

[0169] 섬유 강화 수지 성형체, 일체화 성형품의 물성 등의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0170] [표 5]

에폭시 수지 조성물		실시예 1					
열가소성 수지		PPS					
강화 섬유	표면 자유 에너지(mJ/m ²)	탄소 섬유 2	탄소 섬유 3	탄소 섬유 4	탄소 섬유 5	탄소 섬유 6	
섬유 강화 수지 성형체	1) 압축 강도(미처리 조건)(GPa) 120℃	1.61	1.63	1.61	1.62	1.62	
		9.1		9.1	9.1	9.1	
	2) 300℃ 폭로 후의 압축 강도(GPa)	A	A	A	A	A	
		1.57	1.59	1.57	1.58	1.58	
	3) 흡수 후의 120℃ 압축 강도(GPa)	A	A	A	A	A	
		1.21	1.23	1.21	1.22	1.22	
일체화 성형품	인장 전단 접합 강도(MPa)	C	A	B	A	A	
	인장 전단 접합 강도의 변동 계수(CV)(%)	23.5	31.2	25.8	29.8	30.5	
		9.3	4.5	7.2	5.1	5.4	

[0171]

부호의 설명

[0172]

- 1: 강화 섬유
- 2: 열가소성 수지를 포함하는 영역
- 3: 에폭시 수지 조성물(혹은 그의 경화물)을 포함하는 열경화성 수지 영역
- 4: 관찰 화상
- 5: 경계면
- 6: 기준선
- 7: 현수 기선
- 8: 단면 곡선

도면

도면1

