



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0113720
(43) 공개일자 2012년10월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 7/24 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01) B29C 70/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7013668
(22) 출원일자(국제) 2010년10월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년05월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/054208
(87) 국제공개번호 WO 2011/053621
국제공개일자 2011년05월05일
(30) 우선권주장
61/255,295 2009년10월27일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007
(72) 발명자
버치, 로버트 레이
미국 19341 펜실베이니아주 엑스톤 우디드 이글 코
트 102
모랄레즈, 지저스 지
미국 19808 델라웨어주 월밍톤 호간 드라이브
4834
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

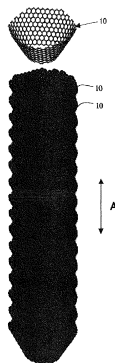
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 고온 마모 사용을 위한 조성물 및 용품

(57) 요약

본 명세서에는 특정 종류의 탄소 필라멘트에 의해 개선된, 열, 마모, 및 산화제에 노출된 환경에서 유용한 조성물 및 용품이 개시된다. 조성물 및 용품은 고온 중합체, 고온 충전제, 및 탄소 필라멘트의 혼합물을 포함하며, 여기서 상기 탄소 필라멘트의 혼합물은 다중벽 축방향 탄소 필라멘트를 포함한다.

대표도 - 도1



(중대 기술)

(72) 발명자

수브라모니, 웨카르

미국 19707 델라웨어주 호케신 스텔라 드라이브
425

틸포드, 수잔 에이치

미국 08638 뉴저지주 유잉 와일드 체리 레인 4

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 약 20 중량% 내지 약 55 중량%의 고온 중합체; 및 (b) 약 35 중량% 내지 약 55 중량%의 고온 충전제; 및 (c) 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 탄소 필라멘트의 혼합물을 포함하며, 여기서 상기 탄소 필라멘트의 혼합물은 다중벽 축방향 탄소 필라멘트(multiwall axial carbon filament)를 포함하고;

상기 조성물의 중량%의 합계는 100과 동일한 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 고온 충전제가 고온 충전제의 중량을 기준으로 50 내지 100 중량%의 그래파이트를 포함하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 탄소 필라멘트의 혼합물의 라만(Raman) D 밴드 대 G 밴드 높이 비율이 785 nm 여기(excitation)에서 0.9 미만인 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 비율이 0.45 미만인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 탄소 필라멘트의 혼합물이, 상기 탄소 필라멘트의 혼합물의 중량을 기준으로, 또는 상기 조성물의 중량을 기준으로, 100 ppm 미만의 철을 포함하는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 조성물의 중량을 기준으로 30 ppm 미만의 철을 포함하는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 고온 중합체가 폴리이미드 중합체, 폴리벤즈이미다졸, 폴리벤즈옥사졸, 비스말레이미드, 폴리아미드이미드, 폴리(에테르 에테르 케톤), 폴리(에테르 케톤), 폴리(에테르 케톤 케톤), 폴리(비스말레이미드), 페놀계, 플루오로중합체, 및 에폭시(특히 에폭시-페놀계) 중합체로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 고온 중합체가 폴리이미드를 포함하고, 여기서 상기 폴리이미드는

a) 방향족 테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드 성분 및

b)

(i) 60 몰% 초과 내지 약 85 몰%의 p-페닐렌 다이아민; 및

(ii) 15 몰% 내지 40 몰% 미만의 m-페닐렌 다이아민을 포함하는 다이아민 성분을 가지며;

여기서 a) 및 b)는 약 1:1의 비율로 존재하는 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 방향족 테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드 성분이 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드인 조성물.

청구항 10

제3항에 있어서, 길이가 2 미크론을 초과하고 20 미크론 미만인 탄소 필라멘트를 포함하는 조성물.

청구항 11

제3항에 있어서, 너비가 70 나노미터를 초과하고 400 나노미터 미만인 탄소 필라멘트를 포함하는 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 중공형 보어(hollow bore)를 갖는 탄소 필라멘트를 포함하며, 상기 보어의 직경은 보어를 갖는 상기 탄소 필라멘트의 직경의 0.4배 미만인 조성물.

청구항 13

제1항의 조성물로부터 제조되는 용품.

청구항 14

제13항에 있어서, 427℃(700 K)에서 3 시간 동안 300 주기/min에서의 변형된 ASTM G133-05(2005) 마모율 방법 B가 5000×10^{-7} cm³미만인 용품.

청구항 15

제13항에 있어서, 427℃(700 K)에서 3 시간 동안 300 주기/min에서의 변형된 ASTM G133-05(2005) 마모율 방법 B가 4000×10^{-7} cm³미만인 용품.

청구항 16

제13항에 있어서, 부상(bushing)인 용품.

청구항 17

제13항에 있어서, 저마모 응용에 사용하기에 적합한 용품.

명세서

기술분야

[0001] 본 개시는 주위 온도 및 고온에서 마모에 대해 내성을 가진 조성물 및 용품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 응력, 마모 및 궁극적인 대체를 겪게되는 응용(예를 들어, 베어링 및 회전 샤프트)에 다성분 조성물이 사용된다. 바람직하게는, 소정의 이러한 조성물은 항공기 및 자동차 엔진 분야에서, 또는 공기와 같은 산화성 대기 중에, 또는 양자 모두에서와 같이 주위 온도 및 고온 양자 모두에서 마모 하에 견고성 및 긴 수명의 조합을 유지한다.

[0003] 하기의 개시는 본 발명의 다양한 태양에 관련될 수 있으며, 하기와 같이 간략하게 요약될 수 있다:

[0004] 미국 특허 제5,312,866호(Tsutsumi et al)에는, 99.9 내지 50 중량%의 폴리이미드 재료 및 0.1 내지 50 중량%의 PEK(폴리에테르 케톤) 수지 및/또는 폴리에스테르 수지를 포함하며, 더욱 구체적으로는 420℃ 이하의 온도에서 이방성 용융상을 형성할 수 있는 폴리에스테르 수지, 및 상기 수지 및 다른 첨가제, 예를 들어 페놀계 수지, 플루오로수지, 그래파이트, 탄소 섬유, 방향족 폴리아미드 섬유, 포타슘 티타네이트 섬유 및 결정화 가속제(crystallization accelerator)를 포함하는 폴리이미드-기체의 성형 수지 조성물을 포함하고, 내열성, 내화학적, 기계적 견고성 및 가공성이 우수한 성형 수지 조성물이 개시되어 있다.

[0005] 발명의 명칭 "산화적으로 안정한 경성 방향족 폴리이미드 조성물 및 그의 제조 방법(Oxidatively stable rigid aromatic polyimide compositions and process for their preparation)"으로 1999년 3월 23일 등록된 미국 특허 제5,886,129호(DeColibus)에는, 소정의 폴리이미드 중합체, 및 이들 폴리이미드와 함께 사용될 수 있는 소정의 충전제가 기술되어 있다.

[0006] 항공기 및 자동차 엔진 분야에서, 또는 공기와 같은 산화성 대기 중에, 또는 양자 모두에서와 같이 주위 온도 및 고온 양자 모두에서 마모 하에 견고성 및 긴 수명의 조합을 지닌 조성물 및 용품에 대한 필요성이 계속 남아 있다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 특정 종류의 탄소 필라멘트에 의해 개선된, 열, 마모, 및 산화제에 노출된 환경에서 사용하기에 적합한 조성물 및 용품에 관한 것이다. 조성물 및 용품은 (a) 약 20 중량% 내지 약 55 중량%의 고온 중합체, 및 (b) 약 35 중량% 내지 약 55 중량%의 고온 충전제, 및 (c) 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 탄소 필라멘트의 혼합물을 포함하며; 여기서 상기 조성물의 중량%의 합계는 100과 동일하고, 상기 탄소 필라멘트의 혼합물은 다중벽 축방향 탄소 필라멘트(multiwall axial carbon filament)를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0008] <도 1>
공지 기술의 도 1은 최상단에 경사형 튜브로서의 육각형 그래핀 층, 및 아래에 약 16개의 이러한 튜브의 적층물을 나타내는 컴퓨터 그래픽이다.

<도 2>
공지 기술의 도 2는 8개의 경사형 튜브의 적층물의 부분 단면의 개략도이다.

<도 3>
공지 기술의 도 3은 도 2에서와 같은 적층물의 외측 표면 상의 탄소 필름의 3개 영역의 개략도이다.

<도 4>
공지 기술의 도 4는 동심형 다중벽 탄소 나노튜브의 단면의 개략도를 나타낸다.

<도 5>
공지 기술의 도 5는 나선형-랩핑된 다중벽 탄소 나노튜브의 단면의 개략도를 나타낸다.

<도 6>
공지 기술의 도 6은 탄소 필라멘트 유형을 제조하는 촉매 단계의 개략도면이다.

<도 7>
도 7은 탄소 필라멘트 CF-A의 투과 전자 현미경 영상이다.

<도 8>
도 8은 탄소 필라멘트 CF-A의 더 높은 배율의 투과 전자 현미경 영상이다.

<도 9>
도 9는 탄소 필라멘트 CF-A의 더욱 더 높은 배율의 투과 전자 현미경 영상이다.

<도 10>
도 10은 탄소 필라멘트 및 철 입자를 나타내는 혼합물 CF-CN의 투과 전자 현미경 영상이다.

<도 11>
도 11은 탄소 필라멘트를 나타내는 혼합물 CF-CN의 더 낮은 배율의 투과 전자 현미경 영상이다.

<도 12>
도 12는 필라멘트의 구조를 나타내는 혼합물 CF-CN의 더 높은 배율의 투과 전자 현미경 영상이다.

<도 13>

도 13은 혼합물 CF-CP의 투과 전자 현미경 영상이다.

<도 14>

도 14는 CF-CP의 하나의 필라멘트의 일부의 더 높은 배율의 투과 전자 현미경 영상이다.

<도 15>

도 15는 CF-CP의 다른 필라멘트의 일부의 중간 배율의 투과 전자 현미경 사진이다.

<도 16 a 내지 d>

도 16 a 내지 d는 라만 스펙트럼을 예시한다.

<도 17>

도 17은 진동성/발진성 시험 방법(vibratory/oscillatory test method)을 사용하여 마모를 측정하기 위한 장치의 일부의 개략도이다.

[발명을 실시하기 위한 구체적인 내용]

본 발명은 열, 온도 변화, 마모(예를 들어 질량의 마찰 손실), 산화제, 다른 응력, 또는 그의 조합에 노출되는 환경에서 사용하기에 적합한 조성물 및 용품에 관한 것이다. 본 명세서에서는 특정 종류의 탄소 필라멘트를 첨가함으로써 이러한 조성물 및 용품을 개선한다. 조성물 및 용품은 또한 중합체(들) 및 충전제(들)를 포함한다. 용품은 베어링 또는 부싱(bushing)을 포함할 수 있으며, 이는 가열 및 냉각된 환경에서 사용될 수 있다. 이러한 용도의 예는, 왕복성 또는 발진성 또는 진동성 마모를 받거나, 공기 또는 산소와 같은 산화성 환경에 노출되거나, 인장 응력 또는 전단 응력, 또는 이들의 조합을 받는 차량 또는 항공기 엔진 룸 또는 유정을 포함한다.

이러한 환경에서 조성물 또는 용품의 노후화는 화학적 또는 물리적 변화를 통해 진행할 수 있다. 고장은 점진적이며 고가의 예방적 유지보수 또는 대체를 필요로 하거나(예를 들어, 용품의 분해된 조성물 또는 조성물의 부식에 의한 고장 또는 고장 위험), 돌발적일 수 있다(예를 들어, 급격하고 복구 불가능할 수 있는 기능 손실을 유발하는, 분해되거나 부식된 용품의 견고성의 손실에 의한). 본 명세서에는, 약 20 중량% 내지 약 55 중량%의 고온 중합체, 및 약 35 중량% 내지 약 55 중량%의 고온 충전제, 및 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 탄소 필라멘트의 혼합물을 포함하며; 여기서 상기 조성물의 중량%의 합계는 100과 동일하고, 상기 탄소 필라멘트는 다중벽 축방향 탄소 필라멘트를 포함하는 조성물이 개시된다.

본 명세서의 조성물 내의 탄소 필라멘트는 신장된 탄소 구조로서, 이는 그의 직경에 비해 상대적으로 길며, 따라서 필라멘트는 약 10, 또는 100, 또는 10,000, 또는 심지어 약 1,000,000을 초과하나, 1,000,000,000 미만인 종횡비(길이/직경)를 가질 수 있다. 소정 실시 형태에서, 필라멘트는 튜브의 형상일 수 있으며, 따라서 필라멘트의 내부에 환상 개구와 같은 보어(bore)의 크기를 기술하는 내경 또한 가질 수 있으므로, 종횡비에서 지칭하는 직경은 필라멘트의 외경이다. 보어에는 탄소가 없을 수 있고/있거나 비어 있거나 배출가능하거나, 보어가 그 안에 탄소 가교를 포함할 수 있다. 그러나 다른 실시 형태에서는, 필라멘트가 임의의 유의적인 정도로 보어 또는 내부 환상 개구를 갖지 않는다.

대부분의 탄소 필라멘트의 형상은 상대적으로 규칙적이고 직경이 거의 일정하지만, 그럼에도 불구하고 필라멘트에 대해 언급된 직경 값은, 내경이든 외경이든, 필라멘트의 선택된 길이에 대해 결정된 평균 직경 값이다. 본 명세서에 사용되는 탄소 필라멘트의 외경은 약 1 nm, 또는 5 nm, 10 nm, 100 nm를 초과하나, 약 500 nm 미만일 수 있다.

보어를 갖는 이들 탄소 필라멘트에 있어서, 본 명세서에 사용되는 필라멘트의 내경은 약 1 nm, 또는 5 nm, 10 nm를 초과하거나, 약 50 nm를 초과하나, 약 300 nm 미만일 수 있다. 중공형 보어 대 중공형 보어를 갖는 필라멘트의 직경의 비율은 0.5 미만, 바람직하게는 0.4, 0.3, 0.2, 또는 0.1 미만일 수 있다.

탄소 필라멘트의 단면은 원통형, 또는 본질적으로 원통형인 형상, 또는 다면체인 형상을 형성할 수 있다. 더 작은 크기 범위, 예를 들어 약 1 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 10 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 5 nm의 외경을 갖는 필라멘트는 거의 정확히 원통형인 형상을 가지므로 거의 정확히 원형인 단면을 갖는다.

본 명세서에 사용하기에 적합한 탄소 필라멘트는 탄소 표적의 레이저 용발 또는 증착과 같은 다양한 공지 공정에 의해 제조될 수 있다. 전이 금속 촉매의 존재하에, 유기 화합물, 구체적으로는 벤젠, 톨루엔, 또는 자일렌과 같은 탄화수소 가스의 열분해에 의해 증기 성장 필라멘트를 제조할 수 있다. 여러 가지의 상이한 기하형태

및 서로에 대한 배향을 가질 수 있는 하나 이상의 그래핀 층의 축매 원소 주변에 형성됨으로써 필라멘트가 얻어진다. 적합한 축매는 니켈 및 철을 포함한다. 하나를 초과하는 그래핀 층이 존재하는 경우, 이들은 흔히 규칙적으로 반복되는 패턴으로 배열된다.

본 명세서에 사용되는 탄소 필라멘트에서 그래파이트 탄소 원자는 응집체, 결정, 층, 동심형 층, 스크롤드(scrolled) 층, 나무 모양 구조, 또는 중공형 구조 중 하나 또는 조합을 포함하는 여러 가지 배열을 가질 수 있다.

그래핀 시트는 층에 대해 소정의 각으로 놓일 수 있으므로, 각을 이루는 것으로 지칭되는 배향에서 필라멘트의 층으로부터 퍼져 나간다(flare out). 이 배열에서 그래핀 시트는 적층된 컵 또는 뒤집어진 전등갓을 형성하는 것으로 나타나며, 이를 도 1 내지 3에 나타낸다.

축방향 배열로 알려진 것에서, 그래핀 시트는, 필라멘트의 층에 평행하게, 또는 본질적으로 평행하게 놓일 수 있으며, 단면으로 볼때에는 원형 또는 본질적으로 원형인 것으로 나타날 것이다. 이 유형의 배열을 도 4 및 5에 나타낸다.

본 명세서에 사용하기에 적합한 탄소 필라멘트는 간혹 탄소 원섬유(carbon fibril), 극세 탄소 섬유(fine carbon fiber) 또는 탄소 나노섬유라고 지칭되는 구조를 포함하며, 이들 중 어느 것이든 사실상 개별적인 필라멘트의 다발일 수 있다. 이들 탄소 구조의 외경은 전형적으로 약 50 nm 내지 약 300 nm의 범위, 또는 약 100 nm 내지 약 250 nm의 범위일 수 있다. 본 명세서에 사용하기에 적합한 탄소 필라멘트는 또한 간혹 탄소 나노튜브라고 지칭되는 구조를 포함하며, 이는 단일벽 나노튜브, 또는 다중벽 나노튜브, 또는 다중벽 축방향 탄소 필라멘트일 수 있다. 단일벽 탄소 필라멘트의 외경은 전형적으로 약 1 nm 내지 약 5 nm의 범위이고; 다중벽 축방향 탄소 필라멘트의 외경은 벽의 개수에 따라 전형적으로 약 2 nm 내지 약 300 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 200 nm의 범위일 수 있다.

상이한 종류의 탄소 필라멘트의 혼합물 또한 본 명세서에 사용하기에 적합하며, 여기서 혼합물의 다양한 성분들은 직경, 중형비, 형상, 그래핀 시트의 적층 정도(extent of layering), 그래핀 시트의 배열, "롤드-업(rolled-up)" 그래핀 시트로부터 형성된 튜브 상의 폐쇄 단부의 존재 또는 부재, 및 결합 및 오염 물질의 존재 또는 부재에 있어서 상이할 수 있다. 전형적인 결합은 그래핀 엷지이며, 이는 시트로부터 형성된 구조로부터 돌출된 그래핀 시트 내의 육각형 고리의 엷지이다. 이는 고리가 그 엷지를 따라 인접한 고리에 결합하지 않고; 그래핀 시트 내에 바람직한 육각형 고리가 아니라 오각형 또는 칠각형 탄소 고리가 존재하기 때문에 발생한다. 결합 부위는 바람직하지 않으며, 이는 그 위치에서 필라멘트가 열 산화에 더 민감하기 때문이다. 전형적인 오염 물질은 제조 작업으로부터의 축매 잔류물(예를 들어 철 입자), 제조 작업으로부터 얻어진 이질적이고 원치 않는 산물(예를 들어 무정형 탄소), 또는 다른 오염 물질(예를 들어 "용해된" 철)이다.

바람직한 실시 형태에서, 본 명세서에 사용되는 탄소 필라멘트는 미량(약 150 미만, 약 30, 5, 1, 0.5 미만, 또는 약 0.1 미만의 중량 백만분율(parts per million by weight, ppm))에 불과한 다른 원소, 예를 들어 붕소, 규소, 철 또는 수소를 가질 것이다. 바람직하게는, 본 명세서에 사용되는 필라멘트, 및 이를 포함하는 조성물은, 0.5 중량% 미만의 반응성 불순물, 예를 들어 황화 제2철, 황화 바륨, 황화 칼슘, 황화 구리, 산화 바륨, 산화 칼슘, 또는 산화 구리, 또는 원소 철, 바륨, 구리 또는 칼슘, 또는 원소 바륨, 구리, 칼슘의 화합물을 가질 것이다.

철의 경우에는, 탄소 섬유 내에 존재하는 약 200 ppm 미만의 원소를 갖는 것이 바람직하다. 약 100, 30, 5, 1, 0.5 미만, 또는 약 0.1 미만의 중량 백만분율을 갖는 것이 더욱 바람직하다. 바람직한 값의 동일한 범위 및 한계가 필라멘트를 포함하는 조성물에 대해서도 유효하다. 공급원에 무관하게- 우발적이든 또는 특별히 축매적이든; 필라멘트로부터이든 또는 조성물 내의 다른 성분으로부터이든, 철은 조성물 및 그의 용품의 고온 특성에 특히 해로운 것으로 나타난다.

본 명세서에서 조성물 내에 사용하기에 적합한 다양한 탄소 필라멘트는 하기의 것들을 포함한다:

섬유를 따라 그의 내부에 중공형 공간을 포함하고, 다층 구조, 2 내지 500 nm의 외측 직경, 및 10 내지 15,000의 중형비를 가진, 모든 목적에 있어서 그의 전체 내용이 본 명세서의 일부로서 참고로 포함된 미국 특허 제 6,730,398호에 추가로 기술된, 증기 성장 극세 탄소 섬유;

복수의 층으로 배열된 그래파이트 시트를 포함함으로써 장축 및 직경을 갖고 실질적으로 장축의 길이를 따라 이어진 7개 이상의 외부면을 갖는 신장된 구조를 형성하며, 여기서 직경은 5 nm 내지 1000 nm이고 외부면은 실질적으로 동일한 크기이며, 결정은 고리, 원추, 이중 첨단 피라미드(double tipped pyramid), 나노막대 및 휘스커

(whisker)의 형태일 수 있는, 모든 목적에 있어서 그의 전체 내용이 본 명세서의 일부로서 참고로 포함된 미국 특허 제6,740,403호에 추가로 기술된, 단리된 그래파이트 다면체 결정;

섬유의 각각의 섬유 필라멘트의 본체가 약 1 내지 약 500 nm의 외측 직경 및 약 10 내지 약 15,000의 종횡비를 가지며, 그의 중심축을 따라 연장된 중공형 공간 및 복수의 탄소 층으로 구성된 다층 피복 구조를 포함하고, 층이 동심형 고리를 형성하며, 여기서 섬유 필라멘트는 외측으로 돌출된 탄소 층으로 형성되거나 국소적으로 증가된 개수의 탄소 층으로 형성된 결절 부분(nodular portion)을 갖는 극세 탄소 섬유; 및 섬유 필라멘트가 반복적으로 확장된 돌출 부분을 가지며 필라멘트 직경이 필라멘트의 길이를 따라 변동되고, 외측으로 확장된 부분에서 측정된 섬유의 섬유 필라멘트의 직경(d") 대 외측으로 확장된 부분이 존재하지 않는 위치에서 측정된 섬유의 섬유 필라멘트의 직경(d)의 비율; 즉, d"/d가 약 1.05 내지 약 3인, 유사한 극세 탄소 섬유(이들 양자 모두는 모든 목적에 있어서 그의 전체 내용이 본 명세서의 일부로서 참고로 포함된 미국 특허 제6,844,061호에 추가로 기술됨);

극세 탄소 섬유를 포함하고, 섬유의 각각의 섬유 필라멘트가 1 내지 500 nm의 외측 직경 및 10 내지 15,000의 종횡비를 가지며, 그의 중심축을 따라 연장된 중공형 공간 및 복수의 탄소 층으로 구성된 다층 피복 구조를 포함하는, 모든 목적에 있어서 그의 전체 내용이 본 명세서의 일부로서 참고로 포함된 미국 특허 제6,974,627호에 추가로 기술된, 증기-성장 공정을 통해 제조된 극세 탄소 섬유 혼합물;

모든 목적에 있어서 그의 전체 내용이 본 명세서의 일부로서 참고로 포함된 미국 특허 제7,569,161호에 추가로 기술된 VGCF(등록상표)(쇼와 덴코 K.K.(Showa Denko K.K.)의 제품, 평균 섬유 직경: 150 nm, 평균 섬유 길이: 9 μ m, 종횡비:60, BET 비표면적:13 m²/g, d002=0.339 nm, Id/Ig=0.2); 및 VGCF(등록상표)-S(평균 섬유 직경:100 nm, 평균 섬유 길이:13 μ m, 종횡비:130, BET 비표면적:20 m²/g, d002=0.340 nm, Id/Ig=0.14);

2개 이상의 인접한 동심형 그래핀 튜브를 갖거나 스크롤드, 또는 폴드-업, 유형 구조를 가지며, 여기서 탄소 필라멘트는 하나 이상의 그래파이트 층을 포함하고, 여기서 그래파이트 층은 하나가 다른 것의 상단에 배열된 2개 이상의 그래핀 층으로 구성되며, 그래파이트 층은 폴드-업 구조를 형성하고, 여기서 탄소 필라멘트는 단면에 그래파이트 층의 나선형 배열을 나타내고, 탄소 필라멘트는 3 내지 100 nm의 평균 직경을 나타내는, 모든 목적에 있어서 그의 전체 내용이 본 명세서의 일부로서 참고로 포함된 미국 특허 공개 제2009/0124705호에 추가로 기술된, 다중벽 축방향 탄소 필라멘트; 및

단일 다중벽 축방향 탄소 나노튜브 내부에 공존하며, 여기서 스크롤드 구조에서는 층이 축 A의 길이에 본질적으로 평행하게 배열되고, 축과 전형적으로 0 도, 또는 20 도, 10 도, 또는 5 도 미만 중 적어도 하나 미만인 각을 이루거나; A 축에 평행인 튜브 또는 스크롤의 길이 치수가 A 축에 수직인 외경보다 5, 10, 20, 40, 80, 160, 또는 300배 중 적어도 하나 만큼 긴, 문헌[S. Iijima, Nature, 354 (1991) 56-58]; 및 문헌["Scrolls and nested tubes in multiwall carbon nanotubes", J. Gerard Lavina, Shekhar Subramoney, Rodney S. Ruoff, Savas Berber, and David Tománek, Carbon 40 (2002) 1123-1130]에 추가로 기술된, 스크롤 및 네스티드(nested) 튜브.

본 명세서의 조성물에 사용하기에 적합한 다른 다양한 탄소 필라멘트는 하기와 같이 추가로 기술되는 다양한 도면에 나타난 것들을 포함한다:

도 1: 단일 전등갓 그래핀 구조(10)(절두형 원추형 튜브 그래핀 층), 및 다수의 이러한 층의 방향 A를 따른 적층물의 컴퓨터 그래픽이다. 전등갓 그래핀 구조(10)는 또한 바닥이 없는 컵이라고도 지칭될 수 있다. 도 1에서 축방향 A에 대한 평행으로부터 어긋난 전등갓 그래핀 구조(10)의 표면의 각은 탄소 필라멘트 내의 그래핀 층의 배향의 태양을 예시하며; 단일 전등갓 그래핀 구조(10) 사이의 거리는 명확성을 위해 과장되어 있다.

도 2: 8개의 전등갓 그래핀 구조의 적층물을 외측 표면(30) 및 내측 표면(32)과 함께 부분 단면으로 나타내는 도 1의 개략도. 각각의 전등갓 그래핀 구조는 도 1의 축방향 A의 대향 단부에 넓은 단부(20) 및 좁은 단부(22)를 갖는다. 전등갓 그래핀 구조의 단면 부분은 도 1의 축방향 벡터 A에 대한 평행으로부터 약 45 도 어긋난 각을 예시한다. 구조는 내측 표면(32)에 의해 형성된 중공형 코어(14)를 갖는다.

도 3: 적층된 전등갓 그래핀 구조의 외측 표면(30) 및 무정형 탄소와 같은 침착된 탄소질 재료(12)의 외측 부분을 갖는 필라멘트(31)의 일부.

도 4: 3개의 동심형 그래핀 벽(내측 벽(11), 중간 벽(12), 및 외측 벽(13))을 가진 다중벽 축방향 탄소 필라멘트의 일부. 다중벽 축방향 탄소 필라멘트는 튜브의 길이를 따라 본질적으로 평행하게 배향된 2개 이상의 인접

한 동심형 그래핀 튜브를 갖는다.

도 5: 2개를 초과하고 5개 미만인 층을 갖는 것으로 기술된, 단일 나선화 그래핀 시트(15)로 형성된 다중벽 축방향 탄소 필라멘트의 길이방향 단면.

도 6: 도 6a에서 기재(60) 상의 철 촉매(61); 도 6b에서 철 입자(62)와 기재(60) 사이의 그래핀 성장이 말단 철 촉매를 가진 다중벽 축방향 탄소 필라멘트(63)를 생성시킬 수 있음; 또는 도 6c에서 그 자신의 말단 철 촉매(64)를 가진 단일벽 바닥-캡핑된 탄소 필라멘트(65)가 기재(60)로부터 성장할 수 있음; 또는 도 6d에서 축방향 다중벽 및 수직(90 도) 단일벽 그래핀(68), 및 그 자신의 말단 철 촉매(66)를 가진 다중벽 탄소 필라멘트(67) (도 6d의 구조는 통상적으로 "대나무 모양" 다중벽 탄소 필라멘트라고 불림)를 개략적으로 나타낸다.

도 7, 8, 및 9는 쇼와 덴코 K.K.(일본 도쿄 소재)로부터 입수한 혼합물 CF-A, 다중벽 축방향 탄소 필라멘트의 현미경 사진이다. 추가의 특징부는 실시예 섹션에 기술되어 있다.

도 10, 11, 및 12는 나노스트럭처드 앤드 아모포스 머티리얼즈 인코포레이티드(NanoAmor: Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.) (텍사스주 휴스턴 소재)로부터 입수한 CF-CN의 혼합물의 현미경 사진이다. 도 10의 화살표는 철을 포함하는 입자(영상화 에너지 분산 분광법(imagewise energy dispersive spectroscopy)에 의해 확인되는 바와 같음)를 표시한다. 도 11은 존재하는 섬유가 다양한 직경 및 길이임을 나타낸다. 도 12는 그래파이트 또는 그래핀이 없는 상대적으로 큰 내부 보어를 가진 섬유의 일부를 나타낸다. 보어 직경은 필라멘트 직경의 대략 20%인 것으로 추산된다. 추가의 특징부는 실시예 섹션에 기술되어 있다.

도 13, 14, 및 15는 파이로그래프 프로덕츠 인코포레이티드(Pyrograf Products Inc)(오하이오주 세다빌 소재)로부터 입수한 혼합물 CF-CP의 현미경 사진이다. 제조자에 의해 결정된 샘플의 철 함량은 약 168 ppm이었다. 하기의 등온 노화 시험(isothermal aging test)은 샘플에 대해 2.082 %의 중량 손실을 나타냈다. 필라멘트는 주로(> 50 %) 직경이 100 내지 200(~150) nm이고, 길이가 30 내지 100 마이크론이며, 표면적이 15 내지 25 (m²/g)인 그래파이트화 탄소 나노섬유였다. 대부분의 필라멘트는, 흔히 다층 축방향 탄소 필라멘트 외측 피복 내부에 뚜렷한 적층된 전등갓 모폴로지를 가지고 있었다.

도 16은 4개의 필라멘트 샘플의 4개의 라만 스펙트럼을 나타낸다. 필라멘트 샘플을 785 nm 광으로 여기시킴으로써 스펙트럼을 얻고, 유도된 라만 반응을 기록한다. X 축은 방출의 cm⁻¹ 단위의 라만 이동으로서 표시되고, 종축은 임의의 에너지 단위로 표시된 강도이다. 단일 분석에 있어서, 주목할만한 주 라만 밴드는 약 1575 cm⁻¹(G 밴드), 및 약 1310 cm⁻¹(D 밴드)에서 얻어졌다. 나타난 스펙트럼에서, G 밴드 피크 높이의 에너지 단위는 1의 임의의 에너지 단위 값에 대해 표준화되므로; 785 nm 여기에서 라만 D 밴드 대 G 밴드 높이 비율의 비율은 D 밴드의 강도이다.

도 16a는 실시예 섹션에 기술된 바와 같이 구매가능한 샘플 CF-CA의 스펙트럼을 나타낸다. 785 nm 여기에서 라만 D 밴드 대 G 밴드 높이 비율은 0.34였다. 도 16b는 실시예 섹션에 기술된 바와 같이 구매가능한 샘플 CF-CB의 스펙트럼을 나타낸다. 785 nm 여기에서 라만 D 밴드 대 G 밴드 높이 비율은 0.33이었다. 도 16c는 실시예 섹션에 기술된 바와 같이 구매가능한 샘플 CF-CN의 스펙트럼을 나타낸다. 785 nm 여기에서 라만 D 밴드 대 G 밴드 높이 비율은 1.05였다. 도 16d는 실시예 섹션에 기술된 바와 같이 구매가능한 샘플 CF-CP의 스펙트럼을 나타낸다. 785 nm 여기에서 라만 D 밴드 대 G 밴드 높이 비율은 0.55였다.

바람직한 필라멘트 샘플은, 양자 모두 785 nm 여기에서, 피크 높이에 의해 측정된 라만 D 밴드 대 피크 높이에 의해 측정된 G 밴드 비율("785 nm 여기에서 라만 D 밴드 대 G 밴드 높이 비율")의 낮은 비율을 갖는다. 더욱 명확하게는, 바람직한 필라멘트는 785 nm 여기에서 낮은 라만 D 밴드 대 G 밴드 높이 비율, 예를 들어 1.5 미만, 또는 0.9 미만; 더욱 바람직하게는 0.45 미만, 더욱더 바람직하게는 0.35 미만을 갖는다.

일부 탄소 필라멘트는, 쇼와 덴코, KK(일본 도쿄 소재)로부터의 VGCF(등록상표), VGCF(등록상표)-H, VGCF(등록상표)-S, 및 VGCF(등록상표)-X 증기 성장 탄소 필라멘트 및 파이로그래프 프로덕츠 인코포레이티드(미국 오하이오주 세다빌 소재)로부터의 파이로그래프(등록상표) III 탄소 나노섬유와 같이 구매가능하다.

본 발명의 혼합물 내의 바람직한 탄소 필라멘트의 직경은 적어도 70 나노미터이며 400 나노미터 이하이다. 사용되는 다중벽 축방향 탄소 필라멘트는 직경이 큰 다중벽 나노튜브(50 초과 내지 1000 nm 미만의 평균 외측 직경), 및 직경이 작은 다중벽 나노튜브(2 초과 내지 50 nm 미만의 평균 외측 직경)를 포함할 수 있다. 본 발명의 다양한 태양에서, 탄소 나노섬유가 바람직하며; 다중벽 축방향 탄소 필라멘트가 더욱 바람직하다. 본 명세서에 개시된 조성물 및 용품에는, 다중벽의 각을 이루는 탄소 필라멘트를 포함하며, 여기서 다중벽의 각을 이루

는 탄소 나노튜브 대 상기 다중벽 축방향 탄소 필라멘트의 비율이 0.2 미만인 탄소 필라멘트가 바람직하다.

대상 환경에서 조성물 및 용품에는 소정의 중합체(들), 예를 들어 고온 중합체가 바람직하다. 고온 중합체는 폴리이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리벤즈옥사졸, 폴리아미드이미드, 폴리(에테르 에테르 케톤)(PEEK), 폴리(에테르 케톤)(PEK), 폴리(에테르 케톤 케톤)(PEKK), 폴리비스말레이미드, 페놀계, 플루오로중합체, 에폭시(특히 에폭시-페놀계), 또는 그의 조합 또는 공중합체를 포함한다. 각각의 고온 중합체는 총 고온 중합체의 임의의 분율; 예를 들어 0.5 중량% 미만 내지 95 중량% 초과와 고온 중합체 또는 임의의 중간값을 포함할 수 있다.

다른 배열도 가능하지만, 전형적으로 중합체는 연속상 또는 매트릭스 또는 충전제-주변상(filler-surrounding phase)의 적어도 일부를 형성하고, 충전제는 불연속상의 적어도 일부를 형성한다.

대상 환경에 있어서 본 명세서에 개시된 조성물 및 용품에는 소정의 충전제(들), 예를 들어 고온 충전제가 적합하다. 고온 충전제는, 그래파이트, 탄소 섬유 또는 탄소 나노섬유 또는 탄소 필라멘트(본 명세서에 기술된 바와 같은 탄소 필라멘트를 포함하거나 그 밖의 것들)일 수 있는 탄소질 충전제, 탄소가 아닌 섬유 또는 나노섬유 또는 필라멘트; 유리 섬유; 중합체 섬유를 단독으로 또는 조합으로 포함한다. 충전제는 또한 이산화 티타늄 또는 이황화 몰리브덴과 같은 무기 재료를 포함할 수 있다.

조성물에 사용되는 중합체의 양은 조성물의 총 중량의 약 20 중량% 내지 약 55 중량%일 수 있다. 조성물에 사용되는 충전제의 양은 조성물의 총 중량의 적어도 약 35 중량% 내지 약 55 중량%일 수 있다. 조성물에 사용되는 탄소 필라멘트의 양은 탄소 필라멘트의 혼합물의 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%일 수 있다. 구체적으로, 예를 들어 조성물 총 중량의 6% 미만, 4% 미만, 또는 심지어 2 중량% 미만인 적은 양의 탄소 필라멘트를 조성물 및 용품에 사용할 수 있다. 또한 조성물은, 적어도 70 나노미터이고 400 나노미터 이하, 더욱 바람직하게는 적어도 70 nm 내지 200 nm인 직경을 갖는 탄소 필라멘트를 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 구체적인 충전제는 그래파이트이다. 그래파이트는 전형적으로 조성물, 특히 폴리이미드 조성물에 첨가되어, 견고성, 비용, 마모 또는 마찰 특성, 또는 열팽창 계수 중 하나 이상을 개선한다. 따라서, 이러한 목적을 위해 폴리이미드 조성물에 사용되는 그래파이트의 양은, 간혹 결합 성분의 열팽창 계수에 부합하도록 유리하게 선택된다.

그래파이트는 흔히 미세 분말로서 다양한 형태로 구매가능하며, 예를 들어 5 내지 75 미크론의 범위, 또는 6 내지 25 미크론의 범위의 다양하게 변동되는 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

본 명세서에 사용되는 충전제 또는 그래파이트는 10 미만, 바람직하게는 9, 8, 7, 6, 3, 또는 2 중의 하나 미만의 중량비를 가진 재료에만 한정될 수 있다.

본 명세서에 사용하기 적합한 그래파이트는 자연 발생 그래파이트 또는 합성 그래파이트일 수 있다. 자연 그래파이트는 일반적으로 광범위한 불순물 농도를 갖는 반면에, 반응성 불순물의 농도가 저감된 합성에 의해 제조되거나 변형된 그래파이트가 구매가능하다. 허용할 수 없을 만큼 고농도의 불순물을 포함하는 그래파이트는, 예를 들어, 광산(mineral acid)을 이용한 화학적 처리를 포함하는 다양한 임의의 공지의 처리에 의해 정제될 수 있다. 예를 들어, 승온 또는 환류 온도에서 황산, 질산 또는 염산을 이용한 순수하지 않은 그래파이트의 처리는 목적하는 수준으로 불순물을 감소시키기 위해 사용될 수 있다.

본 명세서의 조성물 또는 용품에 임의로 사용하기에 적합한 첨가제 및/또는 충전제는 하기의 것들 중 하나 이상을 비한정적으로 포함할 수 있다: 안료; 산화방지제; 저감된 열팽창 계수를 부여하는 재료; 높은 견고성 특성을 부여하는 재료, 예를 들어 유리 섬유, 세라믹 섬유, 붕소 섬유, 유리 비드, 또는 휘스커; 방열 또는 내열 특성을 부여하는 재료, 예를 들어 아라미드 섬유, 금속 섬유, 세라믹 섬유 또는 휘스커, 실리카, 탄화 규소, 산화 규소, 알루미늄, 마그네슘 분말 또는 티타늄 분말; 내코로나성(corona resistance)을 부여하는 재료, 예를 들어 자연 운모, 합성 운모 또는 알루미늄; 전기 전도성을 부여하는 재료, 예를 들어 카본 블랙, 은 분말, 구리 분말, 알루미늄 분말 또는 니켈 분말; 마모 또는 마찰 계수를 추가로 감소시키는 재료, 예를 들어 질화 붕소 또는 플루오로중합체, 예를 들어 폴리(테트라플루오로에틸렌) 단일중합체 및 공중합체. 이러한 첨가제 및/또는 충전제는 또한, 조성물 또는 용품으로부터 배제될 수도 있다.

본 발명에 적합한 중합체는, 예를 들어 문헌[Pure Appl. Chem., Vol. 81, No. 6, pp. 1131-1186, (2009)]의 섹션 3.30 페이지 1158에 기술된 바와 같은 폴리이미드일 수 있다.

본 발명의 조성물에 사용하기에 바람직한 중합체는 폴리이미드 조성물이며, 여기서 상기 폴리이미드는 a) 방향족 테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드 성분 및 b) (i) 60 몰% 이상 내지 약 85 몰%의 p-페닐렌 다이아민; 및

(ii) 15 몰% 내지 40 몰% 이하의 m-페닐렌 다이아민을 포함하는 다이아민 성분을 가지며; 여기서 상대적으로 높은 분자량의 축합 중합체를 제조하기 위하여 a) 및 b)는 약 1:1의 몰비로 존재한다. 이러한 폴리이미드는 본 명세서에 참고로 포함된 제US 5,886,129호(DeColibus)에 기술된 바와 같이 제조될 수 있다.

조성물에 사용하기 위한 폴리이미드에 바람직한 방향족 테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드 성분은 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드(BPDA)이다.

충전제, 중합체, 필라멘트, 혼합물, 및 기술된 다른 성분은 바람직하게는 0.5 중량% 미만의 반응성 불순물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 충전제, 중합체, 필라멘트 및 혼합물은 각각 0.5 중량% 미만의 황화 제2철, 황화 바륨, 황화 칼슘, 황화 구리, 산화 바륨, 산화 칼슘, 또는 산화 구리, 또는 원소 철, 바륨, 구리 또는 칼슘, 또는 원소 바륨, 구리, 철, 칼슘의 화합물을 포함한다.

원소로서 또는 화합물 내의 철의 경우에는, 존재하는 원소로서 0.02 중량% 미만을 갖는 것이 바람직하다. 그러나, 철이 0.02%이거나 그 미만 또는 초과일 때, 철이 탄소에 의해 캡슐화되거나 철 입자 주변의 탄소 층에 의해 보호되는 것이 바람직하다. 결과적으로, 존재하는 철은 산화, 반응, 또는 촉매에 대해 접근가능하지 않을 수 있다. 탄소 필라멘트 자체가 탄소 필라멘트의 혼합물의 중량을 기준으로 0.02 중량% 미만의 철 입자를 포함하는 것이 바람직하다.

본 명세서에 기술된 중합체, 충전제, 및 탄소 필라멘트의 다양한 태양(중량부의 비율, 필라멘트의 라만 D 밴드 대 G 밴드 높이 비율, 필라멘트의 열안정성, 필라멘트 또는 조성물의 철 유형 또는 함량 등)은, 본 명세서에 기술된 바와 같은 다른 성분과 조합되어, 본 명세서에 기술된 바와 같은 조성물의 용도 중 임의의 것을 위한 본 발명의 조성물의 사례가 될 수 있다.

본 명세서의 조성물로부터 제조되는 용품은 항공우주 응용, 예를 들어 항공기 엔진 부품, 예를 들어 부싱(예를 들어, 가변 정익 베인 부싱), 베어링, 워셔(예를 들어, 스러스트 워셔(thrust washer)), 실 링(seal ring), 가스켓, 마모 패드, 스피라인, 마모 스트립, 범퍼, 및 슬라이드 블록에 유용할 수 있다. 이들 항공우주 응용 부품은 왕복 피스톤 엔진 및, 특히 제트 엔진과 같은 모든 유형의 항공기 엔진에 사용될 수 있다. 항공우주 응용의 다른 예는 하기의 것들을 비한정적으로 포함한다: 터보 과급기; 슈라우드(shroud), 항공기 서브시스템, 예를 들어 역추진 장치, 나셀(nacelle), 플랩 시스템 및 밸브, 및 항공기 체결구(aircraft fastener); 발전기, 유압 펌프, 및 다른 장비를 구동하기 위해 사용되는 비행기 스피라인 커플링; 유압, 고온 공기, 및/또는 전기 배선을 엔진 하우징에 부착하기 위한 항공기 엔진용 튜브 클램프; 제어 연결 구성요소(control linkage component), 출입문 메커니즘, 및 로켓 및 위성 구성요소.

본 명세서의 조성물로부터 제조되는 용품은 운송 응용, 예를 들어 자동차, 레저 비히클, 오프-로드 비히클, 군용 비히클, 상용 비히클, 농업 및 건설 장비 및 트럭을 포함하나 이에 한정되지 않는 비히클의 구성요소로서 유용할 수 있다. 비히클 구성요소의 예는 하기의 것들을 비한정적으로 포함한다: 차량 및 다른 유형의 내연기관; 다른 비히클 서브시스템, 예를 들어 배기 가스 재순환 시스템 및 클러치 시스템; 연료 시스템(예를 들어, 부싱, 실 링, 밴드 스프링, 밸브 시트); 펌프(예를 들어, 진공 펌프 베인); 변속기 구성요소(예를 들어, 스러스트 워셔, 밸브 시트, 및 실 링, 예를 들어 연속 가변 변속기 내의 실 링), 트랜스엑슬 구성요소, 구동렬 구성요소, 비-항공기 제트 엔진; 엔진 벨트 장력기; 점화 배전기 내의 러빙 블록; 동력전달 장치 응용(예를 들어, 배출 장치 구성요소), 가변 밸브 시스템, 터보 과급기(예를 들어, 볼 베어링 리테이너, 웨이스트게이트 부싱, 공기 유도 모듈); 드라이브라인 응용(예를 들어, 수동 및 듀얼 클러치 변속기, 부변속기 내의 실 링, 스러스트 워셔 및 포크 패드); 중부하 오프-로드 변속기 및 유압 모터용 실 링 및 스러스트 워셔; 전지형 비히클("ATV: all-terrain vehicle") 및 스노우모빌 내의 연속 가변 변속기용 부싱, 버튼, 및 롤러; 및 스노우모빌 기어 케이스용 체인 장력기; 브레이크 시스템(예를 들어, 마모 패드, 잠금 방지 브레이크 시스템용 밸브 구성요소); 여단이 부싱; 기어 스틱 롤러; 휠 디스크 너트, 조향 시스템, 공조 시스템; 현가 시스템; 흡배기 시스템; 피스톤 링; 및 완충기.

본 명세서의 조성물로부터 제조되는 용품은 재료 취급 장비 및 재료 가공 장비, 예를 들어 사출 성형기 및 압출 장비(예를 들어, 플라스틱 사출 성형 및 압출 장비 내의 절연체, 실, 부싱 및 베어링), 컨베이어, 벨트 프레스 및 텐터 프레임; 및 필름, 실, 워셔, 베어링, 부싱, 가스켓, 마모 패드, 실 링, 슬라이드 블록 및 푸시 핀, 유리 취급 부품, 예를 들어 클램프 및 패드, 알루미늄 주조기 내의 실, 밸브(예를 들어, 밸브 시트, 스톱), 가스 압축기(예를 들어, 피스톤 링, 포핏, 밸브 플레이트, 래비린드 실), 수차, 계량기, 전기 모터(예를 들어, 부싱, 워셔, 스러스트 플러그), 손잡이 공구 용구 모터 및 팬용 소형-모터 부싱 및 베어링, 토치 절연체, 및 저마모가 바람직한 다른 응용에 유용할 수 있다.

본 명세서의 조성물로부터 제조되는 용품은 음료 캔의 제조, 예를 들어, 캔 형상을 형성하는 본체 제조기 내의 부상, 진공 매니폴드 부품, 및 셸 프레스(shell press) 밴드 및 플러그에; 스틸 및 알루미늄 롤링 밀 산업에 부상 및 굴대 라이너로서; 가스 및 오일 탐사 및 정제 장비에; 그리고 직물 기계류(예를 들어, 방직기용 부상, 편물 기계용 볼 컵, 직물 완성 가공기용 마모 스트립)에 유용할 수 있다.

본 명세서의 조성물로부터 제조되는 용품은, 용품을 포함하는 장치가 정상적으로 사용될 때, 적어도 일부의 시간 동안, 금속에 접촉되는 중에 사용하기에 적합하다.

실시예

방법:

뉴저지주 에디슨 소재의 호리바 조빈 이본 인코포레이티드(Horiba Jobin Yvon Inc.)로부터의 조빈 이본 라브람 HR(Jobin Yvon Labram HR) 분광계를 사용하여 각각의 필라멘트 샘플에 대해 라만 스펙트럼을 기록하였다. 방법을 실행하기 위하여, 필라멘트의 샘플을 785 nm 여기로 여기시키고 유도된 라만 반응을 기록하였다. 단일 분석에 있어서, 주목할만한 주 라만 밴드는 약 1575 cm^{-1} (G 밴드), 및 약 1310 cm^{-1} (D 밴드)에서 얻어졌으며; 데이터로부터 피크 높이의 비율을 계산하였다.

실온 및 690 MPa(100,000 psi) 형성 압력에서, ASTM E8(2006), "분말화 금속 산물용 표준 인장 시험 시편-편평 미가공 인장 시험 바(Standard Tension Test Specimen for Powdered Metal Products-Flat Unmachined Tensile Test Bar)"에 따라 직접 형성시킴으로써, 각각의 조성물의 건조 분말을 열산화 안정성(TOS: thermooxidative stability) 시험 측정용 인장 바(tensile bar)로 제작하였다. 질소 대기 중에 405°C에서 3 시간 동안 인장 바를 소결하였다.

대략 434°C(813 K(1000°F))에서 열중량 분석에 의해 중량 손실에 대한 등온 노화 시험을 실행하였다. 질소 대기 하에서 인장 바 샘플을 434°C(813 K)로 가열한 후, 500 kPa(5 기압)의 압력에서 질소 대기를 공기 대기(~ 21% 산소)로 대체하고, 샘플을 공기 하에 4 시간 동안 434°C(813 K)에서 유지하였으며, 이 시간에 샘플을 냉각시키고 백분율 중량 손실을 결정하였다.

변형된 ASTM G133-05(2005) 마모율 방법 B에 의한, 427°C(700 K)에서 3 시간 동안 300 주기/min에서의 시험을 위해 건조 분말을 마모 시험 시편으로 제작하였다. 시편 디스크는 직경이 2.5 cm였고 두께가 약 0.5 cm였으며, 실질적으로 제US 4,360,626호(특히 컬럼 2, 라인 54 내지 60 참고)에 기술된 절차에 따른 절차를 사용하여, 직접 형성에 의해 제조하였다. 이들 시험에서, 스틸 볼 베어링을 시험 시편 디스크의 표면에 대고 문질렀다. 시험의 종료점에서, 시험 시편 상에 생성된 마모 반흔의 부피를 광학 프로파일로메트리(optical profilometry)에 의해 측정하였다. 마모 반흔의 부피는 이들 시험 조건 하에서의 마모 값으로서 보고되어 있다. 이들 조건 하에서 $5000 \times 10^{-7}\text{ cm}^3$ 미만, 바람직하게는 $4000 \times 10^{-7}\text{ cm}^3$ 미만인 마모 반흔 부피가 바람직하다.

일부 경우에는, 진동성/발진성 시험 방법(V/O 시험)을 사용하여 상대 마모 또한 결정하였다. 도 17을 참조하면, 이 시험 방법은 하기 2개의 시편을 이용한다: 원통형 부상 시편(36, 단면으로 나타냄) 및 항공기 엔진(터빈 유형) 베인 시편(여기서, 베인의 샤프트가 도 17에 도시된 바와 같이 축방향 방식(38)으로 동시에 신속하게 운동(즉, 진동)함에 따라 부상 내부에서 베인 상의 샤프트(34)가 발진 방식(40)으로 회전함). 규정된 세트의 조건 하에서 시편은 발진성 회전(40) 운동 및 축방향(38) 운동으로 서로에 대해 상대적으로 운동한다. 수평으로 마운팅된 부상 시편에 대하여 베인 시편을 통해 수직 하향으로 하중(42)을 적용한다. 시험이 실제 제트/터빈 엔진에서 부상이 겪을 하중/마모 주기에 최대한 유사하도록, 방사형 하중, 동작 스트로크 길이 및 진동수, 시험 온도, 및 시험 지속기간을 선택한다. 결과는 벽 마모에 관하여 보고되어 있다. 베인의 표면 마감 및 경도는 이 유형의 시험에 있어서 결정적이며, 항공기 엔진 제작자는 특정 부상/베인 시험에 대하여 이들 파라미터를 신중하게 명시한다. 또한, 항공기 엔진 제작자는 특정 베인/부상 조합을 시험할 때 하기의 것들을 명시할 것이다: 발진 및 진동 운동의 주기 진동수 및 크기, 베인 샤프트 상의 하중, 베인 직경, 베인 재료, 베인 경도, 부상 형상, 부상과 베인 시편 사이의 유격(clearance)(즉, 공차(tolerancing)), 시험 온도 및 열 적용 방법(예를 들어, 시험 챔버 내로의 강제 고온 공기 또는 복사 전열 또는 이들의 조합).

재료

폴리이미드 전구체: 3, 3', 4, 4'-바이페닐테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드는 미쯔비시 가스 케미칼 컴퍼니 인코포레이티드(Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.)(일본 도쿄 소재)로부터 입수하였다. m-페닐렌다이아민 및 p-페닐렌다이아민은 E. I. 듀폰 드 네무르 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company)(미국 델

라웨어주 월밍턴 소재)로부터 입수하였다.

폴리이미드는 하기 언급된 바와 같이 제조하였다.

충전제: 사용된 그래파이트는 약 8 마이크론의 중간 입자 크기를 가진 최대 0.05% 회분의 합성 그래파이트였다.

탄소 필라멘트:

탄소 필라멘트 CF-A

탄소 필라멘트의 샘플(샘플 CF-A)은 쇼와 덴코 K. K.(일본 도쿄 소재)로부터 입수하였다. 샘플 밀도는 대략 2.1 g/cm³이다. 샘플은 대략 13 (m²/g)의 표면적을 갖는 것으로 보고되었다. 유도결합 플라즈마 분석에 의해 철 함량은 약 13 ppm으로 밝혀졌다. 등은 노화 시험은 샘플에 대해 0.882%의 중량 손실을 나타냈다. 785 nm 여기에서의 라만 D 밴드 대 G 밴드 높이 비율은 0.34였다. CF-A의 현미경 사진은 도 7 내지 9이다.

CF-A의 필라멘트는 주로(>50%) 직경이 전형적으로 약 150 nm이고, 거의 모두 직경이 350 nm 미만인 다중벽 축방향 탄소 필라멘트였다. 평균 필라멘트 길이는 약 10 내지 20 마이크론이었다. 각각의 섬유는 약 10 nm의 좁고 관찰할 수 있는 중공형 보어를 가졌거나 관찰할 수 있는 보어를 갖지 않았으며, 존재하는 경우에 보어는 섬유의 양쪽은 아니지만 한쪽의 좁은 단부를 통해 외견상 연장되었다(한쪽 단부는 캡핑되고 다른 쪽은 캡핑되지 않은 것으로 나타남). 필라멘트는 분지형이 아니었다. 샘플은 중형비가 약 1이고 길이가 약 100 내지 300 nm인 다면체 탄소 입자를 포함하였다. 현미경에 의해 관찰되는 바와 같이, 샘플 내에는 외견상 15% 미만의 다른 탄소 필라멘트가 있었다. 현미경에 의해 관찰되는 바와 같이, 외견상 10% 미만의 필라멘트는 도 1의 것과 같은 전등갓 필라멘트 또는 도 6d의 것과 같은 대나무 모양 그래핀이었다.

도 7은 투과 전자 현미경에 의한 필라멘트 CF-A의 특징부를 예시한다. 필라멘트 중 다수는 직경 및 길이에 있어서 현저하게 균질하였다. 도 8은 또한 CF-A의 균질한 구조를 나타내는 확대 사진이고; 마지막으로 도 9는 그 래핀 층의 다중벽 축방향 배열이 분명한 추가 확대 사진을 나타낸다.

탄소 필라멘트 CF-B

탄소 필라멘트의 제2 유형(샘플 CF-B)은 쇼와 덴코 K. K. (일본 도쿄 소재)로부터 입수하였다. x-선 형광에 의해 결정된 샘플의 철 함량은 약 16 ppm이었다. 등은 노화 시험은 샘플에 대해 1.187%의 중량 손실을 나타냈다. 785 nm 여기에서 라만 D 밴드 대 G 밴드 높이 비율은 0.33이었다.

CF-B의 필라멘트는 CF-A의 필라멘트보다 현저하게 더 좁았으며, 주로(>50%) 직경이 전형적으로 약 100 nm(>70 nm)였고, 길이가 약 10-20 마이크론이었으며; 그 외에는 샘플의 모든 필라멘트가 CF-A와 유사하였다. 제조자에 의해 필라멘트는 최대 약 2797°C(3070 K)에서 그래파이트화된 것으로 보고되었다.

탄소 필라멘트 CF-CN

탄소 필라멘트의 다른 샘플(샘플 CF-CN)은 나노스트럭처드 앤드 아모포스 머티리얼즈 인코포레이티드(NanoAmor)(텍사스주 휴스턴 소재)로부터 입수하였다. 제조자에 의해 결정된 샘플의 철 함량은 약 73 ppm이었다. 철의 입자는 샘플 CF-CN의 도 10에 나타낸 바와 같이 현미경에 의해 확인하였다.

도 10은 함유된 철 촉매의 입자를 나타낸다. 샘플 CF-CN 내의 필라멘트는 특히 균질하지 않았다. 제조자는 이들을 직경이 약 80-200 nm이고 길이가 10 내지 40 마이크론인 그래파이트화 탄소 나노섬유로서 특성화하였다. 더 작은 척도에서의 도 11에는 불균질성이 추가로 강조되었다. 도 12는 도면의 우측에 화살표로 필라멘트를 나타내며; 도면의 좌측은 아티팩트로서, 더 큰 필라멘트가 아니다. 도 12에서는 대부분의 섬유를 통해 보어가 존재하여, 섬유의 다층 그래핀 부분에 필라멘트 외측 직경의 약 50%인 내측 직경을 제공하였으며; CF-CN에 있어서는 이러한 구조가 통상적이었다. 필라멘트 중 다수가 대나무 모양 구조를 가졌으나, 매우 소수는 다층 전등갓 적층 부분을 가졌다.

CF-CN의 등은 노화 시험은 샘플에 대해 18.21%의 중량 손실을 나타냈다. 785 nm 여기에서 라만 D 밴드 대 G 밴드 높이 비율은 1.05였다.

탄소 필라멘트 CF-CP

탄소 필라멘트(CF-CP)를 포함하는 다른 샘플은 파이로그래프 프로덕츠 인코포레이티드(오하이오주 세다빌 소재)로부터 입수하였다. 제조자에 의해 결정된 샘플의 철 함량은 약 168 ppm이었다. 등은 노화 시험은 샘플에 대해 2.082%의 중량 손실을 나타냈다. 785 nm 여기에서 라만 D 밴드 대 G 밴드 높이 비율은 0.55였다.

필라멘트는 주로(> 50%) 직경이 100 내지 200(~150) nm이고, 길이가 30 내지 100 마이크로이며, 표면적이 15 내지 25 (m²/g)이고, 최대 3002℃(3,275 K)의 온도로 가열된 것으로 언급된 그래파이트화 탄소 나노섬유였다. CF-CP의 도 13은, 다수의 필라멘트가 흔히 다층 축방향 외측 피복 내부에 뚜렷한 적층된 전등갓 모폴로지를 가졌음을 나타낸다. 도 14는 적층된 컵의 도 1을 연상시키는 그래핀의 외측 다중벽 축방향 배열(화살표에서) 및 내측 코어를 갖는 이러한 필라멘트를 나타낸다. CF-CP 내용물의 도 15는, 단일 필라멘트 내에 반복된 하나의 세그먼트를 2개의 화살표로 나타내는 "대나무 모양" 구조를 나타낸다.

제조자는 금속 촉매, 황화 수소 및 암모니아의 존재 하에 메탄, 에탄, 다른 지방족 탄화수소, 또는 석탄 가스의 분해에 의해 증기상에서 필라멘트가 제조되었음을 개시한다.

탄소 필라멘트의 특징은 표 1에 요약되어 있다.

<표 1>

	CF-A	CF-B	CF-CN	CF-CP
철, 중량 ppm	13	16	73	168
등온 중량 손실, %	0.882	1.187	18.21	2.082
D 밴드 대 G 밴드 비율	0.34	0.33	1.05	0.55

플루오로중합체 분말 충전제

플루오로중합체 조닐(ZONYL)(등록상표) MP1300 분말은 E. I. 듀폰 드 네무르 컴퍼니 인코포레이티드(E. I. du Pont de Nemours Company, Inc)(델라웨어주 윌밍턴 소재)로부터 입수하였다. 플루오로중합체 분말의 용점은 332℃(DSC)였으며 입자 크기(D50, 레이저 회절)는 11 마이크로이었다.

도 7 내지 15는 CF-A, CF-CN, 및 CF-CP 사이의 상이점을 예시하는 현미경 영상이다.

도 7은 탄소 필라멘트 CF-A의 투과 전자 현미경 영상이다. 이후의 도면에 비하여 상대적으로 균질한 섬유 두께 및 길이가 분명하다. 도 8은 전형적인 필라멘트의 직경이 약 150 nm임을 나타낸다. 도 9는, CF-A의 구조가 많은 수의 그래핀 층의 매우 정연한 다중벽 축방향 필라멘트임을 분명하게 하며; 표면 상의 매우 작은 무질서 섹션은 화살표로 나타낸다.

도 10은 탄소 필라멘트 및 철 입자를 표시하는 화살표를 나타내는 혼합물 CF-CN의 투과 전자 현미경 영상이다. 도 11은 CF-CN 내에서 매우 다양한 유형의 탄소 필라멘트가 발견된다는 것을 나타낸다. 도 12는 하나의 이러한 필라멘트의 구조, 상대적으로 큰 중공형 코어를 가진 좁은(< 75 마이크로) 필라멘트를 나타낸다.

도 13은 혼합물 CF-CP의 투과 전자 현미경 영상이다. 좌측 하부에 "대나무 모양" 필라멘트의 단부 부분이 분명하다. 프레임의 좌측으로부터 프레임의 중하단으로 내려오는 필라멘트는 도 1 및 2에 나타난 유형의 것으로 나타나며; 다른 필라멘트는 도 3의 예로 나타나고, 여기서 외측 부분은 그래핀 층의 다중벽 축방향 배열이다. 도 14는 후자의 유형의 구조의 확대 사진이고; 도 15는 대나무 모양 필라멘트를 확대한 것이다.

이들 현미경 도면로부터, CF-A는 최소량의 "대나무 모양" 또는 적층된 전등갓 그래핀 구조와 함께, 가장 큰 비율의 균질한 다중벽 축방향 탄소 필라멘트를 갖는다는 것이 분명하다.

라만 분광법은 탄소 필라멘트 샘플 사이의 상이점을 나타낸다. 도 16a는 CF-A의 라만 스펙트럼의 일부를 나타내고; 도 16b는 CF-B의 스펙트럼을 상응하여 나타내며; 도 16c는 CF-CN의 스펙트럼을 상응하여 나타내고, 도 16d는 CF-CP의 스펙트럼을 상응하여 나타낸다. CF-A 및 CF-B의 스펙트럼은 상당히 유사하나; CF-CN 스펙트럼은 G 밴드에 대한 비율에 있어서 상대적으로 큰 D 밴드 에너지를 방출을 갖는 반면에, CF-CP의 스펙트럼은 중간이다. 밝혀진 비율은 표 1에 기록되어 있다.

실시에 1. 총 100 부 중에 50 부의 [BPDA-alt-MPD]_{0.3-co}-[BPDA-alt-PPD]_{0.7} 폴리이미드, 47 부의 그래파이트 및 3 부의 CF-A를 포함하는 조성물 및 용품의 제조.

모든 목적에 있어서 그의 전체 내용이 본 명세서의 일부로서 참고로 포함된 미국 특허 제5,886,129호에 기술된 방법에 따라, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실릭 다이아민(PPDA), m-페닐렌 다이아민(MPD) 및 p-페닐렌 다이아민(PPD) 기체의 폴리이미드를 제조하였다. 성분은 8.77 g의 MPD(81.1 mmol), 20.47 g(189 mmol)의 PPD, 및 79.55 g(270 mmol)의 BPDA였다. (비교예를 포함하는 모든 실시예에서 이 폴리이미드 조성물을 사용한다.) MPD 및 PPD의 피리딘 용액에 BPDA를 첨가하였다. 제조된 폴리이미드 용액을 41.92 g의 그래파이트 및

2.68 g의 탄소 필라멘트 CF-A의 존재 하에 이미드화하여 50 중량%의 폴리이미드, 47 중량%의 그래파이트 및 3.0 중량%의 CF-A를 포함하는 중합체를 제조하였다. 조성물을 단리하고 세척하여 건조시켰다. 건조 후에, 윌리 밀을 사용하여 20 메시 스크린을 통해 조성물을 분쇄하여 분말을 형성시켰다.

상기와 같이 분말을 시험 시편, 직경이 2.5 cm이고 두께가 약 0.5 cm인 디스크로 제작하였다. 변형된 ASTM G133-05(2005) 마모율 방법 B에 의해 427°C(700 K)에서 3 시간 동안 300 주기/min에서 결정된 시험 시편의 마모율은 표 2에 제공되며, 10^{-7} cm³ 단위의 마모 반환 부피로서 보고되어 있다. 0.5 MPa(5 기압의 공기) 하에서 열산화 안정성(TOS)을 측정하고 427°C(700 K, 800°F)에서 25 시간 후의 중량 손실을 표 2에 제공한다. 이 결정값은 10개 반복 조성물의 평균이다.

동일한 기술에 의해 표 2의 각각의 조성물에 대하여 실험 결과를 얻었다.

실시에 2. 45 부의 폴리이미드, 50 부의 그래파이트 및 5 부의 CF-A를 포함하는 폴리이미드 조성물 및 용품의 제조.

실시에 1과 유사한 실험 결과와 함께 표 2에 나타난 바와 같이, 조성물의 5% CF-A 함량을 달성하기 위해 적절한 비율의 성분을 사용한 점을 제외하고는, 실시에 1의 방법에 의해 이 조성물 및 용품(들)을 제조하였다. 상기와 같이 분말을 시험 시편, 직경이 2.5 cm이고 두께가 약 0.5 cm인 디스크로 제작하였다. 변형된 ASTM G133-05(2005) 마모율 방법 B에 의해 427°C(700 K)에서 3 시간 동안 300 주기/min에서 결정된 시험 시편의 마모율은 표 2에 제공되며, 10^{-7} cm³ 단위의 마모 반환 부피로서 보고되어 있다. 0.5 MPa(5 기압의 공기) 하에서 열산화 안정성(TOS)을 측정하고 427°C(700 K, 800°F)에서 25 시간 후의 중량 손실을 표 2에 제공한다. 이 결정값은 9개 반복 조성물의 평균이다.

실시에 3. 50 부의 폴리이미드, 49 부의 그래파이트 및 1 부의 CF-B를 포함하는 폴리이미드 조성물 및 용품(들)의 제조.

CF-A 대신에 CF-B 탄소 필라멘트를 제조에 사용한 점을 제외하고는, 실시에 1의 방법에 의해 이 조성물 및 용품(들)을 제조하였다. 변형된 ASTM G133에 의해 결정된 생성된 용품의 마모율 및 TOS는 표 2에 제공된다.

실시에 4. 50 부의 ([BPDA-alt-MPD]_{0.3}-co-[BPDA-alt-PPD]_{0.7}) 폴리이미드, 48 부의 그래파이트 및 2 부의 CF-CP를 포함하는 폴리이미드 조성물 및 용품(들)의 제조.

CF-A 대신에 CF-CP를 제조에 사용한 점을 제외하고는, 실시에 1의 방법에 의해 이 조성물 및 용품(들)을 제조하였다. ASTM G133에 의해 결정된 생성된 용품의 마모율 및 TOS는 표 2에 제공된다.

실시에 5. 50 부의 ([BPDA-alt-MPD]_{0.3}-co-[BPDA-alt-PPD]_{0.7}) 폴리이미드, 47 부의 그래파이트 및 3 부의 CF-CN을 포함하는 폴리이미드 조성물 및 용품(들)의 제조.

CF-A 대신에 CF-CN 탄소 나노섬유를 제조에 사용한 점을 제외하고는, 실시에 1의 방법에 의해 이 조성물 및 용품(들)을 제조하였다. ASTM G133(변형됨)에 의해 결정된 생성된 용품의 마모율 및 TOS는 표 2에 제공된다.

실시에 6, 및 상대 마모의 진동성 시험.

그래파이트 첨가 중에 소량의 플루오로중합체 분말을 첨가하면서, 실시에 1에서와 같이 실시에 6을 제조하였다. 하기 비교예 B에서와 동일한 조건 하의 진동성/발진성 시험을 위한 시험 시편으로서 건조 분말을 제조하였다.

비교예 A. 50 부의 ([BPDA-alt-MPD]_{0.3}-co-[BPDA-alt-PPD]_{0.7}) 폴리이미드 및 50 부의 그래파이트를 포함하는 폴리이미드 조성물 및 용품(들)의 제조.

모든 목적에 있어서 그의 전체 내용이 본 명세서의 일부로서 참고로 포함된 미국 특허 제5,886,129호에 기술된 방법에 따라, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실릭 다이언하이드라이드(BPDA), m-페닐렌 다이아민(MPD) 및 p-페닐렌 다이아민(PPD) 기체의 폴리이미드를 제조하였다. 성분은 8.77 g의 MPD(81.1 mmol), 20.47 g(189 mmol)의 PPD, 및 79.55 g(270 mmol)의 BPDA였다. MPD 및 PPD의 피리딘 용액에 BPDA를 첨가하였다. 제조된 폴리이미드 용액을 41.92 g의 그래파이트의 존재 하에 이미드화하여 50 중량%의 그래파이트 및 50 중량%의 폴리이미드를 포함하는 조성물을 제조하였다. 조성물을 단리하고 세척하여 건조시켰다. 건조 후에, 윌리 밀을 사용하여 20 메시 스크린을 통해 조성물을 분쇄하여 분말을 형성시켰다.

상기와 같이 분말을 시험 시편, 직경이 2.5 cm이고 두께가 약 0.5 cm인 디스크로 제작하였다. 표시된 바와 같

이 변형된("ASTM G133") ASTM G133-05e1(2005년 5월 1일)("ASTM G133") 절차 B에 의해 결정된 시험 시편의 마모율은 표 2에 제공되며, $10^{-7} \text{ cm}^3(10^{-8} \text{ in}^3)$ 단위의 마모 반흔 부피로서 보고되어 있다. 0.5 MPa(5 기압의 공기) 하에서 열산화 안정성(TOS)을 측정하고 427°C(700 K, 800°F)에서 25 시간 후의 중량 손실을 표 2에 제공한다. 이 결정값은 10개 반복 조성물의 평균이다.

그래파이트 첨가 중에 소량의 플루오로중합체 분말을 첨가하면서, 비교예 A에서와 같이 비교예 B를 제조하였다. 모든 목적에 있어서 그의 전체 내용이 본 명세서의 일부로서 참고로 포함된 미국 특허 제4,360,626호에 기술된 방법에 따라 실시예 6 및 비교예 B를 원통형 부싱으로 제작하였다. 각각의 실시예의 하나의 원통형 부싱에 상기와 같이 750°F (399°C)에서 25 시간 동안 진동성-발진성 마모 시험을 실시하였다. 비교예 B에 비교한 % 개선으로서, 실시예 6에서의 벽 마모 감소는 25 %였다(마모 값의 비율은 0.75임). 실시예 6 및 비교예 B 각각의 하나의 원통형 부싱에 상기와 같이 246°C(475°F)에서 25 시간 동안 진동성 마모 시험을 실시하였다. 비교예 B에 비교한 % 개선으로서, 실시예 6에서의 벽 마모 개선은 40 %였다(값의 비율은 0.6:1임).

표 2는 샘플 및 비교예의 조성물 및 성능을 요약한다.

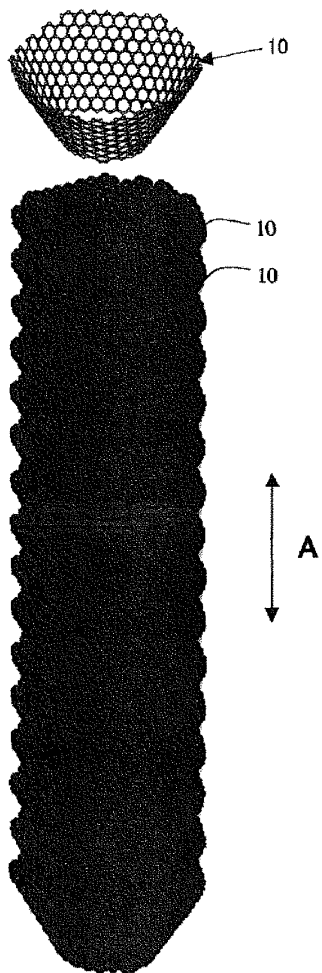
<표 2>

조성물	비교예 A	1	2	3	4	5	6	비교예 B
필라멘트 유형	없음	CF-A	CF-A	CF-B	CF-CN	CF-CP	CF-A	없음
필라멘트, 부	0	3	5	1	3	2	3	0
폴리이미드, 부	50	50	45	50	50	50	50	50
그래파이트, 부	50	47	50	49	47	48	47	50
플루오로중합체 분말, 부							0.2	0.2
변형된 ASTM G133 (10^{-7} cm^3)	3858	3688	3788	3202	4519	5627		
TOS, 백분율 중량 손실 +/- 표준 편차 (샘플 #)	2.96 +/- 0.77 (14)	2.92 +/- 0.61 (10)	2.64 +/- 0.40 (9)	2.05 (1)	4.68 (1)	2.28 (1)		
V/O 시험, 246°C							0.6	1
V/O 시험, 399°C							0.75	1

달리 명시하지 않는 한, 조성물에 사용되는 모든 백분율은 총 조성물의 중량 백분율에 의한다. 달리 명시하지 않는 한, 조성물에 사용되는 모든 부는 총 조성물의 중량부이다.

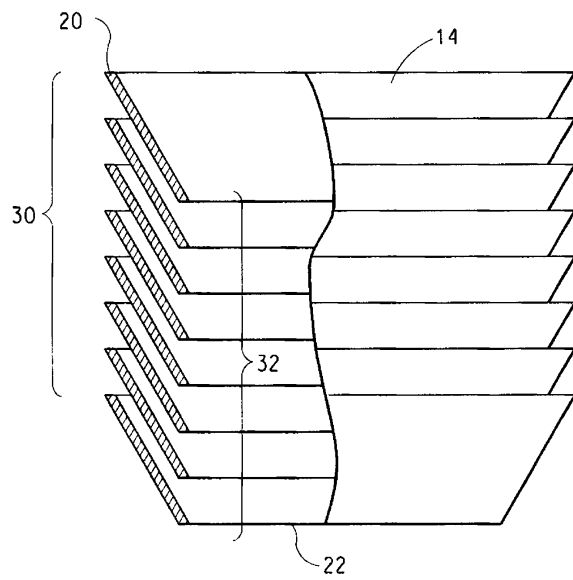
도면

도면1



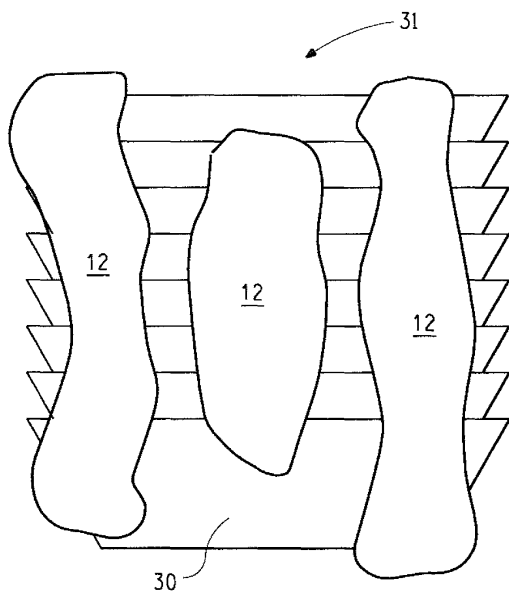
(종래 기술)

도면2



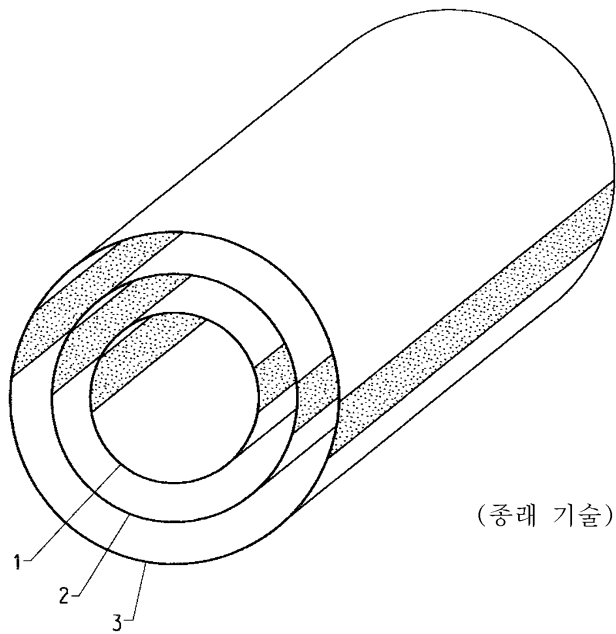
(종래 기술)

도면3

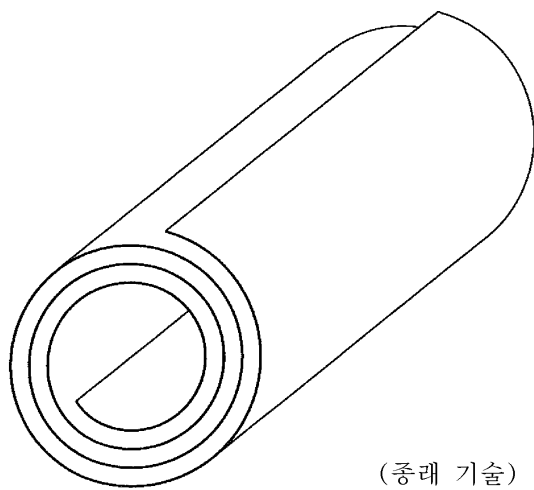


(종래 기술)

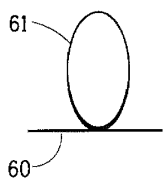
도면4



도면5

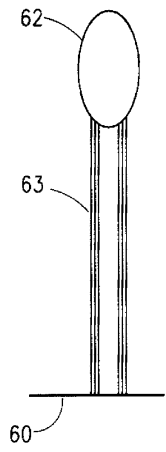


도면6a



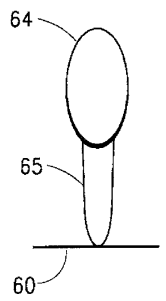
(종래 기술)

도면6b



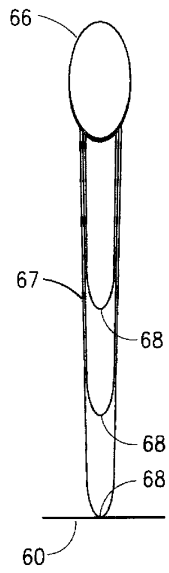
(종래 기술)

도면6c



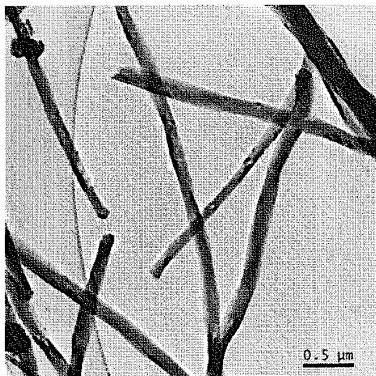
(종래 기술)

도면6d

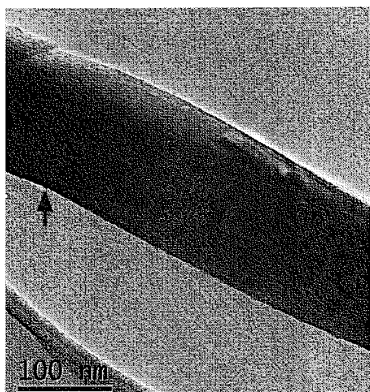


(종래 기술)

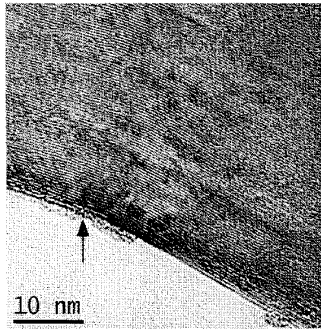
도면7



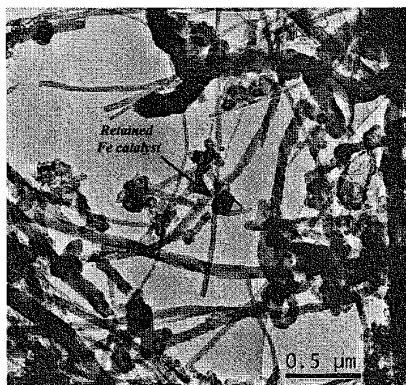
도면8



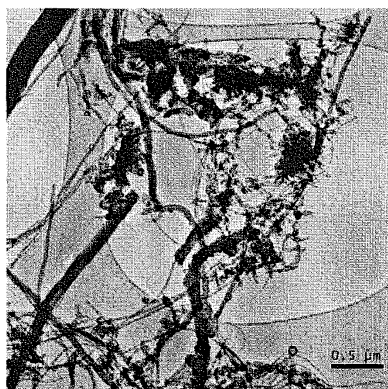
도면9



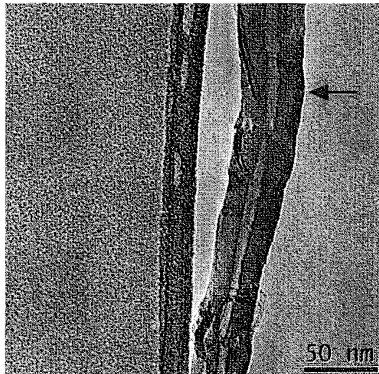
도면10



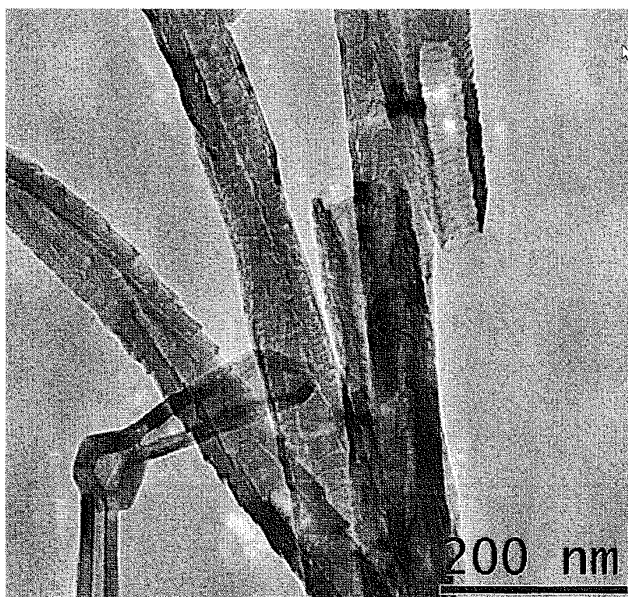
도면11



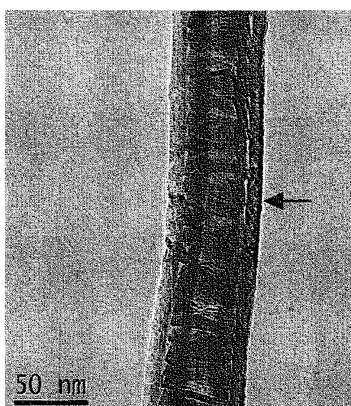
도면12



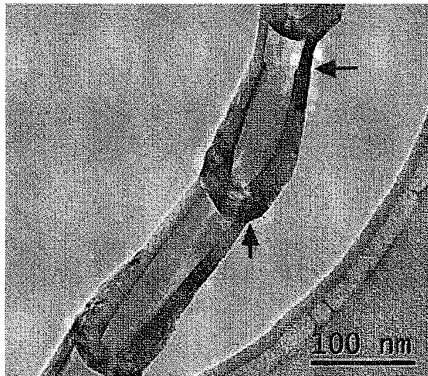
도면13



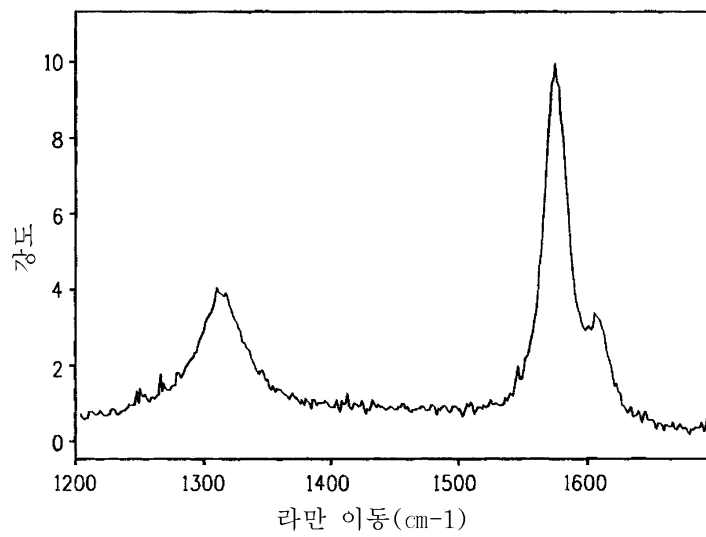
도면14



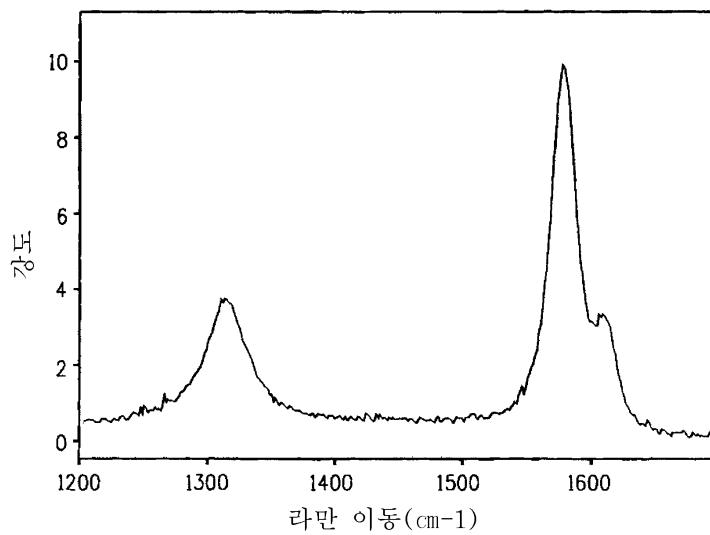
도면15



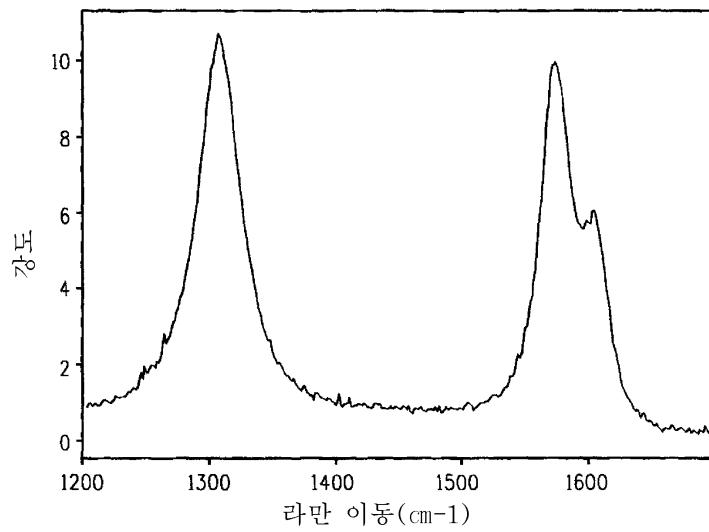
도면16a



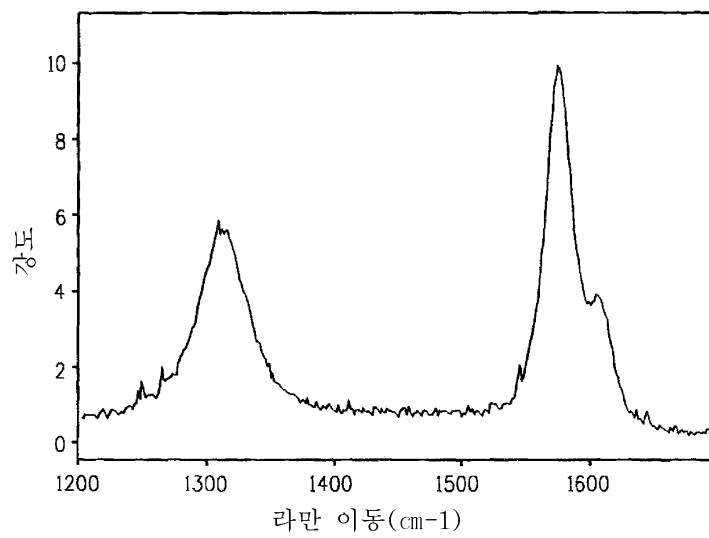
도면16b



도면16c



도면16d



도면17

