



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월27일  
(11) 등록번호 10-2081662  
(24) 등록일자 2020년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 59/10 (2006.01) C08G 59/32 (2006.01)  
C08G 59/54 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08G 59/10 (2013.01)  
C08G 59/32 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-7017629  
(22) 출원일자(국제) 2013년10월31일  
심사청구일자 2015년09월07일  
(85) 번역문제출일자 2015년07월01일  
(65) 공개번호 10-2015-0105316  
(43) 공개일자 2015년09월16일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/079609  
(87) 국제공개번호 WO 2014/112180  
국제공개일자 2014년07월24일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2013-004347 2013년01월15일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
US05458929 A\*  
(뒷면에 계속)  
전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자  
도레이 카부시키가이샤  
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌  
2조메 1-1  
(72) 발명자  
미스미, 준  
일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키초 오아자츠  
즈이 1515반지 도레이 카부시키가이샤 에히메고쵸  
내  
아라이, 노부유키  
일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키초 오아자츠  
즈이 1515반지 도레이 카부시키가이샤 에히메고쵸  
내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
장수길, 박보현

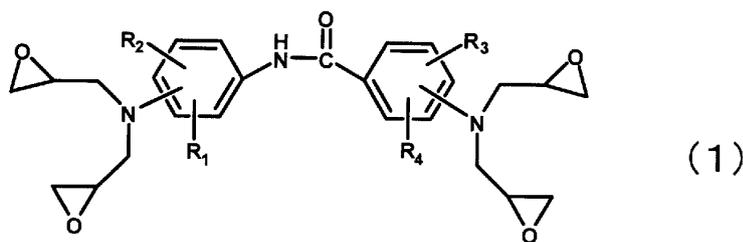
심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 에폭시 수지 조성물, 프리프레그 및 탄소 섬유 강화 복합 재료

(57) 요약

본 발명은, 인장 강도와 압축 강도가 우수하고, 구조 재료로서 적합한 탄소 섬유 강화 복합 재료를 부여하는 에폭시 수지 조성물, 및 프리프레그, 탄소 섬유 강화 복합 재료를 제공한다.

적어도, [A]: 하기 화학식 (1)로 표시되는 구조를 갖는 에폭시 수지, [B]: 아민형 글리시딜기 또는 에테르형 글리시딜기를 1개 이상 갖는, 40°C에서 액상인 에폭시 수지, [C]: 경화제를 포함하는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물, 및 그것을 사용한 프리프레그, 탄소 섬유 강화 복합 재료이다.



(단, 식 중, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 지방족 탄화수소기, 탄소수 4 이하의 지환식 탄화수소기 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 나타냄)

(52) CPC특허분류

*C08G 59/54* (2013.01)

*C08J 5/24* (2013.01)

*C08L 63/00* (2013.01)

(72) 발명자

**다이코, 히로시**

일본 5208558 시가켄 오즈시 소노야마 1초메 1반  
1고 도레이 카부시키가이샤 시가지교쥬 내

**우에노, 시즈에**

일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키초 오아자츠  
즈이 1515반지 도레이 카부시키가이샤 에히메교쥬  
내

(56) 선행기술조사문헌

W02011118106 A1

JP2001323046 A

JP2011079983 A

JP2011213870 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

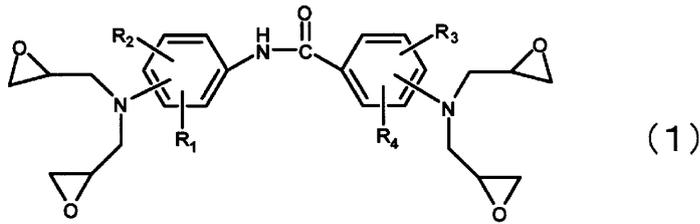
명세서

청구범위

청구항 1

적어도 다음의 구성 요소 [A], [B], [C]를 포함하고, 에폭시 수지 조성물 중의 에폭시 수지 총량 100질량%에 대하여 [A]의 배합량이 40 내지 90질량%이고, [B]의 배합량이 10 내지 60질량%인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.

[A]: 하기 화학식 (1)로 표시되는 구조를 갖는 에폭시 수지



(단, 식 중,  $R_1$  내지  $R_4$ 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 지방족 탄화수소 기, 탄소수 4 이하의 지환식 탄화수소 기 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 나타냄)

[B]: 아민형 글리시딜기 또는 에테르형 글리시딜기를 1개 이상 갖는, 40°C에서 액상인 에폭시 수지

[C]: 경화제

청구항 2

제1항에 있어서, [C] 경화제가 방향족 아민 경화제인, 에폭시 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, [A]가 테트라글리시딜디아미노벤즈아닐리드인, 에폭시 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, [C] 경화제가 디아미노벤즈아닐리드인, 에폭시 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 하기 [D]를 더 포함하는, 에폭시 수지 조성물.

[D]: 에폭시 수지에 용해 가능한 열가소성 수지

청구항 6

제1항에 있어서, 180°C에서 2시간 경화한 에폭시 수지 경화물의 굽힘 탄성률이 4.5GPa 이상이고, 또한 고무 상태 탄성률이 23MPa 이하인, 에폭시 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 열가소성 수지 입자 [E]를 더 포함하는, 에폭시 수지 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 탄소 섬유에 함침시켜 이루어지는 프리프레그.

청구항 9

제8항에 있어서, 탄소 섬유가 4.0GPa 내지 7.5GPa의 인장 강도를 갖는, 프리프레그.

**청구항 10**

제8항에 기재된 프리프레그를 경화시켜 얻어지는 탄소 섬유 강화 복합 재료.

**청구항 11**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 수지 경화물, 및 탄소 섬유를 포함하여 이루어지는 탄소 섬유 강화 복합 재료.

**청구항 12**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 에폭시 수지 조성물, 프리프레그 및 탄소 섬유 강화 복합 재료에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 우수한 인장 강도와 압축 강도를 갖는 구조 재료로서 적합한 탄소 섬유 강화 복합 재료를 부여하는 에폭시 수지 조성물, 및 프리프레그, 탄소 섬유 강화 복합 재료에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근, 탄소 섬유를 강화 섬유로서 사용한 탄소 섬유 강화 복합 재료는, 그의 높은 비강도(specific strength)와 비탄성률(specific modulus)을 이용하여, 항공기나 자동차 등의 구조 재료, 테니스 라켓, 골프 샤프트 및 낚시대 등의 스포츠 및 일반 산업 용도 등에 이용되어 왔다.

[0003] 이 탄소 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법에는, 강화 섬유에 미경화된 매트릭스 수지가 함침된 시트상 중간 재료인 프리프레그를 사용하고, 그것을 경화시키는 방법이나, 몰드 중에 배치한 강화 섬유에 액상의 수지를 유입하여 중간체를 얻고, 그것을 경화시키는 레진·트랜스퍼·몰딩법 등이 사용되고 있다. 이들 제조 방법 중, 프리프레그를 사용하는 방법에서는, 통상 프리프레그를 복수매 적층한 후, 가열 가압함으로써 탄소 섬유 강화 복합 재료를 얻고 있다. 이 프리프레그에 사용되는 매트릭스 수지로서는, 프로세스성 등의 생산성의 면에서 열경화성 수지, 특히 에폭시 수지가 사용되는 경우가 많다.

[0004] 그 중에서도, 항공기나 자동차 등의 구조재 용도에서는, 최근 그의 사용예가 증가함에 따라, 이 탄소 섬유 강화 복합 재료에 대한 요구 특성은 엄격해지고 있으며, 높은 인장 강도와 압축 강도가 요구되고 있다. 한편, 탄소 섬유 강화 복합 재료의 인장 강도와 압축 강도는 상반된 관계가 되는 경우가 많아, 인장 강도와 압축 강도를 고도로 양립시키는 것은 매우 곤란하였다.

[0005] 탄소 섬유 강화 복합 재료의 인장 강도의 향상에는, 강화 섬유의 고강도화나 고섬유 부피 분율화(고Vf화)가 유효하다. 지금까지도 고강도의 강화 섬유를 얻는 방법이 제안되어 오고 있다(특허문헌 1 참조). 일반적으로, 강화 섬유를 고강도화할수록 섬유 본래의 강도를 이용하는 것이 어려워지는 경향이 있지만, 이 제안에서는 탄소 섬유 강화 복합 재료로 했을 때에 발휘되는 강도에 대한 언급이 없다. 또한, 동일한 강도의 강화 섬유에서도 조합하는 매트릭스 수지나 그의 성형 조건에 따라, 그의 인장 강도 이용률이 크게 변동되어 가는 것이 알려져 있다. 특히 경화의 온도 조건이 180℃ 이상이 되면 그의 경화시에 탄소 섬유 강화 복합 재료에 잔류하는 열응력 변형으로부터 고강도가 발휘되기 어렵다는 문제가 있기 때문에, 이러한 고강도의 탄소 섬유를 얻을 수 있어도 탄소 섬유 강화 복합 재료로서의 강도를 발휘시키기 위해서는, 기술적인 과제를 더 해결할 필요가 있다.

[0006] 또한, 매트릭스 수지의 인장 파단 신도와 파괴 인성  $K_{IC}$ 가 특정한 관계를 만족하면 높은 인장 강도 이용률이 얻어지는 것이 나타나 있다(특허문헌 2 참조). 그러나, 파괴 인성  $K_{IC}$ 의 향상을 위해 매트릭스 수지에 열가소성 수지나 고무 성분을 다량으로 배합하면, 점도가 상승하여, 프리프레그 제조의 프로세스성이나 취급성을 손상시키는 경우가 있다.

[0007] 또한, 탄소 섬유 강화 복합 재료를 구조 재료로서 사용하는 경우, 압축 강도도 중요한 특성이다. 압축 강도가 우수한 탄소 섬유 강화 복합 재료를 부여하는 수지 조성물로서는, 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄과 비스페놀 A형 에폭시 수지나 디글리시딜레조르시놀 등의 2관능 에폭시 수지 및 3,3'-디아미노디페닐술폰을 포함하는 에폭시 수지 조성물이나(특허문헌 3 참조), 다관능 에폭시 수지와 디글리시딜아닐린 유도체 및 4,4'-디아미노디

페닐술폰을 포함하는 에폭시 수지 조성물(특허문헌 4 참조), 다관능 에폭시 수지와 특수 골격을 갖는 에폭시 수지 및 3,3'-디아미노디페닐술폰을 포함하는 에폭시 수지 조성물(특허문헌 5 참조)이 개시되어 있다. 이것들은 압축 강도의 향상은 실현할 수 있지만, 압축 강도와 인장 강도를 높은 레벨로 양립하는 것은 곤란하였다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평 11-241230호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 평 9-235397호 공보
- (특허문헌 0003) 국제 공개 제1996/17006호
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2003-26768호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2002-363253호 공보

**발명의 내용**

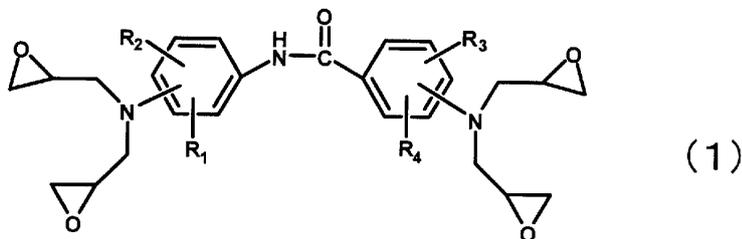
**해결하려는 과제**

- [0009] 따라서, 본 발명의 목적은 인장 강도와 압축 강도가 우수하고, 구조 재료로서 적합한 탄소 섬유 강화 복합 재료를 부여하는 에폭시 수지 조성물, 및 프리프레그, 탄소 섬유 강화 복합 재료를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0010] 본 발명은, 상기 목적을 달성하기 위해 다음의 어느 하나의 구성을 갖는 것이다. 즉, 적어도 다음의 구성 요소 [A], [B], [C]를 포함하는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물이다.

- [0011] [A]: 하기 화학식 (1)로 표시되는 구조를 갖는 에폭시 수지



- [0012]
- [0013] (단, 식 중, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 지방족 탄화수소 기, 탄소수 4 이하의 지환식 탄화수소 기 및 할로겐 원자로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 나타냄)

- [0014] [B]: 아민형 글리시딜기 또는 에테르형 글리시딜기를 1개 이상 갖는, 40℃에서 액상인 에폭시 수지

- [0015] [C]: 경화제.

- [0016] 또한, 본 발명에 있어서는, 상기한 에폭시 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 수지 경화물, 및 탄소 섬유를 포함하여 이루어지는 탄소 섬유 강화 복합 재료, 상기한 에폭시 수지 조성물을 탄소 섬유에 함침시켜 프리프레그로 하고, 나아가 이러한 프리프레그를 경화시켜 탄소 섬유 강화 복합 재료로 할 수 있다.

**발명의 효과**

- [0017] 본 발명에 따르면, 곁힘 탄성률과 인성이 우수한 에폭시 수지 조성물을 얻을 수 있다. 이 에폭시 수지 조성물과 탄소 섬유를 조합함으로써 프리프레그를 얻을 수 있으며, 또한, 이 프리프레그를 경화시킴으로써 인장 강도와 압축 강도가 우수한 탄소 섬유 강화 복합 재료를 얻을 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0018] 이하, 본 발명의 에폭시 수지 조성물, 프리프레그 및 탄소 섬유 강화 복합 재료에 대하여 상세하게 설명한다. 본 발명자들은, 탄소 섬유 강화 복합 재료의 인장 특성과 압축 특성의 강도 발현 메커니즘을 예의 검토한 결과, 에폭시 수지 조성물 중에 상기 화학식 (1)로 표시되는 구조를 갖는 에폭시 수지 [A], 아민형 글리시딜기 또는 에테르형 글리시딜기를 1개 이상 갖는, 40℃에서 액상인 에폭시 수지 [B] 및 경화제 [C]를 포함함으로써, 상반된 관계에 있었던 인장 강도와 압축 강도를 높은 레벨로 양립하는데 최적의 구조가 얻어지는 것을 발견하였다.
- [0019] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 포함되는 화학식 (1)로 표시되는 구조를 갖는 에폭시 수지 [A]의 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는, 각각이 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 지방족 탄화수소기, 탄소수 4 이하의 지환식 탄화수소기이며, 이것들은 동일한 것일 수도 상이한 것일 수도 있다. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>의 구조가 지나치게 크면 에폭시 수지 조성물의 점도가 지나치게 높아져 취급성을 손상시키거나, 또는 에폭시 수지 조성물 중의 다른 성분과의 상용성이 손상되어, 강도 향상 효과가 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0020] 에폭시 수지 [A]로서는, 예를 들어 테트라글리시딜-4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 테트라글리시딜-4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라에틸벤즈아닐리드, 테트라글리시딜-4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라브로모벤즈아닐리드, 테트라글리시딜-3,4'-디아미노벤즈아닐리드, 테트라글리시딜-3,3'-디아미노벤즈아닐리드, 테트라글리시딜-4,4'-디아미노-2,2'-디메틸벤즈아닐리드, 테트라글리시딜-4,4'-디아미노-2,3'-디메틸벤즈아닐리드, 테트라글리시딜-4,4'-디아미노-3,3'-디메틸벤즈아닐리드, 테트라글리시딜-3,4'-디아미노-5-메틸벤즈아닐리드, 테트라글리시딜-3,4'-디아미노-2'-메틸벤즈아닐리드, 테트라글리시딜-3,4'-디아미노-3'-메틸벤즈아닐리드, 테트라글리시딜-3,4'-디아미노-5,2'-디메틸벤즈아닐리드, 테트라글리시딜-3,4'-디아미노-5,3'-디메틸벤즈아닐리드, 테트라글리시딜-3,3'-디아미노-5-메틸벤즈아닐리드, 테트라글리시딜-3,3'-디아미노-5,5'-디메틸벤즈아닐리드 등을 들 수 있다.
- [0021] 그 중에서도, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는 다른 에폭시 수지에 대한 상용성의 면에서는 수소 원자인 것이 바람직하고, 에폭시 수지 [A]는 테트라글리시딜-4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 테트라글리시딜-3,4'-디아미노벤즈아닐리드, 테트라글리시딜-3,3'-디아미노벤즈아닐리드가 바람직하다. 또한, 난연성의 면에서는 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>의 일부가 Cl이나 Br과 같은 할로젠 원자로 치환되어 있는 것도 바람직한 형태이다.
- [0022] 에폭시 수지 [A]는 실온 25℃에서 고형인 것이 많고, 배합량이 지나치게 많으면 에폭시 수지 조성물의 점도가 커지고, 프리프레그로 했을 때에 점착성이나 드레이프성을 손상시키는 경우가 있다. 또한, 지나치게 적으면 충분한 강도 향상 효과가 얻어지지 않는 경우가 있다. 따라서, 에폭시 수지 [A]의 배합량은, 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 포함되는 에폭시 수지 총량에 대하여 40 내지 90질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 내지 90질량%이다.
- [0023] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 포함되는 에폭시 수지 [B]는, 에폭시 수지 조성물의 점도 및 프리프레그의 점착성과 드레이프성의 조정을 위해 필수적인 성분이다. 여기서, 40℃에서 액상이란, JIS K7121(1987)에 기초하여 구해지는 용점 또는 유리 전이 온도가 40℃ 미만이며, 40℃에서 유동성을 나타내는 것을 말한다. 에폭시 수지 [B]의 배합량이 지나치게 적으면 에폭시 수지 조성물의 점도가 커지고, 프리프레그로 했을 때에 점착성이나 드레이프성을 손상시키는 경우가 있다. 또한, 지나치게 많으면 충분한 강도 향상 효과가 얻어지지 않는 경우가 있다. 따라서, 에폭시 수지 [B]의 배합량은, 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 포함되는 에폭시 수지 총량에 대하여 10 내지 60질량%인 것이 바람직하다.
- [0024] 에폭시 수지 [B]로서는, 예를 들어 비스페놀 A형, 비스페놀 F형, 레조르시놀형, 디아미노디페닐메탄형, 아미노페놀형, 메타크실렌디아민형, 1,3-비스아미노메틸시클로hexan형, 디글리시딜아닐린형 등을 들 수 있다. 에폭시 수지 [B]의 시판품으로서, 이하에 나타내는 것을 들 수 있다.
- [0025] 비스페놀 A형 에폭시 수지의 시판품으로서, "jER(등록 상표)" 825(미쯔비시 가가꾸(주)제), "에피클론(등록 상표)" 850(DIC(주)제), "에포토토(등록 상표)" YD-128(신닛페쯔 스미깅 가가꾸(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0026] 비스페놀 F형 에폭시 수지의 시판품으로서, "jER(등록 상표)" 806, "jER(등록 상표)" 807(이상, 미쯔비시 가가꾸(주)제), "에피클론(등록 상표)" 830(DIC(주)제) 및 "에포토토(등록 상표)" YD-170(신닛페쯔 스미깅 가가꾸(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0027] 레조르시놀형 에폭시 수지의 시판품으로서, "데나콜(등록 상표)" EX-201(나가세 켄텍스(주)제) 등을 들 수 있다.

- [0028] 디아미노디페닐메탄형의 에폭시 수지의 시판품으로서는, ELM434(스미또모 가가꾸(주)제), "아랄다이트(등록 상표)" MY720, "아랄다이트(등록 상표)" MY721, "아랄다이트(등록 상표)" MY9512, "아랄다이트(등록 상표)" MY9663(이상, 헌즈맨·어드밴스드·머티리얼즈사제) 및 "에포토토(등록 상표)" YH-434(신닛떼즈 스미깅 가가꾸(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0029] 메타크실렌디아민형의 에폭시 수지의 시판품으로서는, TETRAD-X(미쯔비시 가스 가가꾸(주)제)를 들 수 있다. 1,3-비스아미노메틸시클로헥산형의 에폭시 수지의 시판품으로서는, TETRAD-C(미쯔비시 가스 가가꾸(주)제)를 들 수 있다.
- [0030] 아미노페놀형 에폭시 수지의 시판품으로서는, ELM120이나 ELM100(이상, 스미또모 가가꾸(주)제), "jER(등록 상표)" 630(미쯔비시 가가꾸(주)제) 및 "아랄다이트(등록 상표)" MY0510, "아랄다이트(등록 상표)" MY0600(이상, 헌즈맨·어드밴스드·머티리얼즈사제) 등을 들 수 있다. 디글리시딜아닐린형 에폭시 수지의 시판품으로서는, GAN, GOT(이상, 닛본 가야꾸(주)제), 도레이 에폭시(TORAY EPOXY) PG-01(디글리시딜-p-페녹시아닐린, 도레이·파인케미칼(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0031] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 포함되는 경화제 [C]는, 에폭시기와 반응할 수 있는 활성기를 갖는 화합물이다. 경화제로서는, 예를 들어 디시안디아미드, 방향족 아민 경화제, 아미노벤조산에스테르류, 각종 산 무수물, 페놀노볼락 수지, 크레졸노볼락 수지, 폴리페놀 화합물, 이미다졸 유도체, 지방족 아민, 테트라메틸구아니딘, 티오 요소 부가 아민, 메틸헥사히드로프탈산 무수물과 같은 카르복실산 무수물, 카르복실산히드라지드, 카르복실산아미드, 폴리머캡탄 및 삼불화붕소 에틸아민 착체와 같은 루이스산 착체 등을 들 수 있다.
- [0032] 그 중에서도 방향족 아민 경화제를 사용함으로써, 내열성이 양호한 에폭시 수지 경화물이 얻어진다. 특히, 방향족 아민 경화제 중에서도, 디아미노디페닐술폰의 각종 이성체나 디아미노벤즈아닐리드의 각종 이성체는, 내열성과 인장 강도나 압축 강도 등의 역학 특성이 우수한 에폭시 수지 경화물을 얻기 위해 적합한 경화제이다. 특히 디아미노벤즈아닐리드의 각종 이성체는, 얻어지는 탄소 섬유 강화 복합 재료의 인장 강도와 압축 강도를 고도로 양립하는 점에서 바람직하게 사용된다.
- [0033] 또한, 디시안디아미드와 요소 화합물, 예를 들어 3,4-디클로로페닐-1,1-디메틸우레아와의 조합, 또는 이미다졸류를 경화제로서 사용함으로써, 비교적 저온에서 경화되면서 높은 내열 내수성이 얻어진다. 산 무수물을 사용하여 에폭시 수지를 경화하는 것은, 아민 화합물 경화에 비해 흡수율이 낮은 경화물을 부여한다. 그 이외에, 이들 경화제를 잠재화한 것, 예를 들어 마이크로 캡슐화한 것을 사용함으로써, 프리프레그의 보존 안정성, 특히 점착성이나 드레이프성이 실은 방지하여도 변화되기 어렵다.
- [0034] 경화제의 첨가량의 최적값은, 에폭시 수지와 경화제의 종류에 따라 상이하다. 예를 들어, 방향족 아민 경화제에서는, 에폭시 수지의 에폭시기량에 대한 방향족 아민 경화제의 활성 수소량의 비를 0.7 내지 1.3 부근으로 함으로써, 내열성 및 인장 강도나 압축 강도 등의 역학 특성이 우수한 에폭시 수지 경화물이 얻어지며, 바람직한 형태이다. 이들 경화제는, 단독으로 사용할 수도 복수를 병용할 수도 있다.
- [0035] 방향족 아민 경화제의 시판품으로서는, 4,4'-DABAN, 3,4'-DABAN(이상, 닛본 준료 야꾸힌(주)제), 세이카큐어 S(와카야마 세이카 고교(주)제), MDA-220(미쯔이 가가꾸(주)제), "jER 큐어(등록 상표)" W(미쯔비시 가가꾸(주)제) 및 3,3'-DAS(미쯔이 가가꾸(주)제), 론자큐어(Lonzacure)(등록 상표) M-DEA, "론자큐어(등록 상표)" M-DIPA, "론자큐어(등록 상표)" M-MIPA 및 "론자큐어(등록 상표)" DETDA 80(이상, 론자(Lonza)(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0036] 또한, 이들 에폭시 수지와 경화제, 또는 그들의 일부를 예비 반응시킨 물을 조성물 중에 배합할 수도 있다. 이 방법은, 점도 조절이나 보존 안정성 향상에 유효한 경우가 있다.
- [0037] 여기서, 탄소 섬유 강화 복합 재료의 역학 특성과 에폭시 수지 경화물의 역학 특성의 상관에 대하여, 탄소 섬유 강화 복합 재료의 0° 압축 강도는 에폭시 수지 경화물의 굽힘 탄성률과 양의 상관 관계에 있다. 또한, 탄소 섬유 강화 복합 재료의 0° 인장 강도는, 에폭시 수지 경화물의 굽힘 탄성률과 양의 상관 관계, 에폭시 수지 경화물의 고무 상태 탄성률과 음의 상관 관계에 있다. 일반적으로, 에폭시 수지 경화물의 가교 밀도의 증가에 의해 굽힘 탄성률을 향상시킨 경우에는, 고무 상태 탄성률이 상승하고, 상반된 관계에 있기 때문에, 우수한 0° 인장 강도의 발현에는 에폭시 수지 경화물의 굽힘 탄성률과 고무 상태 탄성률의 밸런스가 중요하며, 가교 밀도의 증가를 억제하면서, 굽힘 탄성률을 향상시키는 것이 바람직하다.
- [0038] 이상의 관점에서, 우수한 탄소 섬유 강화 복합 재료의 인장 강도와 압축 강도의 발현에는, 본 발명에서 얻어지

는 에폭시 수지 조성물을 180℃에서 2시간 경화한 에폭시 수지 경화물의 굽힘 탄성률은 4.5GPa 이상인 것이 바람직하고, 4.7GPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 4.9GPa 이상이다.

[0039] 또한, 고무 상태 탄성률은 에폭시 수지 경화물의 가교 밀도와 양의 상관 관계에 있으며, 인성은 에폭시 수지 경화물의 가교 밀도와 음의 상관 관계가 있기 때문에, 고무 상태 탄성률과 인성에는 음의 상관 관계가 성립된다. 우수한 0° 인장 강도의 발현에는 수지의 인성 향상이 유효하고, 고무 상태 탄성률이 23MPa 이하인 경우, 가교 밀도가 충분히 낮고, 인성이 우수한 에폭시 수지 경화물이 얻어진다. 우수한 탄소 함유 강화 복합 재료의 0° 인장 강도의 발현에는, 180℃에서 2시간 경화한 에폭시 수지 경화물의 고무 상태 탄성률은 23MPa 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20MPa 이하이고, 더욱 바람직하게는 15MPa 이하이고, 특히 바람직하게는 12MPa 이하이다.

[0040] 본 발명에 있어서는, [A], [B]의 다른 에폭시 수지나, 에폭시 수지와 열경화성 수지의 공중합체 등을 포함할 수도 있다. 에폭시 수지와 공중합시켜 사용되는 상기한 열경화성 수지로서는, 예를 들어 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐에스테르 수지, 에폭시 수지, 벤조옥사진 수지, 페놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지 및 폴리이미드 수지 등을 들 수 있다. 이들 수지 조성물이나 화합물은, 단독으로 사용할 수도 있고 적절히 배합하여 사용할 수도 있다.

[0041] [A], [B] 이외의 에폭시 수지로서 사용되는 에폭시 수지로서는, 실온에서 고형인 비스페놀 A형 에폭시 수지, 실온에서 고형인 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 우레탄 변성 에폭시 수지, 페놀노블락형, 오르토크레졸노블락형, 트리스히드록시페닐메탄형, 테트라페닐올에탄형, 이소시아누레이트형, 히단토인형 등을 들 수 있다.

[0042] 또한, 실온에서 고형인 비스페놀 A형 에폭시 수지는, 액상 비스페놀 A형 에폭시 수지에 비교하여 가교 밀도가 낮은 구조를 부여하기 때문에 내열성은 낮아지지만, 보다 인성이 높은 구조가 얻어진다. 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지는, 저흡수율이면서도 고내열성의 경화 수지를 부여한다. 또한, 비페닐형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 페놀아르알킬형 에폭시 수지 및 디페닐플루오렌형 에폭시 수지도, 저흡수율의 경화 수지를 부여하기 위해 적절하게 사용된다. 우레탄 변성 에폭시 수지 및 이소시아네이트 변성 에폭시 수지는, 파괴 인성과 신도가 높은 경화 수지를 부여한다.

[0043] 실온에서 고형인 비스페놀 A형 에폭시 수지의 시판품으로서, "jER(등록 상표)" 1001, "jER(등록 상표)" 1004, "jER(등록 상표)" 1007(이상, 미쯔비시 가가꾸(주)제) 등을 들 수 있다. 비스페놀 F형 에폭시 수지의 시판품으로서, "jER(등록 상표)" 4005P, "jER(등록 상표)" 4007P(이상, 미쯔비시 가가꾸(주)제), "에포토토(등록 상표)" YDF-2001(신닛페쯔 스미깁 가가꾸(주)제) 등을 들 수 있다. 이소시아누레이트형의 에폭시 수지 시판품으로서, TEPIC-P(닛산 가가꾸사제)를 들 수 있다. 트리스히드록시페닐메탄형의 에폭시 수지 시판품으로서, 택티스(Tactix) 742(헌츠맨·어드밴스드·머티리얼즈사제)를 들 수 있다. 테트라페닐올에탄형의 에폭시 수지 시판품으로서, "jER(등록 상표)" 1031S(미쯔비시 가가꾸(주)제)를 들 수 있다. 비페닐형 에폭시 수지의 시판품으로서, NC-3000(닛본 가야꾸(주)제) 등을 들 수 있다. 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지의 시판품으로서, "에피클론(등록 상표)" HP7200(DIC(주)제) 등을 들 수 있다. 우레탄 변성 에폭시 수지의 시판품으로서, AER4152(아사히 가세이 에폭시(주)제) 등을 들 수 있다. 페놀노블락형 에폭시 수지의 시판품으로서, DEN431이나 DEN438(이상, 다우 케미컬사제) 및 "jER(등록 상표)" 152(미쯔비시 가가꾸(주)제) 등을 들 수 있다. 오르토크레졸노블락형의 에폭시 수지 시판품으로서, EOCN-1020(닛본 가야꾸사제)이나 "에피클론(등록 상표)" N-660(DIC(주)제) 등을 들 수 있다. 히단토인형의 에폭시 수지 시판품으로서, AY238(헌츠맨·어드밴스드·머티리얼즈사제)을 들 수 있다.

[0044] 본 발명에 있어서는, 에폭시 수지에 용해 가능한 열가소성 수지 [D]를 포함하는 것도 적합한 형태이다. 여기서 설명되는 「에폭시 수지에 용해 가능」이란, 열가소성 수지 [D]를, [A], [B]를 포함하는 에폭시 수지 조성물에 혼합한 것을 가열 또는 가열 교반함으로써, 균일상을 이루는 온도 영역이 존재하는 것을 말한다. 여기서, 「균일상을 이루는」이란, 적어도 육안으로 분리가 없는 상태가 얻어지는 것을 말한다. 어떤 온도 영역에서 균일상을 이루는 것이면, 그 온도 영역 이외, 예를 들어 실온에서 분리가 일어나도 상관 없다. 또한 [A], [B]를 포함하는 에폭시 수지 조성물에 열가소성 수지 [D]가 용해 가능한 것은, 다음의 방법으로도 평가할 수 있다. 즉, 열가소성 수지 [D]의 분말을 [A], [B]를 포함하는 에폭시 수지 조성물에 혼합하고, 열가소성 수지 [D]의 용점보다 낮은 온도에서 수시간, 예를 들어 2시간 등은 유지했을 때의 점도 변화를 평가했을 때에 실질적으로 점도의 변화가 보이는 경우, 열가소성 수지 [D]가 [A], [B]를 포함하는 에폭시 수지 조성물에 용해 가능하다고 판단할 수도 있다. 이와 같이 열가소성 수지 [D]가 [A], [B]를 포함하는 에폭시 수지 조성물에 용해 가능한 성질을 갖

고 있으면, 수지를 경화시키는 과정에서 열가소성 수지 [D]가 상분리를 일으켜도 상관없지만, 경화시켜 얻어지는 에폭시 수지 경화물 및 탄소 섬유 강화 복합 재료의 내용제성을 높이는 관점에서는, 경화 과정에서 상 분리를 하지 않는 것이 보다 바람직하다. 또한, 얻어지는 탄소 섬유 강화 복합 재료의 역학 특성, 내용제성 등을 향상시키는 관점에서, 열가소성 수지 [D]를 미리 [A], [B]를 포함하는 에폭시 수지 조성물에 용해시켜 혼합하는 것이 보다 바람직하다. 용해시켜 혼합함으로써, 에폭시 수지 조성물 중에 균일하게 분산시키기 쉬워진다.

[0045] 이러한 열가소성 수지로서는, 일반적으로 주쇄에 탄소-탄소 결합, 아미드 결합, 이미드 결합, 에스테르 결합, 에테르 결합, 카르보네이트 결합, 우레탄 결합, 티오에테르 결합, 술폰 결합 및 카르보닐 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택된 결합을 갖는 열가소성 수지인 것이 바람직하다. 또한, 이 열가소성 수지는, 부분적으로 가교 구조를 갖고 있어도 상관없고, 결정성을 갖고 있을 수도 비정질성일 수도 있다. 특히, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리아세탈, 폴리페닐렌옥시드, 폴리페닐렌술폰, 폴리아릴레이트, 폴리에스테르, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 페닐트리메틸인단 구조를 갖는 폴리이미드, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아라미드, 폴리에테르니트릴 및 폴리벤즈이미다졸로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지가, 상기한 에폭시 수지 조성물에 포함되는 어느 하나의 에폭시 수지에 혼합 또는 용해되어 있는 것이 적합하다.

[0046] 그 중에서도, 양호한 내열성을 얻기 위해서는, 열가소성 수지의 유리 전이 온도(Tg)가 적어도 150℃ 이상이고, 170℃ 이상인 것이 바람직하다. 배합하는 열가소성 수지의 유리 전이 온도가 150℃ 미만이면, 성형체로서 사용했을 때에 열에 의한 변형을 일으키기 쉬워지는 경우가 있다. 또한, 이 열가소성 수지의 말단 관능기로서는, 수산기, 카르복실기, 티올기, 산 무수물 등인 것이 양이온 중합성 화합물과 반응할 수 있어, 바람직하게 사용된다. 구체적으로는, 폴리에테르술폰의 시판품인 "스미카엑셀(등록 상표)" PES3600P, "스미카엑셀(등록 상표)" PES5003P, "스미카엑셀(등록 상표)" PES5200P, "스미카엑셀(등록 상표)" PES7600P(이상, 스미또모 가가꾸 고교(주)제), "비란타지(VIRANTAGE)(등록 상표)" VW-10700RFP(솔베이·어드밴스드 폴리머즈(주)제) 등을 사용할 수 있으며, 또한, 일본 특허 공표 제2004-506789호 공보에 기재된 바와 같은 폴리에테르술폰과 폴리에테르에테르술폰의 공중합체 올리고머, 또한 폴리에테르이미드의 시판품인 "울템(등록 상표)" 1000, "울템(등록 상표)" 1010, "울템(등록 상표)" 1040(이상, 솔베이·어드밴스드 폴리머즈(주)제) 등을 들 수 있다. 올리고머란, 10개 내지 100개 정도의 유한개의 단량체가 결합한 비교적 분자량이 낮은 중합체를 말한다.

[0047] 에폭시 수지와 열가소성 수지의 혼합물은, 이것들을 단독으로 사용한 경우보다 양호한 결과를 부여하는 경우가 많다. 에폭시 수지의 취성을 열가소성 수지의 강인성으로 커버하고, 또한 열가소성 수지의 성형 곤란성을 에폭시 수지로 커버하여, 균형이 잡힌 베이스 수지가 된다. 에폭시 수지와 열가소성 수지의 사용 비율(질량부)은 밸런스의 면에서, 바람직하게는 배합한 에폭시 수지의 합계 100질량부에 대하여 열가소성 수지의 배합량이 1 내지 40질량부의 범위이고, 보다 바람직하게는 3 내지 30질량부의 범위이다.

[0048] 본 발명에 있어서는, 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 열가소성 수지 입자 [E]를 배합하는 것도 적합하다. 열가소성 수지 입자 [E]를 배합함으로써, 탄소 섬유 강화 복합 재료로 했을 때에 매트릭스 수지의 인성이 향상되고 내충격성이 향상된다.

[0049] 열가소성 수지 입자 [E]로서는, 상기 예시한 각종 열가소성 수지와 마찬가지로 것이며, 에폭시 수지 조성물에 혼합하여 사용할 수 있는 열가소성 수지를 사용할 수 있다. 이 중에서도 폴리아미드는 가장 바람직하고, 폴리아미드 중에서도 나일론 12, 나일론 6, 나일론 11, 나일론 66, 나일론 6/12 공중합체나 일본 특허 공개 평 01-104624호 공보의 실시예 1에 기재된 에폭시 화합물에서 세미 IPN(고분자 상호 침입 그물코 구조)화된 나일론(세미 IPN 나일론)은, 특히 양호한 에폭시 수지와의 접착 강도를 부여한다. 이 열가소성 수지 입자 [E]의 형상으로서, 구상 입자일 수도 비구상 입자일 수도, 또한 다공질 입자일 수도 있지만, 구상인 편이 수지의 유동 특성을 저하시키지 않기 때문에 점탄성이 우수하고, 또한 응력 집종의 기점이 없고, 높은 내충격성을 부여한다는 점에서 바람직한 형태이다. 폴리아미드 입자의 시판품으로서, SP-500, SP-10, TR-1, TR-2, 842P-48, 842P-80(이상, 도레이(주)제), "도레펠(등록 상표)" TN(도레이(주)제), "오르가솔(등록 상표)" 1002D, 2001UD, 2001EXD, 2002D, 3202D, 3501D, 3502D(이상, 아르케마(주)제) 등을 사용할 수 있다.

[0050] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 방해하지 않는 범위에서, 커플링제나, 열경화성 수지 입자, 또는 실리카 겔, 카본 블랙, 클레이, 카본 나노 튜브, 카본 입자, 금속 분체와 같은 무기 충전제 등을 배합할 수 있다.

[0051] 본 발명에서 사용되는 탄소 섬유는, 용도에 따라 모든 종류의 탄소 섬유를 사용하는 것이 가능하지만, 내충격성, 인장 강도 및 압축 강도와외의 양립의 관점에서 탄소 섬유의 인장 탄성률은 적어도 200GPa가 바람직하

고, 보다 바람직하게는 200 내지 600GPa의 범위이며, 더욱 바람직하게는 250 내지 450GPa의 범위이다. 또한, 탄소 섬유강의 강도의 관점에서는, 높은 강성, 높은 인장 강도 및 높은 압축 강도 등의 역학 특성을 갖는 복합 재료가 얻어지는 점에서, 인장 강도가 4.0GPa 이상인 탄소 섬유강이 바람직하게 사용되고, 보다 바람직하게는 4.0 내지 7.5GPa의 범위이며, 더욱 바람직하게는 5.0 내지 7.0GPa의 범위이다. 또한, 인장 신도도 중요한 요소이며, 인장 신도가 1.5% 이상의 고신도인 탄소 섬유강인 것이 바람직하다. 따라서, 인장 탄성률이 적어도 200GPa 이상이고, 인장 강도가 적어도 4.0GPa 이상이고, 인장 신도가 적어도 1.5% 이상이라는 특성을 겸비한 탄소 섬유강이 가장 적합하다.

[0052] 탄소 섬유의 시판품으로서, "도레카(등록 상표)" T800G-24K, "도레카(등록 상표)" T800S-24K, "도레카(등록 상표)" T810G-24K, "도레카(등록 상표)" T700G-24K, "도레카(등록 상표)" T300-3K 및 "도레카(등록 상표)" T700S-12K(이상 도레이(주)제) 등을 들 수 있다.

[0053] 탄소 섬유의 형태나 배열에 대해서는, 일방향으로 정렬된 장섬유나 직물 등으로부터 적절히 선택할 수 있지만, 경량이며 내구성이 보다 높은 수준에 있는 탄소 섬유 강화 복합 재료를 얻기 위해서는, 탄소 섬유가 일방향으로 정렬된 장섬유(섬유 다발)나 직물 등 연속 섬유의 형태인 것이 바람직하다.

[0054] 본 발명에 있어서 사용되는 탄소 섬유 다발은, 하나의 섬유 다발 중의 필라멘트수가 2500 내지 50000개의 범위인 것이 바람직하다. 필라멘트수가 2500개를 하회하면 섬유 배열이 사행(蛇行)되기 쉬워 강도 저하의 원인이 되기 쉽다. 또한, 필라멘트수가 50000개를 상회하면 프리프레그 제작시 또는 성형시에 수지 함침이 어려운 경우가 있다. 필라멘트수는, 보다 바람직하게는 2800 내지 36000개의 범위이다.

[0055] 본 발명에 의한 프리프레그는, 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 탄소 섬유에 함침한 것이다. 이 프리프레그의 탄소 섬유 질량 분율은 바람직하게는 40 내지 90질량%이고, 보다 바람직하게는 50 내지 80질량%이다. 탄소 섬유 질량 분율이 지나치게 낮으면, 얻어지는 복합 재료의 중량이 과대해지고, 비강도 및 비탄성률이 우수한 탄소 섬유 강화 복합 재료의 이점이 손상되는 경우가 있으며, 또한 탄소 섬유 질량 분율이 지나치게 높으면, 수지 조성물의 함침 불량이 발생하고, 얻어지는 탄소 섬유 강화 복합 재료가 보이드가 많은 것이 되기 쉬워, 그의 인장 강도나 압축 강도 등의 역학 특성이 크게 저하되는 경우가 있다.

[0056] 본 발명의 프리프레그는 열가소성 수지 입자 [E]가 많은 층, 즉, 그의 단면을 관찰했을 때에, 열가소성 수지 입자 [E]가 국체적으로 존재하고 있는 상태를 명료하게 확인할 수 있는 층(이하, 입자층으로 약칭하는 경우가 있음)이, 프리프레그의 표면 부근 부분에 형성되어 있는 구조인 것이 바람직하다.

[0057] 이러한 구조를 취함으로써, 프리프레그를 적층하여 에폭시 수지를 경화시켜 탄소 섬유 강화 복합 재료로 한 경우에는, 프리프레그층, 즉 복합 재료층의 사이에서 수지층이 형성되기 쉽고, 그에 따라 복합 재료층 상호의 접착성이나 밀착성이 높아지며, 얻어지는 탄소 섬유 강화 복합 재료에 고도의 내충격성이 발현되게 된다.

[0058] 이러한 관점에서, 상기한 입자층은 프리프레그의 두께 100%에 대하여 프리프레그의 표면으로부터, 표면을 기점으로 하여 두께 방향으로 바람직하게는 20%의 깊이, 보다 바람직하게는 10%의 깊이의 범위 내에 존재하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 입자층은, 편면에만 존재시킬 수도 있지만, 프리프레그에 표리가 형성되기 때문에 주의가 필요로 된다. 프리프레그의 적층을 잘못하여 입자가 있는 층간과 없는 층간이 존재하면, 충격에 대하여 약한 복합 재료가 된다. 표리의 구별을 없애고 적층을 용이하게 하기 위해, 입자층은 프리프레그의 표리 양면에 존재하는 편이 바람직하다.

[0059] 또한, 입자층 내에 존재하는 열가소성 수지 입자 [E]의 존재 비율은, 프리프레그 중, 열가소성 수지 입자 [E]의 질량 100질량%에 대하여 바람직하게는 90 내지 100질량%이고, 보다 바람직하게는 95 내지 100질량%이다.

[0060] 열가소성 수지 입자 [E]의 존재율은, 예를 들어 하기의 방법으로 평가할 수 있다. 즉, 프리프레그를 2매의 표면이 평활한 폴리 사블화 에틸렌 수지판 사이에 협지하여 밀착시키고, 7일간에 걸쳐서 서서히 경화 온도까지 온도를 상승시켜 겔화, 경화시켜 관상의 프리프레그 경화물을 제작한다. 이 프리프레그 경화물의 양면에, 프리프레그 경화물의 표면으로부터 두께의 20% 깊이 위치에 프리프레그의 표면과 평행한 선을 2개 긋는다. 이어서, 프리프레그의 표면과 상기 선 사이에 존재하는 열가소성 수지 입자 [E]의 합계 면적과, 프리프레그의 두께에 걸쳐서 존재하는 열가소성 수지 입자 [E]의 합계 면적을 구하고, 프리프레그의 두께 100%에 대하여, 프리프레그의 표면으로부터 20%의 깊이의 범위에 존재하는 열가소성 수지 입자 [E]의 존재율을 계산한다. 여기서, 열가소성 수지 입자 [E]의 합계 면적은, 단면 사진으로부터 열가소성 수지 입자 [E] 부분을 도려 내고, 그의 질량으로부터 환산하여 구한다. 수지 중에 분산되는 열가소성 수지 입자 [E]의 사진 촬영 후의 판별이 곤란한 경우에는, 열가소성 수지 입자 [E]를 염색하는 수단도 채용할 수 있다.

- [0061] 본 발명의 프리프레그는, 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 메틸에틸케톤이나 메탄올 등의 용매에 용해하여 저점도화하고, 탄소 섬유에 함침시키는 웨트법과, 에폭시 수지 조성물을 가열에 의해 저점도화하고, 탄소 섬유에 함침시키는 핫 멜트법 등에 의해 적절하게 제조할 수 있다.
- [0062] 웨트법은, 탄소 섬유를 에폭시 수지 조성물의 용액에 침지한 후, 인상, 오븐 등을 사용하여 용매를 증발시켜, 프리프레그를 얻는 방법이다.
- [0063] 핫 멜트법은, 가열에 의해 저점도화한 에폭시 수지 조성물을 직접 탄소 섬유에 함침시키는 방법, 또는 에폭시 수지 조성물을 이형지 등의 상에 코팅한 수지 필름을 제작해두고, 이어서 탄소 섬유의 양측 또는 편측으로부터 이 수지 필름을 겹치고, 가열 가압함으로써 에폭시 수지 조성물을 전사 함침시켜, 프리프레그를 얻는 방법이다. 이 핫 멜트법에서는, 프리프레그 중에 잔류하는 용매가 실질적으로 전무가 되기 때문에 바람직한 형태이다.
- [0064] 또한, 본 발명의 탄소 섬유 강화 복합 재료는, 이러한 방법에 의해 제조된 복수의 프리프레그를 적층한 후, 얻어진 적층체에 열 및 압력을 부여하면서 에폭시 수지 조성물을 가열 경화시키는 방법 등에 의해 제조할 수 있다.
- [0065] 열 및 압력을 부여하는 방법으로서, 프레스 성형법, 오토클레이브 성형법, 버깅 성형법, 랩핑 테이프법 및 내압 성형법 등이 사용된다. 특히 스포츠 용품의 성형에는, 랩핑 테이프법과 내압 성형법이 바람직하게 사용된다.
- [0066] 랩핑 테이프법은, 맨드릴 등의 코어 금속에 프리프레그를 권회하여, 탄소 섬유 강화 복합 재료체의 관상체를 성형하는 방법이며, 골프 샤프트나 낚시대 등의 막대 형상체를 제작할 때에 적합한 방법이다. 보다 구체적으로는, 맨드릴에 프리프레그를 권회하고, 프리프레그의 고정 및 압력 부여를 위해, 프리프레그의 외측에 열가소성 수지 필름을 포함하는 랩핑 테이프를 권회하고, 오븐 중에서 에폭시 수지 조성물을 가열 경화시킨 후, 코어 금속을 뽑아서 제거하여 관상체를 얻는 방법이다.
- [0067] 또한, 내압 성형법은, 열가소성 수지체의 튜브 등의 내압 부여체에 프리프레그를 권회한 프리폼을 금형 중에 세팅하고, 이어서 그의 내압 부여체에 고압의 기체를 도입하여 압력을 부여함과 동시에 금형을 가열시켜, 관상체를 성형하는 방법이다. 이 내압 성형법은, 골프 샤프트, 배트 및 테니스나 배드민턴 등의 라켓과 같은 복잡한 형상물을 성형할 때에 특히 바람직하게 사용된다.
- [0068] 본 발명의 탄소 섬유 강화 복합 재료는, 상술한 본 발명의 프리프레그를 소정의 형태로 적층하고, 가압·가열하여 에폭시 수지를 경화시키는 방법을 일례로 하여 제조할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 탄소 섬유 강화 복합 재료는 상기한 에폭시 수지 조성물을 사용하여, 프리프레그를 경유하지 않는 방법에 의해서도 제조할 수 있다.
- [0070] 이러한 방법으로서, 예를 들어, 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 직접 탄소 섬유에 함침시킨 후 가열 경화하는 방법, 즉 핸드·레이업법, 필라멘트·와인딩법, 풀트루전법, 레진·인젝션·몰딩법 및 레진·트랜스퍼·몰딩법 등이 사용된다. 이들 방법에서는, 에폭시 수지를 포함하는 1개 이상의 주요제와, 1개 이상의 경화제를 사용 직전에 혼합하여 에폭시 수지 조성물을 제조하는 방법이 바람직하게 채용된다.
- [0071] 본 발명의 탄소 섬유 강화 복합 재료는, 항공기 구조 부재, 풍차의 블레이드, 자동차 외관 및 IC 트레이나 노트북 컴퓨터의 하우징(housing) 등의 컴퓨터 용도, 나아가 골프 샤프트나 테니스 라켓 등 스포츠 용도에 바람직하게 사용된다.
- [0072] **실시예**
- [0073] 이하, 실시예에 의해 본 발명의 에폭시 수지 조성물과, 그것을 사용한 프리프레그 및 탄소 섬유 강화 복합 재료에 대하여 보다 구체적으로 설명한다. 실시예에서 사용한 탄소 섬유, 수지 원료 및 에폭시 수지 경화물, 프리프레그, 탄소 섬유 강화 복합 재료의 제작 방법, 에폭시 수지 경화물의 굽힘 탄성률, 고무 상태 탄성률의 평가 방법, 탄소 섬유 강화 복합 재료의 0° 인장 강도, 0° 압축 강도의 평가 방법을 이어서 나타낸다. 실시예의 프리프레그의 제작 환경과 평가는, 특별히 언급하지 않는 한 온도 25℃±2℃, 상대 습도 50%의 분위기에서 행한 것이다.
- [0074] <탄소 섬유>
- [0075] · "도레카(등록 상표)" T800G-24K-31E(필라멘트수 24,000개, 인장 강도 5.9GPa, 인장 탄성률 294GPa, 인장 신

도 2.0%의 탄소 함유, 도레이(주)제).

- [0076] <에폭시 수지 [A]>
- [0077] · 하기 방법에서 합성한 테트라글리시딜-4,4'-디아미노벤즈아닐리드
- [0078] 실온하에서 교반기, 온도계 및 냉각기를 구비한 2L의 4개구 플라스크에 4,4'-디아미노벤즈아닐리드 136.4g(0.60mol), 에피클로로히드린 666.1g(7.20mol) 및 물 27.2g(1.5mol)을 투입하여 질소 퍼지하면서 70℃에서 2시간 반응시켰다. 그 후 80℃로 승온하고, 24시간 더 반응시켰다. 반응 종료 후, 30℃로 냉각하고, 황산 수소테트라부틸암모늄 6.1g(0.02mol)을 첨가하고, 48% 수산화나트륨 수용액 300.0g(3.60mol)을 30±5℃의 온도를 유지하도록 조정하면서, 30분에 걸쳐서 적하하고, 동일 온도에서 2시간 반응시켰다. 반응액에 물 341g(18.9mol) 및 테트라히드로푸란 341g(4.73mol)을 가하고, 5분 교반하고, 분액(유층은 상층)하였다. 얻어진 유층에 물 341g(18.9mol)을 가하고, 다시 세정 및 분액(유층은 하층)하였다. 유층을 여과한 후, 감압 조건하에서 농축하고, 테트라히드로푸란 및 에피클로로히드린을 제거하였다. 얻어진 유기물에 톨루엔 150g(1.63mol)을 가하고, 다시 감압 조건하에서 농축하고, 톨루엔을 제거함으로써 목적으로 하는 테트라글리시딜-4,4'-디아미노벤즈아닐리드를 포함하는 갈색 점성 고체를 290g 얻었다.
- [0079] · 하기 방법에서 합성한 테트라글리시딜-3,4'-디아미노벤즈아닐리드
- [0080] 합성한 에폭시 수지의 전구체가 되는 화합물을 3,4'-디아미노벤즈아닐리드로 변경한 것 이외에는, 상기한 테트라글리시딜-4,4'-디아미노벤즈아닐리드와 마찬가지로의 반응 조건과 순서에 의해 글리시딜화 반응을 행하여, 목적물인 테트라글리시딜-3,4'-디아미노벤즈아닐리드를 얻었다.
- [0081] <에폭시 수지 [B]>
- [0082] · "jER(등록 상표)" 825(미쯔비시 가가꾸(주)제)
- [0083] · "에피클론(EPICLON)(등록 상표)" 830(비스페놀 F형 에폭시 수지, DIC(주)제)
- [0084] · "아랄다이트(등록 상표)" MY721(테트라글리시딜디아미노디페닐메탄, 헨츠만 · 어드밴스드 · 머티리얼즈사제)
- [0085] · "아랄다이트(등록 상표)" MY0600(트리글리시딜-m-아미노페놀, 헨츠만 · 어드밴스드 · 머티리얼즈사제)
- [0086] · "아랄다이트(등록 상표)" MY0510(트리글리시딜-p-아미노페놀, 헨츠만 · 어드밴스드 · 머티리얼즈사제)
- [0087] · 도레이 에폭시 PG-01(디글리시딜-p-페녹시아닐린, 도레이 · 파인케미컬(주)제)
- [0088] <경화제 [C]>
- [0089] · 4,4'-DABAN(4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 닛본 준료 야꾸힌(주)제)
- [0090] · 3,4'-DABAN(3,4'-디아미노벤즈아닐리드, 닛본 준료 야꾸힌(주)제)
- [0091] · 세이카큐어 S(4,4'-디아미노디페닐술폰, 와카야마 세이까 고교(주)제)
- [0092] · 3,3'-DAS(3,3'-디아미노디페닐술폰, 미쯔이 가가꾸 파인(주)제)
- [0093] <열가소성 수지 [D]>
- [0094] · "비란타지(등록 상표)" VW-10700RFP(폴리에테르술폰, 솔베이 · 어드밴스드 폴리머즈(주)제)
- [0095] <열가소성 수지 입자 [E]>
- [0096] · 하기의 제조 방법에서 얻어진 세미 IPN 나일론 입자 A
- [0097] 투명 폴리아미드(상품명 "그릴아미드(등록 상표)"-TR55, EMS 케미 · 재팬(주)제) 90질량부, 에폭시 수지(상품명 "jER(등록 상표)" 828(미쯔비시 가가꾸(주)제)) 7.5질량부 및 경화제 (상품명 "토마이드(등록 상표)" #296, 후지 가세이 고교(주)사제) 2.5질량부를 클로로포름 300질량부와 메탄올 100질량부의 혼합 용매 중에 첨가하여 균일 용액을 얻었다. 이어서, 얻어진 균일 용액을 도장용의 스프레이건을 사용하여 안개 상태로 하고, 교반하여 3000질량부의 n-헥산의 액면을 향해 분사하여 용질을 석출시켰다. 석출된 고체를 여과 분별하고, n-헥산으로 세정한 후에, 100℃의 온도에서 24시간의 진공 건조를 행하여, 평균 입경 13.0μm의 진구상의 세미 IPN 나일론 입자 A를 얻었다.
- [0098] (1) 에폭시 수지 조성물의 제조 방법

- [0099] 혼련 장치로 표 1 내지 5에 기재된 조성과 비율의 에폭시 수지 및 열가소성 수지를 160℃에서 2시간 혼련하고, 열가소성 수지가 용해된 것을 육안으로 확인한 후, 70℃로 식혀서 경화제를 배합하여 혼련하여, 에폭시 수지 조성물을 제조하였다.
- [0100] (2) 에폭시 수지 조성물의 경화물(에폭시 수지 경화물) 제작
- [0101] 상기 (1)의 방법에서 얻어진 에폭시 수지 조성물을 두께 2mm의 판상 캐비티를 구비한 형 내에 주입하고, 다음의 조건으로 오븐 중에서 가열 경화하여 수지 경화판을 얻었다.
- [0102] (1) 30℃부터 180℃까지를 속도 1.5℃/분으로 승온한다.
- [0103] (2) 180℃에서 2시간 유지한다.
- [0104] (3) 180℃부터 30℃까지 속도 2.5℃/분으로 강온한다.
- [0105] (3) 에폭시 수지 경화물의 굽힘 탄성률 측정
- [0106] 상기 (2)의 방법에서 얻은 두께 2mm의 수지 경화판으로부터 길이 60mm, 폭 10mm의 시험편을 잘라내고, 재료 만능 시험기(인스트론·재팬(주)제, "인스트론" (등록 상표) 5565형 P8564)를 사용하여, 시험 속도 2.5mm/분, 지점간 거리 32mm에서 3점 굽힘 시험을 행하고, JIS K7171-1994에 따라 굽힘 탄성률을 구하였다. 측정 온도는 25℃로 하였다.
- [0107] (4) 에폭시 수지 경화물의 고무 상태 탄성률 측정
- [0108] 상기 (2)의 방법에서 얻은 두께 2mm의 수지 경화판으로부터 길이 55mm, 폭 12.7mm의 시험편을 잘라내고, JIS K7244-7(2007)에 따라 동적 점탄성 측정 장치(티·에이·인스트루먼트사제, ARES-2KFRTN1-FCO-STD)를 사용하여, 비틀림 진동 주파수 1.0Hz, 발생 토크  $3.0 \times 10^{-4}$  내지  $2.0 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}$ , 승온 속도 5.0℃/분의 조건하에서 -40 내지 300℃의 온도 범위에서 동적 비틀림 측정(DMA 측정)을 행하고, -30 내지 290℃의 온도 범위에서의 저장 탄성률을 구한다. 얻어진 온도-저장 탄성률 곡선에서 저온측의 베이스 라인과, 저장 탄성률이 급격하게 변화되는 부분의 곡선의 구배가 최대가 되는 점에서 그은 접선의 교점의 온도를 유리 전이 온도로 하고, 유리 전이 온도를 50℃ 상회하는 온도에서의 저장 탄성률을 고무 상태 탄성률로 하였다.
- [0109] (5) 프리프레그의 제작
- [0110] 상기 (1)의 방법에서 얻어진 에폭시 수지 조성물을 나이프 코터를 사용하여 수지 단위 면적당 중량  $50 \text{ g/m}^2$ 로 이형지 상에 코팅하여, 수지 필름을 제작하였다. 이 수지 필름을 일방향으로 정렬시킨 탄소 섬유(단위 면적당 중량  $200 \text{ g/m}^2$ )의 양측에 중첩하여 히트 롤을 사용하고, 온도 100℃, 1기압으로 가열 가압하면서 에폭시 수지 조성물을 탄소 섬유에 함침시켜 프리프레그를 얻었다.
- [0111] (6) 탄소 섬유 강화 복합 재료의 0°의 정의
- [0112] JIS K7017(1999)에 기재되어 있는 바와 같이, 일방향 탄소 섬유 강화 복합 재료의 섬유 방향을 축 방향으로 하고, 축 방향을 0° 축으로 정의했을 때의 축 직교 방향을 90°로 정의한다.
- [0113] (7) 탄소 섬유 강화 복합 재료의 0°인장 강도 측정
- [0114] 일방향 프리프레그를 소정의 크기로 커트하고, 일방향으로 6매 적층한 후, 진공 백을 행하고, 오토클레이브를 사용하여, 온도 180℃, 압력  $6 \text{ kg/cm}^2$ , 2시간에 경화시켜, 일방향 강화재(탄소 섬유 강화 복합 재료)를 얻었다. 이 일방향 강화재를 ASTM D3039-00에 준거하여 탭을 접착한 후, 0° 방향을 시험편의 길이 방향으로 하고, 길이 254mm, 폭 12.7mm의 직사각형 시험편을 잘라내었다. 얻어진 0° 방향 인장 시험편을 23℃ 환경하에서 ASTM D3039-00에 준거하여, 재료 만능 시험기(인스트론·재팬(주)제, "인스트론" (등록 상표) 5565형 P8564)를 사용하여, 시험 속도 1.27mm/분으로 인장 시험을 실시하였다.
- [0115] (8) 탄소 섬유 강화 복합 재료의 0°압축 강도 측정
- [0116] 일방향 프리프레그를 소정의 크기로 커트하고, 일방향으로 6매 적층한 후, 진공 백을 행하고, 오토클레이브를 사용하여, 온도 180℃, 압력  $6 \text{ kg/cm}^2$ , 2시간에 경화시켜, 일방향 강화재(탄소 섬유 강화 복합 재료)를 얻었다. 이 일방향 강화재를 SACMA-SRM 1R-94에 준거하여 탭을 접착한 후, 0° 방향을 시험편의 길이 방향으로 하여, 길이 80.0mm, 폭 15.0mm의 직사각형 시험편을 잘라내었다. 얻어진 0° 방향 압축 시험편을 23℃ 환경하에서

SACMA-SRM 1R-94에 준거하여, 재료 만능 시험기(인스트론·재팬(주)제, "인스트론" (등록 상표) 5565형 P8564)를 사용하여, 시험 속도 1.0mm/분으로 압축 시험을 실시하였다.

- [0117] (실시에 1)
- [0118] 혼련 장치로 70질량부의 테트라글리시딜-4,4'-디아미노벤즈아닐리드와 30질량부의 jER825 및 3질량부의 "비란타지(등록 상표)" VW-10700RFP를 160℃에서 2시간 혼련하고, "비란타지(등록 상표)" VW-10700RFP가 용해된 것을 육안으로 확인한 후, 70℃로 식혀서 4,4'-DABAN을 34질량부 배합하여 혼련하여, 에폭시 수지 조성물을 얻었다. 표 1에 조성과 비율을 나타낸다(표 1 중, 숫자는 질량부를 나타냄.).
- [0119] 얻어진 에폭시 수지 조성물로부터, 상기한 (2) 에폭시 수지 조성물의 경화물 제작에 기재된 방법으로 에폭시 수지 경화물을 얻었다. 얻어진 에폭시 수지 경화물을 사용하여, 상기한 (3) 에폭시 수지 경화물의 굽힘 탄성률 측정, (4) 에폭시 수지 경화물의 고무 상태 탄성률 측정에 기재된 방법으로 굽힘 탄성률 및 고무 상태 탄성률을 측정하였다.
- [0120] 또한, 얻어진 에폭시 수지 조성물로부터, 상기한 (5) 프리프레그의 제작에 기재된 방법으로 프리프레그를 얻었다. 얻어진 프리프레그를 사용하여 상기한 (7) 탄소 섬유 강화 복합 재료의 0° 인장 강도 측정, (8) 탄소 섬유 강화 복합 재료의 0° 압축 강도 측정에 기재된 방법으로 0° 인장 강도, 0° 압축 강도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0121] (실시에 2 내지 6, 비교예 1 내지 8)
- [0122] 에폭시 수지와 경화제의 종류 및 배합량을 표 1, 4에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 에폭시 수지 경화물 및 프리프레그를 제작하고, 굽힘 탄성률, 고무 상태 탄성률, 0° 인장 강도, 0° 압축 강도를 측정하였다. 결과를 표 1, 4에 나타낸다. 실시예 1 내지 6에서는 성분 [A]로서, 테트라글리시딜-4,4'-디아미노벤즈아닐리드를 사용함으로써 낮은 고무 상태 탄성률과 높은 굽힘 탄성률을 나타내었다. 또한, 0° 인장 강도, 0° 압축 강도 모두 높은 값을 나타내었다. 테트라글리시딜-4,4'-디아미노벤즈아닐리드 대신에 MY721, MY0600, MY0510을 사용한 비교예 1 내지 8에서는, 실시예 1 내지 6 대비 굽힘 탄성률이 낮고, 0° 인장 강도, 0° 압축 강도 모두 낮은 값이었다.
- [0123] (비교예 9)
- [0124] 에폭시 수지와 경화제의 종류 및 배합량을 표 4에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 에폭시 수지 경화물을 제작하고, 굽힘 탄성률, 고무 상태 탄성률을 측정하였다. 상기 (4)의 방법으로 프리프레그를 제작했을 때, 에폭시 수지 조성물의 점도가 지나치게 높았기 때문에 탄소 섬유에 대한 에폭시 수지 조성물의 함침성이 나쁘고, 상기 (7), (8)의 방법으로 탄소 섬유 강화 복합 재료를 제작할 때, 프리프레그의 커트를 행할 수 없어, 탄소 섬유 강화 복합 재료가 얻어지지 않았다.
- [0125] (실시에 7 내지 10)
- [0126] 에폭시 수지와 경화제의 종류 및 배합량을 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 에폭시 수지 경화물 및 프리프레그를 제작하고, 굽힘 탄성률, 고무 상태 탄성률, 0° 인장 강도, 0° 압축 강도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 실시예 7 내지 10은 낮은 고무 상태 탄성률과 높은 굽힘 탄성률을 나타내었다. 테트라글리시딜-4,4'-디아미노벤즈아닐리드의 배합량이 70질량부로부터 40질량부로 감소함으로써, 실시예 1 내지 6 대비 약간의 굽힘 탄성률의 저하가 보였지만, 우수한 0° 인장 강도, 0° 압축 강도를 나타내었다.
- [0127] (실시에 11 내지 15, 비교예 10 내지 14)
- [0128] 에폭시 수지와 경화제의 종류 및 배합량을 표 2, 5에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 에폭시 수지 경화물 및 프리프레그를 제작하고, 굽힘 탄성률, 고무 상태 탄성률, 0° 인장 강도, 0° 압축 강도를 측정하였다. 결과를 표 2, 5에 나타낸다. 실시예 11 내지 15에서는 낮은 고무 상태 탄성률과 높은 굽힘 탄성률을 나타내고, 0° 인장 강도, 0° 압축 강도 모두 높은 값을 나타내었다. 테트라글리시딜-4,4'-디아미노벤즈아닐리드의 비율 증가에 따라, 굽힘 탄성률, 고무 상태 탄성률 모두 상승하는 경향을 나타내고, 0° 압축 강도가 향상되는 경향이 보였다. 테트라글리시딜-4,4'-디아미노벤즈아닐리드 대신에 MY721을 사용한 비교예 10 내지 14에서는, 실시예 11 내지 15 대비 굽힘 탄성률이 낮고, 0° 인장 강도, 0° 압축 강도 모두 낮은 값이었다.

- [0129] (실시예 16, 17)
- [0130] 에폭시 수지와 경화제의 종류 및 배합량을 표 2에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 에폭시 수지 경화물 및 프리프레그를 제작하고, 굽힘 탄성률, 고무 상태 탄성률, 0° 인장 강도, 0° 압축 강도를 측정하였다. 결과를 표 2에 나타낸다. 실시예 16, 17에서는 낮은 고무 상태 탄성률과 높은 굽힘 탄성률을 나타내고, 0° 인장 강도, 0° 압축 강도 모두 높은 값을 나타내었다. 테트라글리시딜-4,4'-디아미노벤즈아닐리드를 테트라글리시딜-3,4'-디아미노벤즈아닐리드로 변경함으로써, 실시예 1, 6 대비 고무 상태 탄성률이 크게 변화되지 않고 굽힘 탄성률이 향상되고, 0° 인장 강도, 0° 압축 강도가 향상되었다.
- [0131] (실시예 18 내지 24, 비교예 15 내지 17)
- [0132] 에폭시 수지와 경화제의 종류 및 배합량을 표 3, 5에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 에폭시 수지 경화물 및 프리프레그를 제작하고, 굽힘 탄성률, 고무 상태 탄성률, 0° 인장 강도, 0° 압축 강도를 측정하였다. 결과를 표 3, 5에 나타낸다. 실시예 18 내지 24에서는 낮은 고무 상태 탄성률과 높은 굽힘 탄성률을 나타내고, 0° 인장 강도, 0° 압축 강도 모두 높은 값을 나타내었다. 경화제를 4,4'-DABAN 으로부터 3,4'-DABAN으로 변경한 실시예 18, 19, 22에서는, 실시예 1, 16, 6 대비 고무 상태 탄성률이 크게 변화되지 않고 굽힘 탄성률이 향상되고, 0° 압축 강도가 향상되었다. 경화제를 4,4'-DABAN 으로부터 세이카큐어 S 로 변경한 실시예 20, 23에서는, 실시예 1, 6 대비 굽힘 탄성률이 저하되고, 0° 압축 강도가 저하되었다. 테트라글리시딜-4,4'-디아미노벤즈아닐리드 대신에 MY721을 사용한 비교예 15 내지 17에서는, 실시예 18, 20, 21 대비 굽힘 탄성률이 낮고, 0° 인장 강도, 0° 압축 강도 모두 낮은 값이었다.
- [0133] (실시예 25, 26)
- [0134] 에폭시 수지와 경화제의 종류 및 배합량을 표 3에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 에폭시 수지 경화물 및 프리프레그를 제작하고, 굽힘 탄성률, 고무 상태 탄성률, 0° 인장 강도, 0° 압축 강도를 측정하였다. 결과를 표 3에 나타낸다. 실시예 25, 26에서는 낮은 고무 상태 탄성률과 높은 굽힘 탄성률을 나타내고, 0° 인장 강도, 0° 압축 강도 모두 높은 값을 나타내었다. 실시예 25 내지 26에서, "비란타지(등록 상표)" VW-10700RFP의 배합량이 증가함으로써 0° 인장 강도가 향상되었다.
- [0135] (실시예 27)
- [0136] 탄소 섬유 강화 복합 재료의 내충격성을 향상시키는 목적으로 열가소성 수지 입자를 표 3에 나타낸 바와 같이 추가한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 에폭시 수지 경화물 및 프리프레그를 제작하고, 굽힘 탄성률, 고무 상태 탄성률, 0° 인장 강도, 0° 압축 강도를 측정하였다. 결과를 표 3에 나타낸다. 실시예 27은, 실시예 1과 동등한 굽힘 탄성률, 0° 인장 강도 및 0° 압축 강도를 나타내었다.

1 표

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
성분 [A]										
테트라클로리스틸-4,4'-디아미노벤즈아닐린드	70	70	70	70	70	70	40	40	40	40
테트라클로리스틸-3,4'-디아미노벤즈아닐린드										
성분 [B]										
비스페놀 A형 에폭시(EP825)	30							30		
비스페놀 F형 에폭시(에피클론830)		30								
테트라클로리스틸디아미노디페닐메탄(MY721)			30				30	30	30	
트리아클리스틸-m-아미노페놀(MY0600)				30						30
트리아클리스틸-p-아미노페놀(MY0510)					30					
디클로리스틸-p-페녹시아닐린(도레이 에폭시 PG-01)						30			30	30
성분 [C]										
4,4'-디아미노벤즈아닐린드(4,4'-DABAN)	34	34	39	38	40	34	41	37	37	37
3,4'-디아미노벤즈아닐린드(3,4'-DABAN)										
4,4'-디아미노디페닐술폰(제이카큐어 S)										
3,3'-디아미노디페닐술폰(3,3'-DAS)										
성분 [D]										
폴리에테르술폰(이온라지 VW-10700RPP)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
균질 편성물(GPa)	4.9	5.0	5.2	5.5	5.4	5.4	4.9	4.5	4.9	5.0
고무 상태 편성물(MPa)	15.5	15.3	22.8	21.8	22.5	10.3	22.0	15.8	9.8	9.5
수지 경화율 특성										
0° 인장 강도(MPa)	3095	3122	2971	3019	3005	3523	2948	3055	3433	3454
복합 재료 특성										
0° 압축 강도(MPa)	1880	1911	1970	2049	2021	2011	1890	1810	1898	1910

표 2

	실시예 1 1	실시예 1 2	실시예 1 3	실시예 1 4	실시예 1 5	실시예 1 6	실시예 1 7
에폭시 수지 조성물	성분 [A]						
	테트라클리스릴-4,4'-디아미노벤즈아닐린드	30	40	50	60	90	
	테트라클리스릴-3,4'-디아미노벤즈아닐린드						70
	성분 [B]						
	비스페놀 A형 에폭시 (BER825)	35	30	25	20	5	30
	비스페놀 F형 에폭시(에피클론830)						
	테트라클리스릴디아미노디페닐메탄(MY721)						
	트리클리스릴-m-아미노페놀(MY0600)	35	30	25	20	5	
	트리클리스릴-p-아미노페놀(MY0510)						
	디클리스릴-p-페녹시아닐린(도레이 에폭시 PG-01)						30
성분 [C]							
4,4'-디아미노벤즈아닐린드(4,4'-DABAN)	36	36	36	36	36	34	34
3,4'-디아미노벤즈아닐린드(3,4'-DABAN)							
4,4'-디아미노디페닐술포(세이카쿠어 S)							
3,3'-디아미노디페닐술포(3,3'-DAS)							
성분 [D]							
폴리에테르술포(비판타지 VW-10700RPP)	3	3	3	3	3	3	3
수지 경화물 특성							
균형 탄성률(GPa)	4.4	4.6	4.8	5.0	5.7	5.1	5.7
고무 상태 탄성률(MPa)	14.9	15.6	17.3	19.4	22.8	15.9	10.7
복합 재료 특성							
0° 인장 강도(MPa)	3090	3083	3078	3070	3054	3102	3541
0° 압축 강도(MPa)	1770	1810	1870	1906	2112	1934	2108

[0138]

표 3

예쪽시 수지 조성물	성분 [A]		실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17
	페트랄리시탈-4,4'-디아미노벤즈아닐리드	페트랄리시탈-3,4'-디아미노벤즈아닐리드	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
예쪽시 수지 조성물	성분 [B]											
	비스페놀 A형 에폭시 (에피플론 830)		30	30	30	30					30	30
	페트랄리시탈디아미노디페닐메탄(MY721)											
	트리클리시탈-m-아미노페놀(MY0600)											
	트리클리시탈-p-아미노페놀(MY0510)											
	디클리시탈-p-페녹시아닐린(도레이 에폭시 PG-01)						30					
	성분 [C]											
	4,4'-디아미노벤즈아닐리드(4,4'-DABAN)		34	34				34			34	34
	3,4'-디아미노벤즈아닐리드(3,4'-DABAN)											
	4,4'-디아미노디페닐술포(세이카큐어 S)				37							
3,3'-디아미노디페닐술포(3,3'-DAS)						37						
성분 [D]												
폴리에테르술포(에란라지 VW-1070ORPP)												
성분 [E]												
세미 IPN 나일론 일자 A												
성분 [F]												
균형 탄성률 (GPa)		5.0	5.2	4.7	4.8	5.5	5.2	5.3	4.9	4.8	4.8	
고무 상태 탄성률 (MPa)		15.6	16.2	15.7	16.0	10.8	10.1	10.7	15.7	15.3	15.4	
0° 인장 강도 (MPa)		3099	3110	3082	3089	3533	3475	3483	3075	3120	3097	
0° 압축 강도 (MPa)		1918	1952	1940	1899	2052	1970	1995	1890	1855	1878	

[0139]

표 4

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	
에폭시 수지 조성물  에폭시 수지 조성물  에폭시 수지 조성물	성분 [A] 페트라글리시딜-4,4'-디아미노벤즈아닐리드 페트라글리시딜-3,4'-디아미노벤즈아닐리드								100	
	성분 [B] 비스페놀 A형 에폭시 (BR825) 비스페놀 F형 에폭시 (에피클로830) 페트라글리시딜디아미노디페닐에탄(MY721) 트리글리시딜-m-아미노페놀(MY0600) 트리글리시딜-p-아미노페놀(MY0510) 디글리시딜-p-페녹시아닐린(도레이 에폭시 PG-01)	30	30							
	성분 [C] 4,4'-디아미노벤즈아닐리드(4,4'-DABAN) 3,4'-디아미노벤즈아닐리드(3,4'-DABAN) 4,4'-디아미노디페닐에탄(에이카큐어 S) 3,3'-디아미노디페닐에탄(3,3'-DAS)	41	41	45	47	41	39	44	44	35
	성분 [D] 폴리 에테르술폰(비탄타지 VW-10700RPP)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	수지 경화물 특성 중립 탄성률(GPa) 고무 상태 탄성률(MPa)	3.6	3.7	4.3	4.2	4.2	4.2	4.0	4.7	5.8
	0° 인장 강도(MPa) 0° 압축 강도(MPa)	16.1	15.8	23.1	23.4	10.3	15.2	15.6	24.5	23.8
	0° 인장 강도(MPa) 0° 압축 강도(MPa)	2970	2990	2920	2990	3240	2990	2980	2890	2890
	0° 인장 강도(MPa) 0° 압축 강도(MPa)	1826	1554	1718	1891	1702	1708	1636	1830	1830
	수지 경화물 특성 0° 인장 강도(MPa) 0° 압축 강도(MPa)	1826	1554	1718	1891	1702	1708	1636	1830	1830
	수지 경화물 특성 0° 인장 강도(MPa) 0° 압축 강도(MPa)	1826	1554	1718	1891	1702	1708	1636	1830	1830

표 5

	비교예 0	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
예폭시 수지 조성물	성분 [A]							
	케트라글리시딜-4,4'-디아미노벤즈아닐리드							
	케트라글리시딜-3,4'-디아미노벤즈아닐리드							
	성분 [B]							
	비스페놀 A형 에폭시 (BR825)	35	30	25	20	5	30	30
	비스페놀 F형 에폭시 (에피클론 830)							
	케트라글리시딜디아미노디페닐메탄(MY721)	30	40	50	60	90	70	70
	트리글리시딜-m-아미노페놀(MY0600)	35	30	25	20	5		
	트리글리시딜-p-아미노페놀(MY0510)							
	디글리시딜-p-페녹시아닐린(도레이 에폭시 PG-01)							
성분 [C]								
4,4'-디아미노벤즈아닐리드(4,4'-DABAND)	39	40	41	42	45			
3,4'-디아미노벤즈아닐리드(3,4'-DABAND)						41		
4,4'-디아미노디페닐메탄(에이카투어 S)							45	
3,3'-디아미노디페닐메탄(3,3'-DAS)								45
성분 [D]								
플리에페트르술포(에란타지 VW-1070ORFP)	3	3	3	3	3	3	3	3
중합 반응률(GPa)	3.8	3.8	3.9	4.0	4.1	3.8	3.3	3.6
고무 상태 반응률(MPa)	15.0	15.7	17.5	18.5	22.7	16.3	15.5	15.9
0° 인장 강도(MPa)	3012	3004	2985	2950	2920	2976	2955	2982
0° 압축 강도(MPa)	1592	1592	1611	1639	1664	1585	1459	1520

산업상 이용가능성

[0142] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 의해 얻어지는 탄소 함유 강화 복합 재료는 높은 인장 강도와 압축 강도를 갖기 때문에 특히 구조 재료에 적절하게 사용된다. 예를 들어, 항공 우주 용도에서는 주익(主翼), 미익(尾翼) 및 플로어 빔 등의 항공기 1차 구조재 용도, 플랩, 에일러론, 카울, 페어링 및 내장재 등의 2차 구조재 용도, 로켓 모터 케이스 및 인공 위성 구조재 용도 등에 적절하게 사용된다. 또한 일반 산업 용도에서는, 자동차, 선박 및 철도 차량 등의 이동체의 구조재, 드라이브 샤프트, 판 스프링, 풍차 블레이드, 압력 용기, 플라이 휠, 제지용 롤러, 지붕재, 케이블, 보강근 및 보수 보강 재료 등의 토목·건축 재료 용도 등에 적절하게 사용된다. 또한 스포츠 용도에서는, 골프 샤프트, 낚싯대, 테니스, 배드민턴 및 스쿼시 등의 라켓 용도, 하키 등의 스틱 용도 및 스키 폴 용도 등에 적절하게 사용된다.

[0141]