

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ B29B 11/16 B29B 15/08 B32B 5/28	(45) 공고일자 1996년01월09일 (11) 공고번호 특1996-0000558 (24) 등록일자 1996년01월09일
----------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------

(21) 출원번호	특1993-0001699	(65) 공개번호	특1993-0017948
(22) 출원일자	1993년02월08일	(43) 공개일자	1993년09월20일
(30) 우선권 주장	22221/1992 1992년02월07일 일본(JP) 31888/1992 1992년02월19일 일본(JP) 140617/1992 1992년06월01일 일본(JP) 140618/1992 1992년06월01일 일본(JP)		
(71) 출원인	니뽀 스틸 코포레이션 하지메 나카가와 일본국 도쿄 지요다-구 오메마찌 2-쵸메 6-3니뽀 스틸 케미칼 컴퍼니 리미티드 엔지 모리구찌 일본국 도쿄 쥬오-구 긴자 5-쵸메 13-16		
(72) 발명자	겐지 구보무라 일본국 가나가와 가와사끼-시 나카하라-구 이다 1618 니뽀 스틸 코포레이션 어드밴스드 머티어리얼스 앤드 테크놀로지 리서치 래보러토리즈내 히로미 기무라 일본국 가나가와 가와사끼-시 나카하라-구 이다 1618 니뽀 스틸 코포레이션 어드밴스드 머티어리얼스 앤드 테크놀로지 리서치 래보러토리즈내 히데오 오소네 일본국 가나가와 가와사끼-시 나카하라-구 이다 1618 니뽀 스틸 코포레이션 어드밴스드 머티어리얼스 앤드 테크놀로지 리서치 래보러토리즈내 마키오 시마 일본국 찰바 기미쯔-시 요코다이 3-3-2-11 미찌야 하야시다 일본국 가나가와 가와사끼-시 나카하라-구 이다 1618 니뽀 스틸 코포레이션 어드밴스드 머티어리얼스 앤드 테크놀로지 리서치 래보러토리즈내 노부유키 쥬지 일본국 가나가와 가와사끼-시 나카하라-구 이다 1618 니뽀 스틸 코포레이션 어드밴스드 머티어리얼스 앤드 테크놀로지 리서치 래보러토리즈내		
(74) 대리인	박장원		

심사관 : 이재웅 (책자공보 제4279호)

(54) 일방향 프리프렉 및 탄소섬유 강화 복합재료

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

일방향 프리프렉 및 탄소섬유 강화 복합재료

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 따른 프리프렉 제조방법의 개념도임.

제2도 및 제3도는 탄소섬유(A) 및 (B)의 조합을 보이는 프리프렉의 단면도임.

제4도는 압축하의 일방향 CFRP의 응력-뒤틀림 곡선임.

제5도는 두가지 유형의 프리프렉의 조합에 의한 CFRP의 형성을 도식적으로 나타낸 도면임.

제6도는 CFRP로 만들어진 파이프의 섬유 배향을 나타낸 도면임.

제7도는 실시예에 따른 CFRP에서 프리프렉의 조합을 나타낸 도면임.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- | | |
|-------------------------------------------|----------------------|
| 1 : 탄소섬유 A의 섬유다발 | 2 : 탄소섬유 B의 섬유다발 |
| 3 : 수지코팅지 | 4 : 프리프렉 권취용 맨드릴 |
| 5 : 이형지 권취용 맨드릴 | 6 : 열 프레스 롤 |
| 7 : 코움 | 8 : 크리일 스탠드 |
| 9 : 탄소섬유 A를 사용하는 CFRP의 곡선 | |
| 10 : 탄소섬유 B를 사용하는 CFRP의 곡선 | |
| 11 : 탄소섬유A와 탄소섬유 B를 부피비 1:1로 혼합한 CFRP의 곡선 | |
| 21 : 탄소섬유 B의 프리프렉 | 22 : 탄소섬유 A의 프리프렉 |
| 23 : CFRP 파이프 | 24,25:실시예 4에 따른 프리프렉 |

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 일방향 프리프렉(unidirectional prepreg), 탄소섬유 강화수지 복합재료 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.

탄소섬유 강화 수지 복합재료(carbon fiber reinforced resin composite materials:이하, "CFRP"라 약칭함)는 경량이면서도 높은 비강도(比強度)와 높은 비강성(比剛性)을 갖기 때문에 스포츠 및 레저용품, 항공 구조물, 일반적인 공업기계류등을 포함한 여러분야에서 이용되고 있다.

CFRP는 필라멘트 와인딩법, 프리프렉 적층법, 펄트루전(pultrusion)법등을 이용하여 생산되나, 고성능 CFRP를 얻기 위해서는 프리프렉법이 가장 널리 이용되고 있는 실정이다.

프리프렉은 탄소섬유에 미경화상태의 에폭시수지와 같은 미경화 수지를 함침시킴으로써 얻어지는 중간 시트재로서, 이러한 프리프렉 여러개를 적층시킨 다음 가열 및 가압시켜 이를 특정 모양으로 형성시키게 되는데, 이것이 바로 프리프렉 적층법이다.

고성능 CFRP를 얻는데는, 일방향적으로 배치된 탄소섬유를 갖는 일방향 프리프렉이 주로 이용되는데, 이는 탄소섬유가 직조되어 있는 직조물(cloth) 프리프렉과, 탄소섬유가 꼬여져 있는 끈(braid) 프리프렉은 섬유의 기복과 이에 의한 국부적 응력 집중으로 인해 적절히 기능하지 못하기 때문이다.

현재, 출발물질로서 폴리아크릴로니트릴(PAN)로부터 제조되는 PAN-탄소섬유가 CFRP에서 탄소섬유로서 이용되고 있다. 그러나, 출발물질인 폴리아크릴로니트릴 섬유가 고가이기 때문에 PAN-기초 탄소섬유는 값이 비싸고 탄화수율이 낮다; 따라서, PAN-기초 탄소섬유의 응용은 항공, 및 우주관계, 스포츠 및 레저용품등에만 한정되어 있다.

이와 반대로, 출발물질로서 탄소질 피치(pitch)로부터 생산된 피치계 탄소섬유는 출발물질이 싸기 때문에 저렴하다는 장점뿐 아니라 탄화수율도 높다. 특히, 메조페이즈를 40% 이상, 바람직하게는 60% 이상 함유하는 메조페이즈(mesophase) 피치로부터 생산되는 메조페이즈 피치계 탄소섬유는 고성능 탄소섬유를 제공하면서도 저렴하기 때문에 주목을 받아왔다.

출발물질로서 메조페이즈 피치의 배향 및 흑연화 특성을 이용함으로써 고도로 배향되고 고도로 흑연화된 탄소섬유를 쉽게 생산할 수 있기 때문에 메조페이즈 피치계 탄소섬유는 높은 탄성률을 가질 수 있는 것으로 알려져 있다. 예컨대, JP-A-49-19127에는 3차원적으로 발달된 탄소층 평면을 갖는 메조페이즈 피치계 탄소섬유가 고도로 흑연화되어 있으며, 높은 탄성률을 갖고 있다고 개시되어 있으며, 이들을 제조하는 방법도 기재되어 있다.

그럼에도 불구하고, 메조페이즈 피치계 탄소섬유(이하, "피치계 탄소섬유(들)"이라 칭함)를 이용하는 CFRP는 그의 인장강도에 비해 압축강도가 비교적 낮으며, 피치계 탄소섬유의 탄성률이 증가함에 따라, 섬유의 압축 강도가 감소한다고 보고되었었다. 따라서, 피치계 탄소섬유를 기초 구조재에 응용하기 위해서는 피치계 탄소섬유의 압축 강도를 향상시키는 것이 필수적이다. 전기는 400MPa 이상의 인장 탄성률을 갖는 피치계 탄소섬유를 CFRP에 사용하는 경우 특히 적용가능하다.

Journal of Materials Science, 27,3782(1992)에 보고된 바와같이, 최근에, 고탄성률 탄소섬유를 이용하는 일방향 CFRP의 압축 응력-뒤틀림곡선(stress-strain curve)은, 이 곡선의 기울기가 뒤틀림이 증가함에 따라 감소한다는 점에서 비-선형적인 것으로 나타났다. 일반적으로, 400MPa 이상인 인장 탄성률을 갖는 피치계 탄소섬유의 경우, 압축으로 인해 파괴될 때, 압축-응력-뒤틀림 곡선의 기울기는 초기 기울기의 약 60%로 감소한다. 따라서, 평판을 이용하는 압축 강도 측정에서, 시편이 전단 좌굴등의 형태로 파괴되어, 압축-응력-뒤틀림이 파괴된 시점에서 측정되므로 작게 측정된다.

상기한 피치계 탄소섬유의 경우, 섬유의 인장강도는 2000MPa 이상이나 일방향 CFRP의 압축 강도는 800MPa 이하이다.

상이한 섬유들을 결합시키는 하이브리드법은 더 약한 탄소섬유의 물리적 특성을 개선시키는 것으로 알려져 있다. 예컨대, 1991년 공고된 JP-B-02-42098에는 강화를 위해 더 강한 등급의 탄소섬유를 결합시킴으로써, 약한 탄소섬유 강화 플라스틱의 휨강도(bending strength)를 개선하는 것이 기재되어 있지만, 약한 섬유와 강한 섬유의 섬유분산과 특정 생산방법은 개시되어 있지 않다. 여기에는 또한 강화 섬유는 가능한 한 직경이 커야 유리하다고 언급되어 있다.

1992년 공개된 JP-A-02-292337에는 높은 압축 강도 탄소섬유를 갖는 부가적인 상이한 섬유들을 균질하게 분산시킴으로써 탄소섬유의 휨강도를 개선시키는 것이 기재되어 있다. 이 문헌은 또한 탄소섬유의 균질한 분산과 탄소섬유 이외의 섬유를 부가하는 것이 압축 강도 개선에 필수적이라고 단언하고 있다.

JP-A-02-292337은 또한 탄소섬유영역과 다른 섬유(비-탄소섬유)의 영역이 층내부에서 서로 인접 배치되는 소위 인-레이어(in-layer) 하이브리드와 탄소섬유층과 다른 섬유층이 적층되는 소위 인터레이어(interlayer) 하이브리드도 확인하고 있지만, 이 하이브리드들에서는 섬유들이 낮은 뒤틀림값에서 부서지며 따라서 하이브리드의 압축 강도 개선에 충분치 못하다.

그러므로, 하이브리드법에 의해 탄소섬유의 압축 강도를 개선하기 위해서는 큰 직경의 섬유를 균질하게 분산시키는 것이 필수적이다. 이러한 균질한 분산과 생산성을 얻게 하는 기구는 하이브리드 섬유를 고가로 만들며 낚시대나 골프채 제조에 필요한 얇은 프리프렉을 어렵게 한다.

본 발명의 목적은 반복되는 하중을 인내할 수 있고 압축 강도가 향상되어 있는 일방향이고, 필요한 경우 이러한 CFRP를 제공하기 위한 얇은 프리프렉을 제공하는데 있다.

본 발명의 전술한, 그리고 그밖의 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 첫 번째 측면에 따라, 인장 탄성률이 400GPa 이상, 인장강도가 2000MPa 이상이며 일방향 강화 복합재료의 압축 강도가 100MPa 내지 800MPa이고, 섬유의 직경이 4 μ m 이상 15 μ m 이하인 적어도 한 다발의 피치계 탄소섬유(A)와, 인장 탄성률이 200GPa 이상이고, 탄소섬유(A)보다 일방향 강화 복합재료의 압축 강도 및 압축파괴 뒤틀림이 높으며, 섬유의 직경이 탄소섬유(A)의 직경보다 작은 적어도 한 다발의 폴리아크릴로니트릴계 탄소섬유(B)가 인접 배치되어 있고, 수지가 함침되어 있음을 특징으로 하는 일방향 프리프렉이 제공된다.

또한, 상기 일방향 프리프렉을 적층시킨 다음 이를 특정 모양으로 성형함으로써 CFRP를 제공하는 방법도 제공된다.

본 발명의 또 다른 측면에서, 인장 탄성률이 400GPa 이상, 인장강도가 2000MPa 이상이며 일방향 강화 복합재료의 압축 강도가 100MPa 내지 300MPa이고, 섬유의 직경이 4 μ m 이상 15 μ m 이하인 피치계 탄소섬유(A)로 된 일방향 프리프렉과 인장 탄성률이 200GPa 이상이고, 탄소섬유(A) 보다 일방향 강화 복합재료의 압축 강도 및 압축파괴 뒤틀림이 높으며, 섬유의 직경이 탄소섬유(A)의 직경보다 작은 폴리아크릴로니트릴계 탄소섬유(B)로 된 일방향 프리프렉과의 적층체로 이루어진 탄소섬유 강화 수지 복합재료도 제공된다.

본 발명은 또한 상기의 일방향 프리프렉의 제조방법과 상기 CFRP의 제조방법도 제공한다.

본 발명에서 언급된 섬유의 인장 탄성률을 JIS R7601에 규정된 수지 함침 스트랜드법에 따라 얻은 값이다. 본 발명에서 언급된 일방향적으로 강화된 복합재료의 압축 강도는 ASTM D3410A에 규정된 소위 Cellanes법에 따른 압축 테스트 결과를 60%의 섬유 부피 퍼센트로 감소시킴으로써 얻어진다. 여기서, 일방향 강화 복합재료는 탄소섬유가 한쪽 가장자리를 따라 일방향적으로 배치되어 있는 장방향의 평면 복합재료로 이루어진 것이다. 본 발명에서 언급된 파괴시의 압축뒤틀림은 압축 테스트시 시편에 부착된 뒤틀림 게이지에 의해 측정되는 값이다.

본 발명에 따른 일방향 프리프렉에서는, 피치계 탄소섬유의 직경보다 작은 직경을 갖는 강화 섬유가 사용되기 때문에, 효과적이고, 얇은 프리프렉이 쉽게 제조될 수 있으며 강화를 위해 직경이 큰 섬유나 부분 결합된 섬유를 사용할 필요가 없다.

이 일방향 프리프렉에서는, 두종류의 섬유가 균질하게 분포하지 않는다 해도 강화 효과가 효과적이며, 피치계 탄소섬유(A)가 JP-A-02-292337의 프리프렉 제조방법에 의한 극심한 부서짐성(brittleness)으로 인해 손상되는 경향이 있어 장력과 압축 강도가 저하되기 때문에, 프리프렉의 특성은 JP-A-02-292337에서 처럼 강화 섬유가 균질하게 분산되어 있는 프리프렉의 특성보다 향상되어 있다.

본 발명의 프리프렉은 특별한 장치없이도 통상적인 장치를 이용함으로써 생산될 수 있으며, 특별한 장치가 요구되지 않기 때문에, 생산성이 높을 수 있을 뿐만 아니라, 그의 특성을 저해하는 불필요한 손상도 일으키지 않는다.

본 발명에 따른 프리프렉의 제조방법을 도면을 참고로 설명하면 다음과 같다.

제1도는 본 발명의 프리프렉의 제조방법을 도식적으로 보여준다. 제1도에서, (1)은 탄소섬유 A의 다발, (2)는 탄소섬유 B의 다발을 나타낸다. 탄소섬유 A와 B의 다발은 필라멘트 탄소섬유의 간단한 어셈블리인 것이 바람직하다.

한다발안의 탄소섬유의 수는 장치 또는 생산 조건에 따라 선택가능하지만, 대체로 약 500 내지 24000개이다. 탄소섬유 다발은 간편한 조작을 위해 풀재료(sizing agent)로 어셈블된 것이 바람직하다.

탄소섬유 다발(1)과 탄소섬유 다발(2)로 감겨진 보빈을 요구되는 수만큼 크리일 스탠드(creel stand)(8)에 고정시키고, 이로부터 탄소섬유 다발(1)과 (2)를 풀어내려 코움(8)과 롤(6)로 예정된 폭으로 배치하고, 탄소섬유 다발(1)과 탄소섬유 다발(2)를 예정된 조합으로 배치시킨다. 예컨대, 제2도에 나타난 바와같이, 탄소섬유 다발(1)과 탄소섬유 다발(2)를 번갈아 배치시킨다. 그러나, 이러한 교차 배치가 필수적인 것은 아님을 인식해야 하며, 제3도에 나타난 바와같이 탄소섬유(1) 한다발과 탄소섬유(2) 세다발의 조합 역시 가능하다.

탄소섬유 다발(1)과 (2)의 이 조합은 소망되는 특성, 특히 프리프렉이나 CFRP의 압축 강도에 따라 임의로 선택될 수 있다.

탄소섬유 다발(1)과 (2)의 섬유 부피 퍼센트 비율 R은 다음식에 따라 표시된다:

[수학식 1]

$$R = \frac{T_1 D_2}{T_2 D_1} \cdot r_{1/2}$$

상시중 T_1 과 T_2 는 각 탄소섬유 다발(1)과 (2)의 단위 다발 길이당 질량이고, D_1 과 D_2 는 각각 탄소섬유 다발(1)과 (2)의 비중이며, $r_{1/2}$ 은 탄소섬유 다발(1)의 수 대 탄소섬유 다발(2)의 수의 비율이다. R은 섬유 축방향에서 요구되는 압축 강도에 의해 추정된다.

일단 코움(7)으로 배치되면, 탄소섬유 다발(1)과 (2)를 수지 코팅지(3)과 함께 열프레스를(6) 사이로 통과시켜, 여기서 수지 코팅지(3)상에 코팅된 비경화 수지를 섬유다발내에 함침시킨다. 수지 코팅지(3)은 열용융형 미경화된 열경화된 수지가 미리 코팅되어 있는 방출지(releasing paper)이다.

열경화성 수지로는, 경화제를 혼연시킨 에폭시 수지가 널리 이용되나, 필요에 따라 경화제를 혼연시킨 불포화 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 폴리아미드 수지 등을 이용할 수도 있다. 또한, 폴리아미드 수지, 페놀 수지, 고무 성분등으로 변형된 에폭시 수지도 이용가능하다. 프리프렉의 이 매트릭스 수지는 그의 용도에 따라 임의로 선택할 수 있다.

열 프레스를(6)에 의해 비경화 수지가 함침되어 있는 탄소섬유 다발 몇 개로 하나의 프리프렉을 구성하며 이어서 이것을 맨드릴(4)에 감는다. 수지 코팅지(3)를 프리프렉으로부터 제거하고 감기전에 맨드릴(5)상에 감는다.

본 발명에서 사용되는 탄소섬유 A는 피치계 탄소섬유로서, 인장 탄성률이 400GPa 이상, 바람직하게는 450 GPa 이상이며, 인장강도는 2000MPa 이상이고, 일방향 강화 복합재료로서의 압축강도가 100MPa 내지 800MPa, 섬유직경은 4 μ m 내지 15 μ m이다.

인장 탄성률을 갖는 피치계 탄소섬유 A는 구조재료로서 사용하기에 충분한 인장강도인 2000MPa 이상을 얻을 수 있으나, 이러한 경우에도 그의 압축 강도는 인장강도에 비해 극히 낮아, 기껏해야 800MPa 정도이다. 이러한 기계적 특성을 갖는 피치계 탄소섬유는 후술하는 바와같이, 탄소섬유 B에 의해 강화될 수 있는데, 이는 피치계 탄소섬유의 응력-뒤틀림 곡선에서, 섬유 파괴시의 기울기가 초기 단계에서의 기울기의 60% 미만으로 감소하기 때문이다.

사용된 피치계 탄소섬유 A는 직경이 4 μ m 내지 15 μ m, 바람직하게는, 7 μ m 내지 11 μ m 인 것이 좋다. 직경이 15 μ m를 초과하면, 섬유의 조작에 불리하고, 유연성 결여로 인해, 골프채나 낚시대와 생산이 곤란하다. 직경이 4 μ m 미만인 피치계 탄소섬유는 만들기 어렵다.

탄소섬유 A의 압축 강도의 하한치는 특히 제한되지 않으나, 구조재료로서 충분한 압축 강도를 갖는 강화 섬유를 얻기 위해서는, 일방향적으로 강화된 CFRP로서 압축 강도가 100MPa 이상, 바람직하게는 200MPa 이상인 탄소섬유 A가 사용된다. 여기서, "일방향적으로 강화된 CFRP" 는 탄소섬유가 일방향적으로 배치되어 있는, 탄소섬유 강화 플라스틱판이다.

탄소섬유 A를 강화시키는데 사용되는 탄소섬유 B는 특성의 균형 측면에서 볼때 탄소섬유인 것이 바람직하며, 일방향적으로 강화된 CFRP로서, 압축 파괴시 압축 강도 및 뒤틀림이 탄소섬유 A의 그것보다 높아야만 한다. 상기의 조건을 만족하는 것이면 어떠한 탄소섬유이던지 사용가능하지만 본 발명에서는 출발물질로서 폴리아크릴로니트릴로부터 생산된 PAN계 탄소섬유가 그 특성때문에 특히 잘 이용된다.

탄소섬유 B는 탄소섬유 A의 그것과 균형을 이루기 위해 인장 탄성률이 200GPa 이상인 것이 바람직하다.

탄소섬유 B는 탄소섬유 A보다 섬유직경이 작은 것이 바람직하다. 본 발명에서는, 강화 탄소섬유의 직경이 JP-B-02-42098에서처럼 강화된 탄소섬유의 직경보다 커야 할 필요는 없다. 따라서, 탄소섬유 A의 직경보다 작은 직경을 갖는 탄소섬유 B를 이용하여 얇고 유연한 프리프렉을 생산해낼 수 있다. 그럼에도 불구하고, 직경이 4 μ m 미만인 탄소섬유는 생산하기가 어렵다.

프리프렉의 생산방법은 상기한 것에 한정되지 않으며 탄소섬유 다발(1)과 (2)의 조합을 가능케 하는 것이면 어느것이든 무방하다. 예컨대, 용매중 비경화 수지용액에 탄소섬유 다발을 침지 및 건조시켜 수지를 함침시키는 습식 공정을 이용할 수도 있다.

또한, 모든 탄소섬유 다발이 동시에 배치될 필요는 없다. 예컨대, 드럼 권취기를 이용하여, 하나 또는 여러개의 탄소섬유 다발을 드럼상에 감아 프리프렉을 만들 수 있다.

본 발명의 상기한 프리프렉은 적층 및 성형에 의해 CFRP를 제조하는데 이용될 수 있다. 즉, 본 발명의 프리프렉을 예정크기로 절단하여, 소정의 배향 각도로 적층시킨 다음, 오토클라브 또는 열 프레스를에서 가열 및 압축에 의해 원하는 모양으로 성형한다.

프리프렉의 적층 방식은 특히 한정되지 않으며 디자인등에 따라 선택할 수 있다. 예컨대, 의사등방성(quasi-isotropic) 적층, 일방향, 및 ± 45 적층이 이용될 수 있다. 그러나, 2가지 이상의 프리프렉이 동일방향으로 적층되면, 동일한 탄소섬유 다발은 서로 겹치지 않는 편이 강화효율이 저하되지 않기 때문에 바람직하다.

섬유 강화 수지 복합재료(CFRP)로 만들어진 성형체의 모양은 평면형, 실린더형, 또는 그밖의 3차원형일 수 있으며 이는 프리프렉의 적층 및 성형에 의해 얻어진다. 복합재료의 두께와 섬유 배향 각도는 CFRP의 소망되는 수행성에 따라 결정될 수 있다.

본 발명의 일방향 프리프렉으로부터 CFRP를 성형함으로써, 섬유 축방향에서의 고탄성률 피치계 탄소섬유를 이용하는 일방향 CFRP의 파괴시 압축 강도와 압축 뒤틀림이 모두 향상될 수 있다. 탄소섬유 A는 압축

시, 전체 CFRP가 파괴될때까지 실패없이 지탱되기 때문에, CFRP는 반복되는 하중을 인내할 수 있다. 본 발명의 이러한 효과는 강화 섬유에 균질한 분산 필요성이나 강화될 섬유의 직경보다 큰 직경을 갖는 강화 섬유를 사용할 필요성없이 얻어질 수 있다.

상기의 이유들은 완전히 밝혀지지는 않았으나 다음과 같이 고려될 수 있다: 최근의 연구에 따르면, 탄소 섬유 A를 사용하는 일방향 CFRP의 압축 응력-뒤틀림 곡선은 뒤틀림이 증가할수록 곡선의 기울기가 감소한다는 점에서 비선형성을 갖는다고 한다(예컨대, Journal of Materials Science, 27 3782(1992) 참조). 그 결과, Cellanese법에 따른 평판의 압축 테스트에서, 시편이 전단 좌굴형등으로 파괴되, 파괴시 압축강도 및 뒤틀림이 더 작게 측정된다.

다른 말로 하면, 물질 파괴시 고유의 압축 강도와 압축 뒤틀림은 평판을 이용하는 압축 테스트에서 얻어진 값보다 큰 것으로 생각된다. 따라서, 탄소섬유 A에 파괴시 압축 강도와 압축 뒤틀림이 더 큰 탄소섬유를 보강함으로써, 물질 파괴시 고유의 압축 강도와 압축 뒤틀림이 더욱 쉽게 디스플레이된다고 믿어진다.

제4도는 이 관계를 나타낸다. 제4도는, 예로서 CFRP의 압축에 대한 응력-뒤틀림 곡선을 보여준다. 제4도에서는, (9)는 탄소섬유 A만을 사용한 CFRP의 곡선, (10)은 탄소섬유 B만을 사용한 CFRP의 곡선을 나타낸다.

곡선(9)은 비선형적이며, 따라서 탄소섬유 A만을 이용하는 CFRP의 Cellanese법을 이용한 평판 압축 테스트에서 시편은 뒤틀림 1(및 응력 1)에서 파괴되었다. 탄소섬유 B(곡선 (10))는 비선형성을 나타내지 않으며 응력 2 및 뒤틀림 2 지점에서 파괴된다. 혼합된 탄소섬유 A와 B를 이용하는 CFRP의 경우, 탄소섬유 A는 뒤틀림 1과 2의 중간인 뒤틀림 3까지 파괴되지 않고 지탱되었으며: 뒤틀림 3에서 탄소섬유 B가 파괴됨으로 해서 전체 CFRP가 파괴된다. 응력 3 역시 응력 1과 응력 2의 중간값이다.

압축시 부(negative)의 비선형성을 나타내는 탄소섬유 A 이외의 몇몇 탄소섬유가 있지만, 비선형성은 크지 않으므로, 하이브리드의 강화 효과도 크지 않으므로, 강화섬유와 강화될 섬유사이의 접촉면적을 증가시키기 위해서는 강화 섬유의 균질한 분산이 필요하다.

이와 대조적으로, 탄소섬유 A의 경우에는 비선형성이 큼에 따라 잠복 응력 역시 크기 때문에, 강화 섬유의 강화 효과가 크며 따라서 강화 섬유가 다발로서 분포하고 균질하게 분산되지 않은 경우에조차 충분하다. 또한, 강화 섬유를 다발로서 분산시킴으로써, 강화 섬유가 프리프렉 제조중 손상받지 않으며, 따라서 하이브리다이제이션에 기인한 프리프렉의 특정 저하 역시 일어나지 않는다.

제4도에서 뒤틀림 10이상의 압축 뒤틀림에 처해진 탄소섬유 A는 전체 시편이나 CFRP가 뒤틀림 3에서 파괴될 때까지 지탱된다. 따라서, 뒤틀림 10이상의(그러나 뒤틀림 3미만의 압축 뒤틀림을 받은 시편을 연장 하중받게 하면, 본래의 인장 강도와 탄성률이 남는다. 그러므로, 본 발명의 프리프렉을 이용하는 CFRP는 반복되는 정적인(static) 하중을 인내할 수 있다.

전기에서는 비록 탄소섬유 A 다발과 탄소섬유 B 다발을 만들면서 탄소섬유 A와 B를 프리프렉에서 결합시키지만, 탄소섬유 A의 프리프렉과 탄소섬유 B의 프리프렉을 적층시킴으로써 생산되는 CFRP에 의해서도 유사한 효과를 얻을 수 있다.

여기서, 탄소섬유 A와 B는 앞서 설명한 프리프렉과 CFRP에 대해 정의한 바와같이 정의된다.

예컨대, 제5도에 나타난 바와같이, 탄소섬유 A의 일방향 프리프렉(22) 예정된 갯수와 탄소섬유 B의 일방향 프리프렉(21)의 예정된 갯수를 소정의 배향 각도에서 예정된 조합으로 적층시킨 다음 오토클라브나 열프레스등을 이용하여 가열 및 압축함으로써 일정한 모양으로 성형한다.

적층하는 동안의 프리프렉의 배향 각도는 특히 한정되지는 않지만 예컨대 의사등방성 적층, 일방향, $\pm 45^\circ$ 적층등을 포함하여 디자인등에 따라 선택할 수 있다.

프리프렉(22)가 프리프렉(21)은 본 발명의 효율 측면에서 볼때 동일 각도로 배치하는 것이 바람직하다. 또한, 강화 효과 측면에서 볼때, 두가지 프리프렉 모두가 가능한한 인접해 있는 것과 각각의 프리프렉이 가능한한 많이 분산되는 것이 바람직하다.

예컨대, 일차적으로 토션(torsion) 효과를 받고 따라서 높은 토션 탄성률(torsion rigidity)을 나타내야 하는 파이프(23)를 형성하기 위해서는, 제6도에 도시된 바와같이, 프리프렉(22)을 파이프축에 대해 $\pm 45^\circ$ 로 감는 것이 효과적이다. 이 경우, 프리프렉(21)은 프리프렉(22)과 동일한 배향 각도로 프리프렉(22)의 내부 또는 외부로, 인접하게 감는 것이 바람직하다.

또한, 예컨대, 세개의 프리프렉(21)과 14개의 프리프렉(22)을 동일한 배향으로 적층시키는 경우에는, 프리프렉(21)을 양가장자리층과 중앙층에 배치시키는 것이 바람직하다(비록 이같이 하는 것이 필수적인 것은 아니고 다른 배치법을 이용하여도 어느 정도의 효과를 얻을 수 있지만).

동일한 배향 각도로 배치된 프리프렉(21)과 (22)의 양은 요구되는 성능에 따라 결정할 수 있다.

CFRP의 모양은 평면형, 실린더형 또는 기타 3차원 모양일 수 있으며 프리프렉을 적층시켜 이러한 모양을 얻는다.

사용되는 프리프렉은 탄소섬유들이 단일 방향으로 배치되는 한 특히 한정되지 않는다. 섬유와 매트릭스 수지등의 양은 디자인, 생산방법등에 따라 임의로 선택할 수 있다.

사용된 매트릭스 수지는 전술한 바와 동일한 것일 수 있다.

본 발명의 이러한 측면에서, 탄소섬유(A)를 이용하는 일방향 CFRP는 섬유 축 방향에서 파괴시 개선된 압축 강도와 압축 뒤틀림을 나타내며 CFRP는 반복되는 하중을 인내할 수 있는데 이는 탄소섬유(A)가 전체 CFRP가 파괴되기 전에 파괴됨이 없이 지탱되기 때문이다.

통상적인 하이브리드 CFRP에서는, 탄소섬유(A)가 일방향적으로 강화된 CFRP로서 탄소섬유(A) 단독의 파괴시의 뒤틀림보다 큰 압축 뒤틀림에 처해지면 파괴된다. 그럼에도 불구하고, 본 발명의 하이브리드에서

는, CFRP와 그 내부의 탄소섬유(A)는 탄소섬유(A) 단독의 일방향적으로 강화된 CFRP로서 파괴시의 뒤틀림보다 큰 압축 뒤틀림을 나타낸다.

그 이유는 전술한 바와 동일한 것이라 생각된다.

[실시에]

[실시에 1]

제1도에 도시된 장치를 이용하여 프리프렉을 제조하였다.

제1도에서 (1)은 3000피치계 탄소섬유(A)의 섬유 다발로서, 인장 탄성률 600GPa, 일방향 CFRP로서의 압축 강도 525MPa 및 일방향 CFRP로서 파괴시 압축 뒤틀림 값 0.2%를 가지며, 이는 모두 섬유 축 방향에서 측정된 값들이다. 탄소섬유를 수지를 이용하여 접착을 개선시키기 위해 표면 처리하고 사이징 처리하였다.

(2)는 인장 탄성률이 480GPa, 일방향 CFRP로서의 압축 강도가 900MPa이며 일방향 CFRP로서 파괴시 압축 뒤틀림이 0.5%인 6000PAN 계 탄소섬유(B)의 섬유 다발을 나타낸다.

상기 탄소섬유 (A)와 (B)의 섬유 직경과 비중은 다음 표1에 나타난 바와 같다.

[표 1]

	섬유직경 (μm)	비 중
탄소섬유(A)	9.5	2.13
탄소섬유(B)	2	1.87

보반으로부터 풀려나온 탄소섬유 다발(1)과 (2)를 코움(7)에 의해 정렬하였다. 정렬된 섬유 다발은 제3도에 도시된 바와같이 탄소섬유(2) 세다발과 탄소섬유(1) 한다발이 조합된 섬유다발로서 식(1)에 정의된 $r_{1/2}$ 는 1/30이다.

120°C 경화-형 에폭시 수지를 정렬된 탄소섬유 다발에 함침시켜 프리프렉을 만들었다.

얻어진 프리프렉은 섬유 중량 $150\text{g}/\text{m}^2$ 이고 식(1)에 정의된 섬유 부피비율 R은 0.609였다.

이렇게 생산된 16개의 프리프렉을 단일 섬유 배향으로 적층시키고 오토클라브에서 성형시켜 2.0mm두께의 평판 형태로 일방향 CFRP를 얻었다. 섬유 부피 퍼센트 60%였다.

일방향 DFRP를 ASTM D3410A에 따라 압축 테스트하자 파괴시 압축 뒤틀림 0.4%와 압축 강도 740MPa를 나타냈다. 이 압축 강도는 탄소섬유(A)의 CFRP의 그것보다 41%더 높고, 파괴시의 압축 뒤틀림은 탄소섬유(A)의 CFRP의 그것보다 100% 더 높았다. 그러므로, 파괴시 압축 뒤틀림과 압축 강도가 만족스럽게 개선되었다.

또한, 일단 시편에 650MPa의 응력을 적용한 후, 시편을 테스트 기구로부터 제거하였으나 탄소섬유의 손상이나 파괴는 관찰되지 않았다.

[실시에 2]

실시에 1에서 제조된 프리프렉 6개를 시트 권취법에 의해 $\pm 40^\circ$ 배향에서 내경 10mm, 두께 1.6mm이고 섬유 부피 함유율이 60%인 파이프를 성형하였다. 파이프를 토션 테스트시켜 43.3Nm의 토오크에서 섬유축방향에서 압축 파괴시켜 부숴뜨렸다.

비교를 위해 탄소섬유 다발(1)만의 프리프렉을 이용하여 $\pm 40^\circ$ 배향에서 시크 권취법에 의해 유사한 파이프를 제조하였다. 이 파이프의 내경은 10mm, 두께는 1.6mm였으며 섬유 부피 퍼센트 60%였다.

이 파이프의 토션 테스트에서 섬유 축 방향에서 압축 파괴시킴으로써 파이프를 26.6Nm의 토오크에서 부숴뜨렸다.

상기 두가지 파이프의 토션 탄성률은 거의 동일하였다.

그러므로 파이프의 토션 강도는 탄소섬유(A)만의 파이프에 비해 탄소섬유(A)와 (B)를 결합시킴으로써 대폭적으로 개선되었다고(64%까지) 결론지어진다.

[실시에 3]

실시에 1과 유사한 방법으로 프리프렉을 제조하였다.

제1도에서 (1)은 3000 피치계 탄소섬유(A)의 섬유 다발로서, 인장 탄성률 500GPa, 일방향CFRP로서의 압축 강도 500MPa 및 일방향 CFRP로서 파괴시 압축 뒤틀림 값 0.35%를 가지며, 이는 모두 섬유 축 방향에서 측정된 값들이다. 탄소섬유를 수지를 이용하여 접착을 개선시키기 위해 표면 처리하고 사이징 처리하였다.

(2)는 인장 탄성률이 230GPa, 일방향 CFRP로서의 압축 강도가 1400MPa이며 일방향 CFRP로서 파괴시 압축 뒤틀림 1.25%인 12000PAN계 탄소섬유 (B)의 섬유 다발을 나타낸다.

상기 탄소섬유(A)와 (B)의 섬유직경과 비중은 다음 표2에 나타난 바와 같다.

[표 2]

	섬유직경 (μm)	비 중
탄소섬유 (A)	9.5	2.09
탄소섬유 (B)	7	1.76

보빈으로부터 풀려나온 탄소섬유 다발(1)과 (2)를 코움(7)에 의해 정렬하였다. 정렬된 섬유 다발은 제2도에 도시된 바와같이 탄소섬유(2) 한다발과 탄소섬유(1) 한다발이 조합된 섬유다발로서 식(1)에 정의된 $r_{1/2}$ 는 1이었다.

이렇게 생산된 16개의 프리프렉을 단일 섬유 배향으로 적층시키고 오토클라브에서 성형시켜 2.0mm두께의 평판 형태로 일방향 CFRP를 얻었다. 섬유 부피 퍼센트 60%였다.

일방향 CFRP를 ASTM D3410A에 따라 압축 테스트하자 파괴시 압축 뒤틀림 0.95%와 압축 강도 800MPa를 나타냈다. 이 압축 강도는 탄소섬유(A)의 CFRP의 그것보다 33% 더 높고, 파괴시의 압축 뒤틀림은 탄소섬유(A)의 CFRP의 그것보다 171%더 높았다. 그러므로, 파괴시 압축 뒤틀림과 압축 강도가 만족스럽게 개선되었다.

또한, 일단 시편에 700MPa의 응력을 적용한 후, 시편을 테스트기구로부터 제거하였다. 탄소섬유의 손상이나 파괴는 관찰되지 않았다.

[실시예 4]

제7도에 도시된 바와같이 일방향적으로 강화된 CFRP를 제조하였다. 섬유 중량 $125\text{g}/\text{m}^2$, 섬유 축방향의 인장 탄성률이 600GPa, 섬유 축방향의 인장 강도가 3300MPa, 섬유 직경이 $10\mu\text{m}$, 섬유 부피 퍼센트가 60%, 일방향적으로 강화된 CFRP로서의 섬유 축방향의 압축 강도가 525MPa이고 일방향적으로 강화된 CFRP로서 섬유 축방향에서의 압축 뒤틀림이 0.2%인 프리프렉(25)와, 섬유 중량이 $125\text{g}/\text{m}^2$, 인장 탄성률이 480GPa, 섬유 직경이 $5\mu\text{m}$, 섬유 부피 퍼센트가 60%, 일방향적으로 강화된 CFRP의 압축 강도가 90MPa이고 일방향적으로 강화된 CFRP의 파괴시 압축 뒤틀림이 0.5%인 프리프렉(24)를 제조하였다.

제7도에 도시된 바와같이, 8개의 프리프렉(25)와 9개의 프리프렉(24)를 단일 섬유 배향으로 교대로 적층시킨 다음 일방향적으로 강화된 CFRP로 성형하였다. 매트릭스 구지는 프리프렉(24)과 (25) 두가지 종류 모두 140°C에서 경화 가능한 에폭시 수지였다. 성형된 CFRP의 섬유 부피 퍼센트는 60%였다.

일방향 CFRP를 ASTM D3410A에 따라 압축 테스트하자 압축 강도 745MPa와 파괴시 압축 뒤틀림 0.41%를 나타내었다. 이 압축 강도는 탄소섬유 (A)의 CFRP의 그것보다 42% 더 높고 이 파괴시 압축 뒤틀림은 탄소섬유 (A)의 CFRP의 그것보다 105% 더 높았다. 그러므로, 압축강도와 파괴시 압축 뒤틀림은 만족스럽게 개선되었다.

또한, 일단 650MPa의 응력을 시편에 적용한 다음 시편을 테스트기구로부터 제거하였지만 탄소섬유의 손상이나 파괴는 관찰되지 않았다.

[실시예 5]

실시예 4에서 제조된 프리프렉(24) 8개와 프리프렉(25) 6개를 시트 권취법에 의해 $\pm 40^\circ$ 배향에서 내경 10mm, 두께 1.6mm이고 섬유부피 함량이 60%인 파이프를 성형하였다. 파이프를 토션 테스트시켜 44Nm의 토오크에서 섬유 축방향에서 압축 파괴시켜 부숴뜨렸다.

비교를 위해, 12개의 프리프렉(25)을 이용하여 $\pm 40^\circ$ 배향에서 시트 권취법에 의해 유사한 파이프를 제조하였다. 이 파이프의 내경은 10mm, 두께는 1.6mm였으며 섬유 부피 퍼센트 60%였다. 이 파이프의 토션테스트에서 섬유 축 방향에서 압축 파괴시킴으로써 파이프를 26.5Nm의 토오크에서 부셨다.

상기 두가지 파이프의 토션 탄성들은 거의 동일하였다

그러므로 파이프의 토션 강도는 탄소섬유(A)만의 파이프에 비해 탄소섬유(A)와 (B)를 결합시킴으로써 대폭적으로 개선되었다고(87%까지) 결론지어진다.

[실시예 6]

실시예 4의 것과 유사한 일방향적으로 강화된 CFRP를 제조하였다.

섬유 중량이 $125\text{g}/\text{m}^2$, 섬유 축방향의 인장 탄성률이 500GPa, 섬유 축방향의 인장 강도가 3200MPa, 섬유 직경이 $10\mu\text{m}$, 섬유 용량 퍼센트가 60%, 일방향적으로 강화된 CFRP로서의 섬유 축방향의 압축 강도가 500MPa이고 일방향적으로 강화된 CFRP로서 섬유 축방향에서의 압축 뒤틀림 0.35%인 프리프렉(25)와, 섬유 중량이 $125\text{g}/\text{m}^2$, 인장 탄성률이 400GPa, 섬유 직경이 $5\mu\text{m}$, 섬유 부피 퍼센트가 60%, 일방향적으로 강화된 CFRP의 압축 강도가 1400MPa이고 일방향적으로 강화된 CFRP의 파괴시 압축 뒤틀림이 1.25%인 프리프렉(24)를 제조하였다.

제7도에 도시된 바와같이, 8개의 프리프렉(25)와 9개의 프리프렉(24)를 단일섬유 배향으로 교대로 적층시킨 다음 일방향적으로 강화된 CFRP로 성형하였다. 매트릭스 수지는 프리프렉(24)과 (25) 두가지 종류 모두 140°C에서 경화 가능한 에폭시 수지였다. 성형된 CFRP의 섬유 부피 퍼센트 60%였다.

일방향 CFRP를 ASTM D3410A에 따라 압축 테스트하자 압축 강도 815MPa 파괴시 압축 뒤틀림 0.93%를 나타내었다. 이 압축 강도는 탄소섬유(A)의 CFRP의 그것보다 63% 더 높고 이 파괴시 압축 뒤틀림은 탄소섬유(A)의 CFRP의 그것보다 166% 더 높았다. 그러므로, 압축강도와 파괴시 압축 뒤틀림은 만족스럽게 개선되

었다.

또한, 일단 710MPa의 응역을 시편에 적용한 다음 시편을 테스트기구로부터 제거하였지만, 탄소섬유의 손상이 파괴는 관찰되지 않았다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

인장 탄성률이 400GPa 이상, 인장강도가 2000MPa 이상이며 일방향 강화 복합재료의 압축 강도가 100MPa 내지 800MPa이고, 섬유 직경이 4 μ m 이상 15 μ m 이하인 적어도 한다발의 피치계 탄소섬유(A)와, 인장 탄성률이 200GPa 이상이고, 탄소섬유(A)보다 일방향 강화 복합재료의 압축 강도 및 압축파괴 뒤틀림이 높으며, 섬유의 직경이 탄소섬유(A)의 직경보다 작은 적어도 한다발의 폴리아크릴로니트릴계 탄소섬유(B)가 일방향적으로 인접 배치되어 있고, 수지가 함침되어 있음을 특징으로 하는 일방향 프리프렉.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 탄소섬유 (A)의 인장 탄성률이 450GPa 이상인 것이 특징인 프리프렉.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 탄소섬유(A)의 압축 강도가 200MPa 이상인 것이 특징인 프리프렉.

청구항 4

인장 탄성률이 400GPa 이상, 인장강도가 2000MPa 이상이며 일방향 강화 복합재료의 압축 강도가 100MPa 내지 800MPa이고, 섬유의 직경이 4 μ m 이상 15 μ m 이하인 적어도 한다발의 피치계 탄소섬유(A)와, 인장 탄성률이 200GPa 이상이고, 탄소섬유(A)보다 일방향 강화 복합재료의 압축 강도 및 압축파괴 뒤틀림이 높으며, 섬유의 직경이 탄소섬유(A)의 직경보다 작은 적어도 한다발의 폴리아크릴로니트릴계 탄소섬유(B)가 일방향적으로 인접 배치되어 있고, 수지가 함침되어 있는 일방향 프리프렉의 적층체로 이루어진 탄소섬유 강화 수지 복합재료.

청구항 5

인장 탄성률이 400GPa 이상, 인장강도가 2000MPa 이상이고 일방향 강화 복합재료의 압축 강도가 100MPa 내지 800MPa이고, 섬유의 직경이 4 μ m 이상 15 μ m 이하인 피치계 탄소섬유(A)로 이루어지는 일방향 프리프렉과, 인장 탄성률이 200GPa 이상이고 전기 탄소섬유(A)보다 일방향 강화 복합재료의 압축 강도 및 압축파괴 뒤틀림이 높고, 섬유의 직경이 탄소섬유(A)의 직경보다 작은 탄소섬유(B)로 이루어지는 일방향 프리프렉과의 적층체로 만들어진 탄소섬유 강화 수지 복합재료.

청구항 6

인장 탄성률이 400GPa 이상, 인장강도가 2000MPa 이상이며 일방향 강화 복합재료의 압축 강도가 100MPa 내지 800MPa이고, 섬유의 직경이 4 μ m 이상 15 μ m 이하인 적어도 한다발의 피치계 탄소섬유(A)와 인장 탄성률이 200GPa 이상이고, 탄소섬유(A)보다 일방향 강화 복합재료의 압축 강도 및 압축파괴 뒤틀림이 높으며, 섬유의 직경이 탄소섬유(A)의 직경보다 작은 적어도 한다발의 폴리아크릴로니트릴계 탄소섬유(B)를 서로 인접하게 배치시킨 다음 이렇게 인접 배치된 탄소섬유(A)와 (B)의 섬유 다발에 수지를 함침시키는 것으로 됨을 특징으로 하는 일방향 프리프렉의 제조방법.

청구항 7

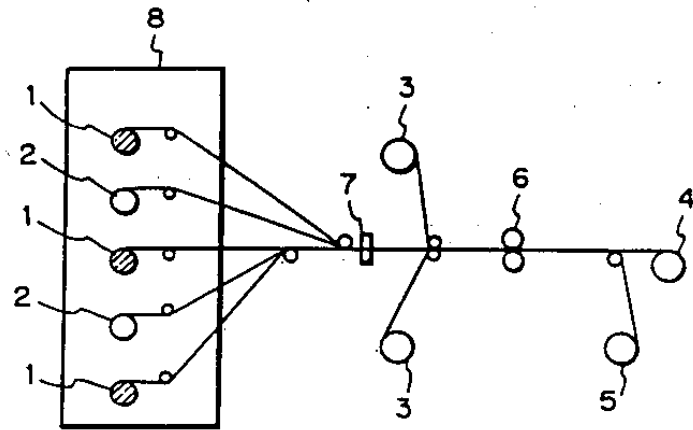
제1항에 따른 프리프렉을 적층시킨 다음, 얻어진 적층체를 성형시키는 것으로 됨을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 복합재료의 제조방법.

청구항 8

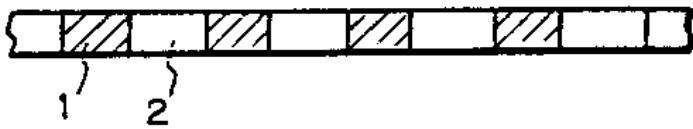
인장 탄성률이 400GPa 이상, 인장강도가 2000MPa 이상이고 일방향 강화 복합재료의 압축 강도가 100MPa 내지 800MPa이며, 섬유 직경이 4 μ m 이상 15 μ m 이하인 피치계 탄소섬유(A)로, 인장 탄성률이 200GPa 이상이고 전기 탄소섬유(A)보다 일방향 강화 복합재료의 압축 강도 및 압축이루어지는 일방향 프리프렉과, 파괴 뒤틀림이 높고, 섬유의 직경이 탄소섬유(A)의 직경보다 작은 탄소섬유(B)로 이루어지는 일방향 프리프렉과의 조합체를 적층시킨 다음 얻어진 적층체를 성형시키는 것으로 됨을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 복합재료의 제조방법.

도면

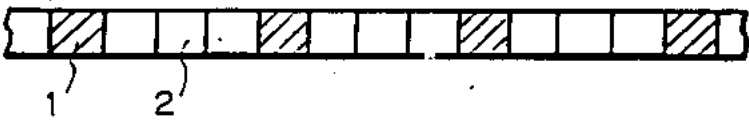
도면1



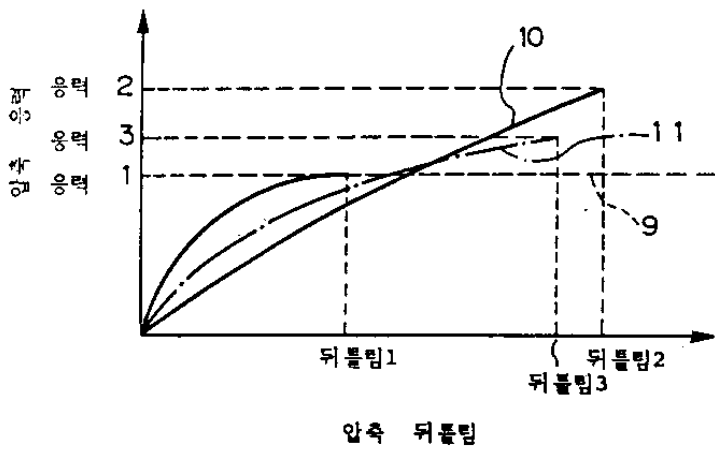
도면2



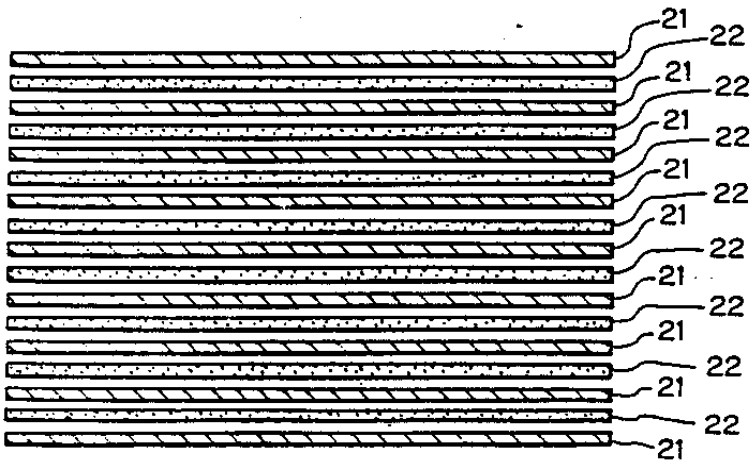
도면3



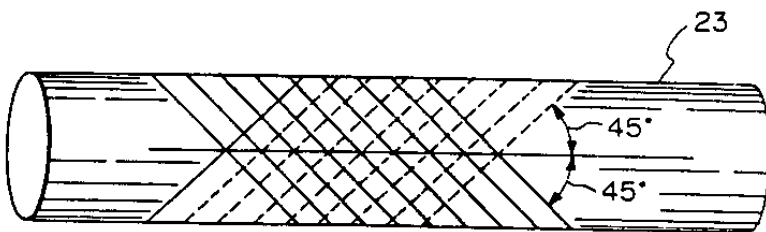
도면4



도면5



도면6



도면7

