



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0110937
(43) 공개일자 2016년09월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/06 (2006.01) C08G 73/12 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) C08K 7/06 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 5/06 (2013.01)
C08G 73/127 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7015413
- (22) 출원일자(국제) 2014년12월30일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년06월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2014/067428
- (87) 국제공개번호 WO 2015/114427
국제공개일자 2015년08월06일
- (30) 우선권주장
61/934,303 2014년01월31일 미국(US)

- (71) 출원인
사빅 글로벌 테크놀로지스 비.브이.
네덜란드 베겐 읍 줌 4612 피엑스 플라스틱란 1
- (72) 발명자
하위스 프란시스퀴스 마리아
네덜란드 베겐 읍 줌 엔엘-4612 피엑스 플라스틱 스란 1
밀로스코브스카 엘레나
네덜란드 베겐 읍 줌 엔엘-4612 피엑스 플라스틱 스란 1
- (74) 대리인
리엔목특허법인

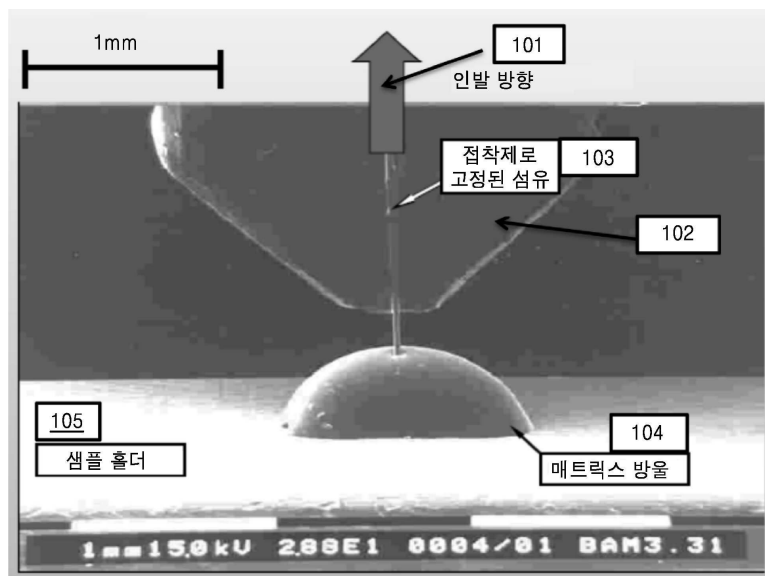
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **섬유 복합체**

(57) 요약

폴리머 재료를 포함하는 매트릭스; 및 폴리에테리미드로 호제처리된(sized) 섬유, 에폭시로 호제처리된 섬유, 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 1종의 호제처리된 섬유를 포함하는 복합체가 본 명세서에서 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 5/042 (2013.01)

C08K 7/06 (2013.01)

C08L 79/08 (2013.01)

C08J 2379/08 (2013.01)

C08K 2201/003 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리머 재료를 포함하는 매트릭스; 및

폴리에테르이미드로 호제처리된(sized) 섬유, 에폭시로 호제처리된 섬유, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 호제처리된 섬유를 포함하고,

상기 섬유는 상기 매트릭스 중에 매립되어(embedded) 있는 복합체.

청구항 2

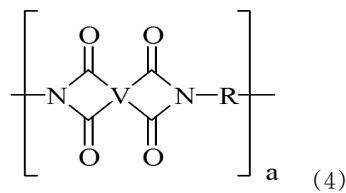
제1항에 있어서,

상기 폴리머 재료는 방향족 폴리케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리페닐술폰, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌 에테르, 폴리페닐렌 술파이드, 폴리에테르이미드 또는 폴리에테르이미드 코폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체.

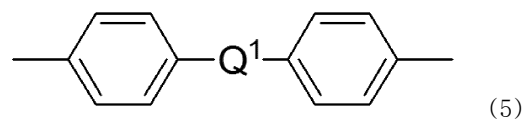
청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리머 재료는 화학식 (4)의 폴리에테르이미드를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체:



화학식 (4)에서, a는 1 초과이고, 상기 화학식 (4)에서 V기는 (a) 에테르기로 치환되고, 5개 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 포화, 불포화 또는 방향족 모노사이클릭 및 폴리사이클릭 기; (b) 에테르기로 치환되고, 1개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 알킬기; 또는 (a) 및 (b)의 조합이고, R기는 (a) 6개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기 및 이의 할로겐화 유도체; (b) 2개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기; (c) 3개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 (d) 화학식 (5)의 2가지이고:



상기 화학식 (5)에서, Q¹은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}- (여기서, y는 1 내지 5의 정수이다)을 포함한다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 폴리에테르이미드는 말단 캡핑된 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 폴리에테르이미드는 파라-쿠밀 페놀, 지방족 아민, 또는 방향족 아민으로 말단 캡핑된 것을 특징으로 하는

복합체.

청구항 6

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리에테르이미드는 100 ppm 이상 내지 600 ppm 이하의 히드록실 기 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 호제처리된 섬유는 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 폴리파라페닐렌 테레프탈아미드 섬유, 및 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 섬유는 상기 섬유의 중량을 기준으로 0 초과 내지 7 중량 퍼센트의 호제 백분율을 갖는 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 섬유의 직경은 1 내지 20 마이크로미터인 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 섬유의 밀도는 0.5 내지 7 그램/세제곱 센티미터인 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 11

제3항에 있어서,

상기 폴리에테르이미드는 200 ppm 내지 600 ppm의 히드록실 기 함량을 가지며, 상기 호제처리된 섬유는 에폭시로 호제처리된 탄소 섬유인 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 섬유는 상기 섬유의 중량을 기준으로 0 초과 내지 7 중량 퍼센트의 호제 백분율을 갖는 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서,

상기 섬유의 직경은 1 내지 20 마이크로미터인 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 섬유의 밀도는 0.5 내지 7 그램/세제곱 센티미터인 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 15

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리에테르이미드는 파라-쿠밀 페놀로 중결된 폴리에테르이미드이고, 상기 복합체는 68 내지 120 MPa의 계

면 전단 강도를 갖는 것을 특징으로 하는 복합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 많은 다양한 응용분야에서 고강도 및 저중량을 조합한 열가소성 재료에 대한 필요가 존재한다.

배경 기술

[0002] 이러한 필요를 만족시키기 위하여, 섬유 강화 플라스틱이 개발되어 왔다. 특별한 부류가 매우 높은 강도를 유기 재료의 저밀도와 조합한 탄소 섬유 강화 플라스틱이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 이들 재료는 매우 높은 강도를 제공하지만 더 큰 강도 재료에 대한 필요가 계속 존재한다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 명세서에서 개시되는 것은 폴리머 재료를 포함하는 매트릭스; 및 폴리에테르이미드로 호제처리된(sized) 섬유, 예폭시로 호제처리된 섬유, 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 1종의 호제처리된 섬유를 포함하는 복합체이다. 상기 적어도 1종의 호제처리된 섬유는 상기 폴리머 재료를 포함하는 매트릭스 중에 매립되어(embedded) 있다.

[0005] 또한 본 명세서에서 폴리에테르이미드 매트릭스; 및 폴리에테르이미드로 호제처리된 탄소 섬유, 예폭시로 호제처리된 탄소 섬유, 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 1종의 호제처리된 탄소 섬유를 포함하는 복합체가 개시된다. 상기 적어도 1종의 호제처리된 탄소 섬유는 상기 폴리에테르이미드 매트릭스 중에 매립되어 있다.

[0006] 위에 설명된 특징 및 다른 특징이 다음의 도면 및 상세한 설명에 의하여 예시된다.

도면의 간단한 설명

[0007] 이제 본 발명의 예시적인 구현예인 도면을 참조하며, 여기에서 유사한 구성요소들은 유사한 번호가 매겨진다.

도 1은 열가소성 폴리머 방울 내에 매립된 탄소 섬유의 사진이다.

도 2는 단일 섬유 인발 시험(single fiber pull-out test)에 사용되는 마이크로인장 시험기(microtensile tester)의 사진이다.

도 3은 마이크로인장 시험 데이터를 도시하는 차트이며, 섬유 변위의 함수로서, 단일 섬유 복합체로부터 단일 탄소 섬유를 인발하는데 소요되는 힘을 보인다.

도 4 및 5는 실시예들로부터 얻어진 데이터를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

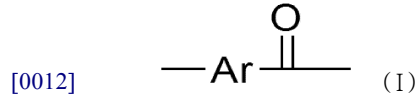
[0008] 상기 섬유와 매트릭스 사이의 계면 전단 강도는 우수한 기계적 성질을 갖는 복합체를 얻는 데 결정적인 인자이다. 상기 계면 전단 강도는 각 섬유-매트릭스 시스템에서 계면 접착력(interface adhesion)을 평가하는 데 사용되며, 상기 계면 접착력은 섬유의 호제 처리 화학(sizing chemistry) 및 매트릭스의 화학 조성에 강하게 의존한다. 따라서, 친화성 화학(compatible chemistries)이 더 강한 계면 접착력, 따라서 복합체의 우수한 기계적 성질을 낳을 것으로 기대된다.

[0009] 본 명세서에서 개시된 것은 폴리머 재료를 포함하는 매트릭스; 및 폴리에테르이미드로 호제처리된 섬유, 예폭시로 호제처리된 섬유, 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 1종의 호제처리된 섬유를 포함하는 복합체이다. 상기 적어도 1종의 호제처리된 섬유는 상기 폴리머 재료를 포함하는 매트릭스 중에 매립되어 있다.

[0010] 상기 폴리머 재료는 방향족 폴리케톤, 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리페닐술폰(PPSU), 폴리벤즈이미다졸

(PBI), 폴리에테르술폰(PESU), 폴리술폰(PSU), 폴리카보네이트(PC), 폴리페닐렌 에테르(PPE), 폴리페닐렌 술폰(PPS), 및 폴리에테르이미드(PEI) 폴리머 및 코폴리머를 포함할 수 있다. 임의의 상기 확인된 폴리머 재료의 폴리머 및 코폴리머 모두가 사용될 수 있다.

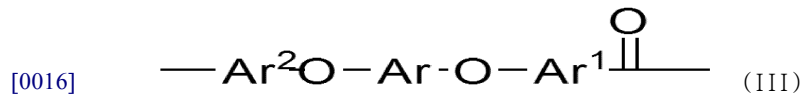
[0011] 상기 방향족 폴리케톤은 폴리아릴 에테르 케톤 및 폴리에테르 에테르 케톤을 포함하는 임의의 방향족 폴리케톤일 수 있다. 상기 방향족 폴리케톤은 화학식 (I)의 반복 단위를 포함한다.



[0013] 화학식 (I)에서 Ar은 독립적으로 각각 6개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족기이다. 예시적인 Ar기는 페닐, 톨릴, 나프틸 및 비페닐을 포함한다. 추가적인 방향족기는 WO 02/02158에 개시된다. 상기 방향족 폴리케톤은 폴리아릴에테르케톤일 수 있으며, 이 경우 이는 화학식 (I)의 반복 단위 및 화학식 (II)의 반복 단위를 포함한다.



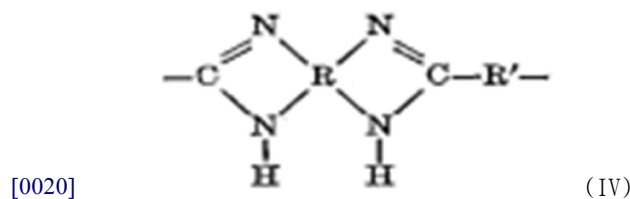
[0015] 화학식 (II)에서 Ar은 상기한 바와 같이 정의된다. 화학식 (I) 및 화학식 (II)의 Ar은 같거나 또는 다를 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 방향족 폴리케톤은 폴리에테르에테르케톤을 포함한다. 폴리에테르에테르케톤은 화학식 (III)의 반복 단위를 포함한다.



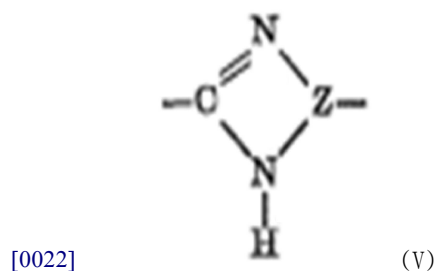
[0017] 화학식 (III)에서 Ar은 상기한 바와 같이 정의된다. Ar¹ 및 Ar²는 독립적으로 각각 6개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족기이다. Ar, Ar¹, 및 Ar²는 서로 같거나 또는 다를 수 있다. 추가적으로, Ar, Ar¹, 및 Ar²의 두 개는 서로 같을 수 있고 세 번째 것은 다를 수 있다. 일부 구현예에서, Ar, Ar¹, 및 Ar²는 페닐기이다.

[0018] 방향족 폴리케톤은 잘 알려져 있으며 상업적으로 입수가능하다. 상업적으로 입수가능한 방향족 폴리케톤의 예는 VICTREX의 PEEKTM 폴리머를 포함한다.

[0019] 폴리벤즈이미다졸은 다음의 화학식 (IV) 및 (V)의 반복 단위를 포함한다. 화학식 (IV)는 다음과 같다:



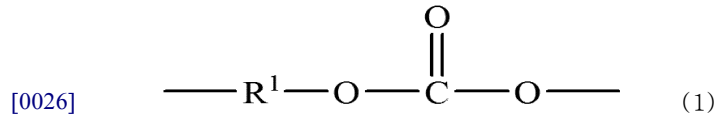
[0021] 화학식 (IV)에서 R은 4가 방향족 핵이며, 바람직하게는 대칭적으로 치환된 4가 방향족 핵이며, 벤즈이미다졸 고리를 형성하는 질소 원자가 방향족 핵의 이웃하는 탄소 원자, 즉 오르쏘 탄소 원자와 쌍을 이루며, R은 (1) 방향족 고리, (2') 알킬렌 기(바람직하게는 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 것), 및 (3') (a) 피리딘, (b) 피라진, (c) 퓨란, (d) 퀴놀린, (e) 티오펜, 및 (f) 피란으로 이루어진 부류로부터의 복소환 고리로 이루어진 부류의 일원(member)이다. 화학식 (V)는 아래와 같다:



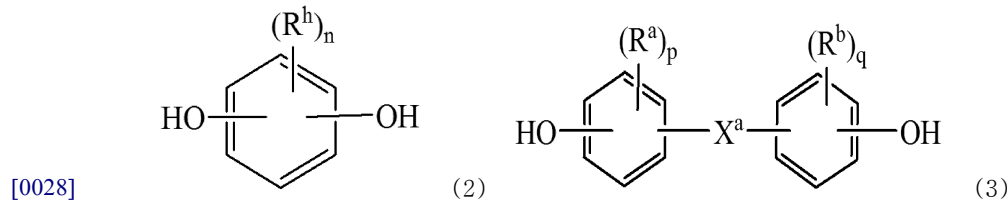
[0023] 화학식 (V)에서 Z는 방향족 핵의 이웃하는 탄소 원자와 쌍을 이루는 벤즈이미다졸 고리를 형성하는 질소 원자를 갖는 상기 방향족 핵이다.

[0024] 바람직하게는, 방향족 폴리벤즈이미다졸은 예를 들면 화학식 (IV) 및 (V)의 반복 단위로 본질적으로 이루어지는 폴리머로서 R이 방향족 고리 또는 복소환 고리인 폴리머로부터 선택된다. 폴리벤즈이미다졸은 미국 특허 공보 제3,699,038호에 더 설명되어 있다.

[0025] 본 명세서에서 사용되는 "폴리카보네이트"는 화학식 (1)의 카보네이트 반복 구조 단위를 갖는 폴리머 또는 코폴리머를 의미한다:



[0027] 상기 화학식 (1)에서, R¹기의 총수의 적어도 60 퍼센트는 방향족이거나, 또는 각각의 R¹은 적어도 하나의 C₆₋₃₀ 방향족기를 함유한다. 구체적으로, 각각의 R¹은 화학식 (2)의 방향족 디하이드록시 화합물 또는 화학식 (3)의 비스페놀과 같은 디하이드록시 화합물로부터 유도될 수 있다:

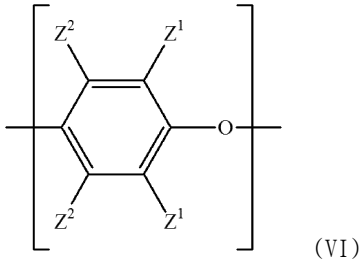


[0029] 상기 화학식 (2)에서, 각각의 R^h는 독립적으로 예를 들면 브롬과 같은 할로젠 원자, C₁₋₁₀ 알킬과 같은 C₁₋₁₀ 하이드로카빌기, 할로젠 치환된 C₁₋₁₀ 알킬, C₆₋₁₀ 아릴, 또는 할로젠 치환된 C₆₋₁₀ 아릴이고, n은 0 내지 4이다.

[0030] 화학식 (3)에서, R^a 및 R^b는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₁₂ 알콕시, 또는 C₁₋₁₂ 알킬이고; p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, 따라서 p 또는 q가 4 미만인 경우, 고리의 각 탄소의 원자가(valence)가 수소에 의해 채워짐이 이해될 것이다. 일 구현예에서, p 및 q는 각각 0이거나, 또는 p 및 q는 각각 1이고, R^a 및 R^b는 각각, 각각의 아릴렌기 상의 하이드록시기에 대하여 메타 위치에 배치된 C₁₋₃ 알킬기, 구체적으로 메틸이다. X^a는 하이드록시 치환된 방향족기 2개를 연결하는 연결기이고, 여기에서 상기 연결기 및 각각의 C₆ 아릴렌기의 하이드록시 치환기는 C₆ 아릴렌기 상에서 서로에 대해 오르쏘, 메타, 또는 파라(구체적으로, 파라)로 배치 되며, X^a는 예를 들면 단일 결합, -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -C(O)-, 또는 C₁₋₁₈ 유기기이며, C₁₋₁₈ 유기 연결기는 사이클릭 또는 비사이클릭(acyclic), 방향족 또는 비방향족일 수 있고, 헤테로원자, 예를 들어, 할로젠, 산소, 질소, 황, 규소, 또는 인을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들면, X^a는 치환 또는 비치환된 C₃₋₁₈ 사이클로알킬리덴; 화학식 -C(R^c)(R^d)-의 C₁₋₂₅ 알킬리덴(여기서, R^c 및 R^d는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₂ 알킬, C₁₋₁₂ 사이클로알킬, C₇₋₁₂ 아릴알킬, C₁₋₁₂ 헤테로알킬, 또는 사이클릭 C₇₋₁₂ 헤테로아릴알킬이다); 또는 화학식 -C(=R^e)-의 기(여기서, R^e는 2가 C₁₋₁₂ 탄화수소기이다)일 수 있다.

[0031] 구체적인 디하이드록시 화합물은 레조르시놀, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판("비스페놀 A" 또는 "BPA", 화학식 (3)에서 A¹ 및 A²의 각각이 p-페닐렌이고 Y¹은 이소프로필리덴), 3,3-비스(4-하이드록시페닐)프탈이미딘, 2-페닐-3,3'-비스(4-하이드록시페닐)프탈이미딘(또한 N-페닐 페놀프탈레인 비스페놀, "PPBP", 또는 3,3-비스(4-하이드록시페닐)-2-페닐이소인돌린-1-온으로도 알려짐), 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로hex산(DMBPC), 및 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hex산(이소포론 비스페놀)을 포함한다.

[0032] 폴리(페닐렌 에테르)는 화학식 (VI)의 반복 구조 단위를 포함한다:



[0033]

[0034]

상기 화학식에서, 각각의 구조 단위에 대해, 각각의 Z^1 은 독립적으로 할로젠, 비치환 또는 치환 C_1-C_{12} 하이드로카빌이고, 단, 상기 하이드로카빌기는 3급 하이드로카빌, C_1-C_{12} 하이드로카빌티오, C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시, 또는 2개 이상의 탄소 원자가 할로젠 및 산소 원자를 분리시키는 C_2-C_{12} 할로하이드로카빌옥시가 아니며; 각각의 Z^2 는 독립적으로 수소, 할로젠, 비치환 또는 치환 C_1-C_{12} 하이드로카빌이고, 단, 상기 하이드로카빌기는 3급 하이드로카빌, C_1-C_{12} 하이드로카빌티오, C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시 또는 2개 이상의 탄소 원자가 할로젠 및 산소 원자를 분리시키는 C_2-C_{12} 할로하이드로카빌옥시가 아니다.

[0035]

상기 폴리(페닐렌 에테르)는 통상적으로 하이드록시기에 대해 오르쏘 자리에 위치한 아미노알킬 함유 말단기(들)를 갖는 분자를 포함할 수 있다. 또한, 테트라메틸디페노퀸은 부산물이 존재하는 반응 혼합물로부터 통상적으로 얻어지는 테트라메틸 디페노퀸(TMDQ) 말단기가 종종 존재한다.

[0036]

상기 폴리(페닐렌 에테르)는 호모폴리머, 코폴리머, 그래프트 코폴리머, 이오노머(ionomer), 또는 블록 코폴리머 뿐만 아니라, 상술한 것 중 적어도 1종을 포함하는 조합의 형태일 수 있다. 폴리(페닐렌 에테르)는 2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌 에테르 단위와 선택적으로 조합된 2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르 단위를 포함하는 폴리페닐렌 에테르를 포함한다.

[0037]

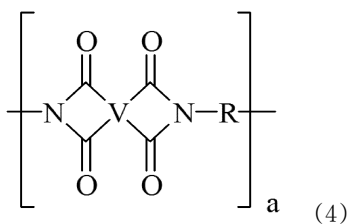
상기 폴리(페닐렌 에테르)는 모노하이드록시방향족 화합물(들), 예를 들어, 2,6-자일레놀 및/또는 2,3,6-트리메틸페놀의 산화적 커플링(oxidative coupling)에 의해 제조될 수 있다. 촉매 시스템이 이러한 커플링에 일반적으로 사용된다. 이들은 다양한 다른 재료, 예를 들어, 2차 아민, 3차 아민, 할라이드, 또는 상술한 것 중 2종 이상의 조합과 보통 조합된 중금속 화합물(들), 예를 들어, 구리, 망간, 또는 코발트 화합물을 함유할 수 있다.

[0038]

상기 폴리에테르이미드는 폴리에테르이미드 호모폴리머, 예를 들면, 폴리에테르이미드, 폴리에테르이미드 코폴리머, 예를 들면, 폴리에테르이미드술폰, 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 폴리에테르이미드는, 이에 한정되는 것은 아니지만, ULTEM*, EXTEM*, 및 SILTEM* 브랜드(* SABIC Innovative Plastics IP B.V.의 상표)로 SABIC Innovative Plastics에 의하여 판매되는 것들과 같은, 공지의 폴리머를 포함한다.

[0039]

일 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 화학식 (4)의 것이다:



[0040]

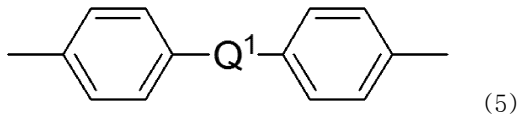
[0041]

상기 화학식 (4)에서, a는 1 초과이고, 예를 들어, 10 내지 1000 또는 그 이상, 또는 더욱 구체적으로 10 내지 500이다. 화학식 (4)에서 V기는 에테르기(본 명세서에서 사용되는 것과 같은 폴리에테르이미드) 또는 에테르기와 아릴렌 술폰기의 조합(폴리에테르이미드 술폰)을 함유하는 4가 연결기이다. 이러한 연결기는 하기를 포함하나, 이에 한정되지 않는다: (a) 에테르기, 아릴렌 술폰기, 또는 에테르기와아릴렌 술폰기의 조합으로 선택적으로 치환되고, 5개 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 포화, 불포화 또는 방향족 모노사이클릭 및 폴리사이클릭; 및 (b) 에테르기 또는 에테르기, 아릴렌 술폰기, 및 아릴렌 술폰기의 조합으로 치환되고, 1개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 알킬기; 또는 이들 중 하나 이상을 포함하는 조합. 적절한 추가 치환기는 아미드, 에스테르 및 이들 중 하나 이상을 포함하는 조합을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0042]

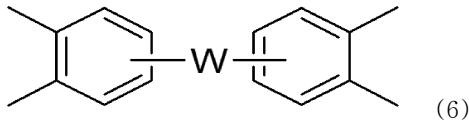
화학식 (4)에서 R기는 하기와 같은 치환 또는 비치환 2가 유기기를 포함하나, 이에 한정되지 않는다: (a) 6개

내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기 및 이의 할로젠화 유도체; (b) 2개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기; (c) 3개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 (d) 화학식 (5)의 2가지:

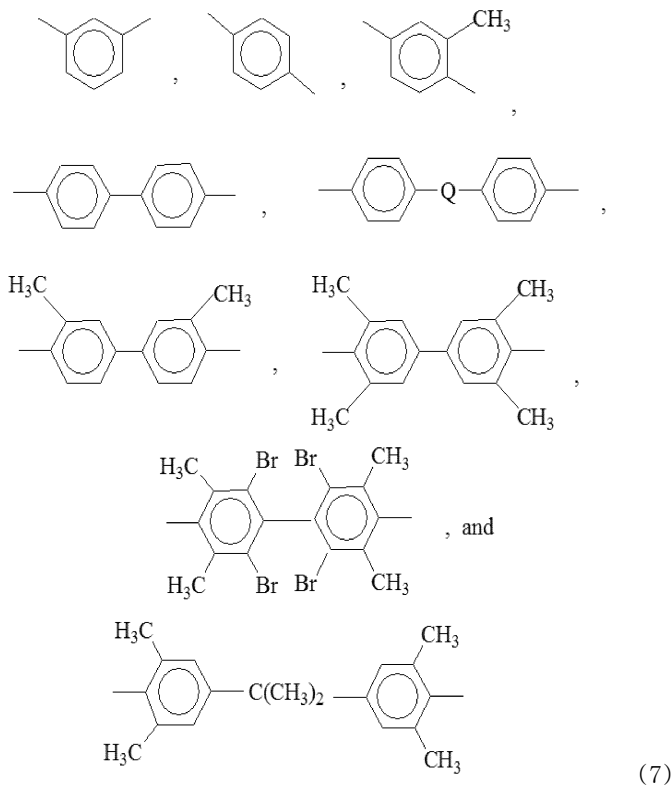


[0044] 상기 화학식 (5)에서, Q¹은 2가 모이어티, 예를 들어, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}- (여기서, y는 1 내지 5의 정수이다), 및 퍼플루오로알킬렌기를 포함하는 이들의 할로젠화 유도체를 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0045] 일 구현예에서, 연결기 V는 화학식 (6)의 4가 방향족기를 포함하나, 이에 한정되지 않는다:

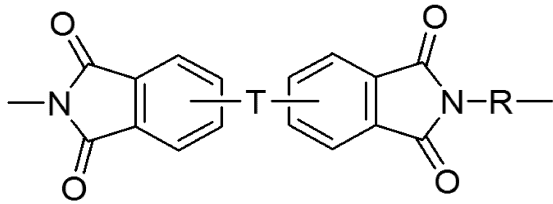


[0047] 상기 화학식 (6)에서, W는 -O-, -SO₂-, 또는 화학식 -O-Z-O- 기를 포함하는 2가 모이어티이고, 상기 -O- 또는 상기 -O-Z-O-기의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3', 또는 4,4' 위치에 존재하고, Z는 화학식 (7)의 2가 기를 포함하나, 이에 한정되지 않는다:



[0049] 상기 화학식 (4)에서, Q¹은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}- (여기서, y는 1 내지 5의 정수이다), 및 퍼플루오로알킬렌기를 포함하는 이들의 할로젠화 유도체를 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0050] 구체적인 일 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 1개 초과, 구체적으로 10 내지 1,000, 또는 더욱 구체적으로, 10 내지 500개의 화학식 (8)의 구조 단위를 포함한다:



(8)

[0051]

[0052]

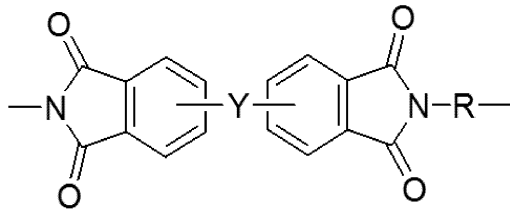
상기 화학식 (8)에서, T는 -O- 또는 화학식 -O-Z-O-의 기이고, 상기 -O- 또는 상기 -O-Z-O-기의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3', 또는 4,4' 위치에 존재하고; Z는 상술한 바와 같은 화학식 (7)의 2가 기이고; 및 R은 위의 화학식 (4)에서 정의된 바와 같은 2가 기이다.

[0053]

다른 구체적인 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드 술폰은 에테르기 및 술폰기를 포함하는 폴리에테르이미드이고, 여기서, 화학식 (4)에서 연결기 V 및 R기의 적어도 50 몰%는 2가 아릴렌 술폰기를 포함한다. 예를 들어, 모든 연결기 V가 아릴렌 술폰기를 포함하고 R기는 아릴렌 술폰기를 포함할 수 없거나; 또는 모든 R기가 아릴렌 술폰기를 포함하고 연결기 V는 아릴렌 술폰기를 포함할 수 없거나; 또는 아릴렌 술폰이 연결기 V 및 R기의 일부에 존재할 수 있고, 단, 아릴렌 술폰기를 함유하는 V 및 R기의 총 몰 분율이 50 몰% 이상이다.

[0054]

더더욱 구체적으로, 폴리에테르이미드 술폰은 1개 초과, 구체적으로 10개 내지 1000개, 또는 더욱 구체적으로 10개 내지 500개의 화학식 (9)의 구조 단위를 포함할 수 있다:



(9),

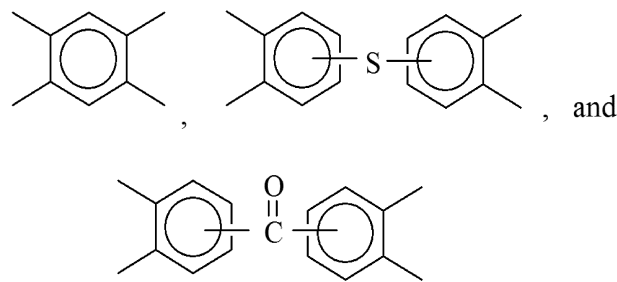
[0055]

[0056]

상기 화학식 (9)에서, Y는 -O-, -SO₂-, 또는 화학식 -O-Z-O- 기이고, 여기서, 상기 -O-, -SO₂-, 또는 -O-Z-O-기의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3', 또는 4,4' 위치에 존재하며, Z는 위에서 정의된 바와 같이 화학식 (7)의 2가 기이고, R은 위에서 정의된 바와 같이 화학식 (4)의 2가 기이며, 단, 화학식 (9)에서 Y 몰수 + R 몰수의 총합의 50 몰% 초과가 -SO₂-기를 함유한다.

[0057]

상기 폴리에테르이미드 및 폴리에테르이미드 술폰은 에테르 또는 에테르 및 술폰기를 함유하지 않는 연결기 V, 예를 들어, 화학식 (10)의 연결기를 선택적으로 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다:



(10).

[0058]

[0059]

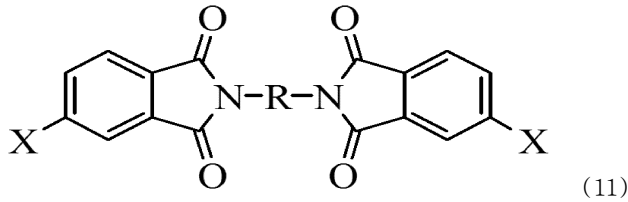
이러한 연결기를 함유하는 이미드 단위는 일반적으로 총 단위 개수의 0 내지 10 몰%, 구체적으로 0 내지 5 몰% 범위의 양으로 존재한다. 일 구현예에서, 추가적인 연결기 V가 상기 폴리에테르이미드 및 폴리에테르이미드 술폰에 존재하지 않는다.

[0060]

다른 구체적 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 10 내지 500개의 화학식 (8)의 구조 단위를 포함하고, 상기 폴리에테르이미드 술폰은 10 내지 500개의 화학식 (9)의 구조 단위를 함유한다.

[0061]

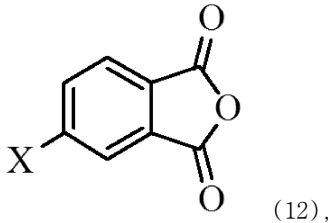
상기 폴리에테르이미드 및 폴리에테르이미드 술폰은 화학식 (11)의 비스(프탈이미드)의 반응을 포함하나 이에 제한되지 않는 다양한 방법으로 제조될 수 있다:



[0062]

[0063]

상기 화학식 (11)에서, R은 상술한 바와 같고, X는 니트로기 또는 할로겐이다. 비스-프탈이미드(11)는, 예를 들면, 화학식 (12)의 대응하는 무수물과 화학식 (13)의 유기 디아민의 축합에 의해 형성될 수 있다:



[0064]

[0065]

상기 화학식 (12)에서, X는 니트로기 또는 할로겐이다.

[0066]



[0067]

상기 화학식 (13)에서, R은 화학식 (4)와 관련하여 상술한 바와 같다.

[0068]

화학식 (13)의 아민 화합물의 예시적인 예는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 트리메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 1,12-도데칸디아민, 1,18-옥타데칸디아민, 3-메틸헵타메틸렌디아민, 4,4-디메틸헵타메틸렌디아민, 4-메틸노나메틸렌디아민, 5-메틸노나메틸렌디아민, 2,5-디메틸헥사메틸렌디아민, 2,5-디메틸헵타메틸렌디아민, 2,2-디메틸프로필렌디아민, N-메틸-비스(3-아미노프로필) 아민, 3-메톡시헥사메틸렌디아민, 1,2-비스(3-아미노프로폭시)에탄, 비스(3-아미노프로필) 술폰아이드, 1,4-사이클로헥산디아민, 비스-(4-아미노사이클로헥실) 메탄, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, m-자일렌디아민, p-자일렌디아민, 2-메틸-4,6-디에틸-1,3-페닐렌-디아민, 5-메틸-4,6-디에틸-1,3-페닐렌-디아민, 벤지딘, 3,3'-디메틸벤지딘, 3,3'-디메톡시벤지딘, 1,5-디아미노나프탈렌, 비스(4-아미노페닐) 메탄, 비스(2-클로로-4-아미노-3,5-디에틸페닐) 메탄, 비스(4-아미노페닐) 프로판, 2,4-비스(b-아미노-t-부틸) 톨루엔, 비스(p-b-아미노-t-부틸페닐)에테르, 비스(p-b-메틸-o-아미노페닐) 벤젠, 비스(p-b-메틸-o-아미노페닐) 벤젠, 1,3-디아미노-4-이소프로필벤젠, 비스(4-아미노페닐) 에테르 및 1,3-비스(3-아미노프로필) 테트라메틸디실록산을 포함한다. 이들 아민의 혼합물이 사용될 수 있다. 술폰기를 함유하는 화학식 (13)의 아민 화합물의 예시적인 예는 디아미노 디페닐 술폰(DDS) 및 비스(아미노페녹시 페닐) 술폰(BAPS)를 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 상술한 아민들 중 임의의 것을 포함하는 조합이 사용될 수 있다.

[0069]

상기 폴리에테르이미드는 상전이 촉매의 존재 또는 부존재 하에서, 비스(프탈이미드) (11)와 화학식 HO-V-OH의 디하이드록시 치환된 방향족 탄화수소의 알칼리 금속염의 반응에 의해 합성될 수 있고, 여기서, V는 상술한 바와 같다. 적절한 상전이 촉매가 미국 특허공보 제5,229,482호에 개시되어 있다. 구체적으로, 상기 디하이드록시 치환된 방향족 탄화수소는 비스페놀, 예를 들어, 비스페놀 A이다. 비스페놀의 알칼리 금속염과 다른 디하이드록시 치환된 방향족 탄화수소의 알칼리 금속염의 조합이 사용될 수 있다.

[0070]

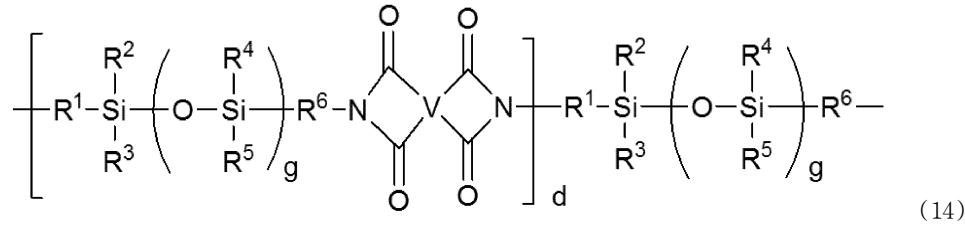
일 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 화학식 (8)의 구조 단위를 포함하고, 여기에서 각각의 R은 독립적으로 p-페닐렌 또는 m-페닐렌 또는 상술한 것 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물이고; 및 T는 화학식 -O-Z-O-기이며, 여기에서, 상기 -O-Z-O-기의 2가 결합은 3,3' 위치에 존재하고, Z는 2,2-디페닐렌프로판 기(비스페놀 A 기)이다. 일 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드 술폰은 화학식 (9)의 구조 단위를 포함하고, 여기에서, R기의 적어도 50 몰%가 화학식 (7)의 것이고, Q는 -SO₂-이며, 나머지 R기는 독립적으로 p-페닐렌 또는 m-페닐렌 또는 상술한 것 중 적어도 하나를 포함하는 조합이고; T는 화학식 -O-Z-O-의 기이고, 여기서, 상기 -O-Z-O-기의 2가 결합은 3,3' 위치에 존재하고, Z는 2,2-디페닐렌프로판기이다.

[0071]

상기 폴리에테르이미드 및 폴리에테르이미드 술폰은 단독으로 또는 서로 및/또는 상기 개시된 폴리머 재료의 다른 것과 조합하여 본 발명의 폴리머 성분을 제작하는 데 사용될 수 있다. 일 구현예에서, 단지 상기 폴리에테르

이미드만이 사용된다. 일 구현예에서, 폴리에테르이미드:폴리에테르이미드 술폰의 중량비는 99:1 내지 50:50일 수 있다.

[0072] 실록산 폴리에테르이미드는 폴리실록산/폴리에테르이미드 블록 공중합체의 총 중량을 기준으로, 0 초과 40 중량 % (wt%) 미만의 실록산 함량을 갖는 폴리실록산/폴리에테르이미드 블록 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 블록 공중합체는 화학식 (14)의 실록산 블록을 포함한다:



[0073] 상기 화학식 (14)에서, R¹⁻⁶은 각각 독립적으로, 5개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 포화, 불포화, 또는 방향족 모노사이클릭기, 5개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 포화, 불포화, 또는 방향족 폴리사이클릭기, 1개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 알킬기, 및 2개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택되고, V는 5개 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환, 포화, 불포화, 또는 방향족 모노사이클릭 및 폴리사이클릭기, 1개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 알킬기, 2개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 알케닐기, 및 상술한 연결기들 중 적어도 하나를 포함하는 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 4가 연결기이고, g는 1 내지 30이고, d는 2 내지 20이다. 상업적으로 입수 가능한 실록산 폴리에테르이미드가 SABIC Innovative Plastics로부터 브랜드명 SILTEM*(SABIC Innovative Plastics IP B.V.의 상표)으로 입수될 수 있다.

[0074] 상기 폴리에테르이미드 수지는 예를 들어, 미국 특허공보 제3,875,116호; 제6,919,422호 및 제6,355,723호에 기술된 바와 같은 폴리에테르이미드, 예를 들어, 미국 특허공보 제4,690,997호, 제4,808,686호에 기술된 바와 같은 실리콘 폴리에테르이미드, 미국 특허공보 제7,041,773호에 기술된 바와 같은 폴리에테르이미드 술폰, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 이러한 특허들의 각각의 전문이 본 명세서에 통합된다.

[0075] 상기 폴리에테르이미드는 파라-쿠밀 페놀, 지방족 아민, 또는 방향족 아민과 같은 말단 캡핑제로 종결(말단 캡핑)될 수 있다.

[0076] 상기 폴리에테르이미드는 다양한 히드록실 기의 양을 가질 수 있다. 상기 히드록실 기의 양은 100 ppm 이상 내지 600 ppm 이하일 수 있다. 더 구체적으로, 상기 히드록실 기의 양은 200 ppm 내지 600 ppm 이하, 더 구체적으로 400 내지 600ppm 일 수 있다.

[0077] 상기 폴리에테르이미드는 폴리스티렌 표준을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정하였을 때, 5,000 내지 100,000 그램/몰(g/mole)의 중량 평균 분자량(Mw)을 가질 수 있다. 몇몇 구현예에서, 상기 Mw는 10,000 내지 80,000일 수 있다. 본 명세서에서 사용된 분자량은 절대 중량 평균된 분자량(Mw)을 지칭한다.

[0078] 상기 폴리에테르이미드는 25°C에서 m-크레졸 내에서 측정하였을 때, 0.2 데시리터/그램(dl/g) 이상의 고유 점도를 가질 수 있다. 이러한 범위 내에서, 상기 고유 점도는 25°C에서 m-크레졸 내에서 측정하였을 때, 0.35 내지 1.0 dl/g일 수 있다.

[0079] 상기 폴리에테르이미드는 ASTM 시험 D3418에 따라 시차주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정하였을 때, 180°C 초과, 구체적으로 200°C 내지 500°C의 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 몇몇 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드 및 특히, 폴리에테르이미드는 240 내지 350°C의 유리 전이 온도를 갖는다.

[0080] 상기 폴리에테르이미드는 6.7 킬로그램(kg) 중량을 사용하여 340 내지 370°C에서 ASTM(American Society for Testing Materials) DI 238에 의해 측정하였을 때, 0.1 내지 10 그램/분(g/min)의 용융 지수를 가질 수 있다.

[0081] 상기 폴리에테르이미드는 벤질릭(benzylic) 양성자가 실질적으로 없을 수 있다(100 ppm 미만). 상기 폴리에테르이미드는 벤질릭 양성자가 없을 수 있다. 상기 폴리에테르이미드 수지는 100 ppm 미만의 벤질릭 양성자의 양을 가질 수 있다. 일 구현예에서, 벤질릭 양성자의 양은 0 초과 내지 100 ppm 미만의 범위이다. 다른 구현예에서, 벤질릭 양성자의 양은 검출가능하지 않다.

[0082] 상기 폴리에테르이미드는 할로젠 원자가 실질적으로 없을 수 있다(100 ppm 미만). 상기 폴리에테르이미드는 할

로겐 원자가 없을 수 있다. 상기 폴리에테르이미드는 100 ppm 미만의 할로겐 원자의 양을 가질 수 있다. 일 구현예에서, 할로겐 원자의 양은 0 초과 내지 100 ppm 미만의 범위이다. 다른 구현예에서, 할로겐 원자의 양은 검출가능하지 않다.

- [0084] 상기 섬유는 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 폴리파라페닐렌 테레프탈아미드 섬유, 및 이들의 조합을 포함한다. 상기 섬유는 원형 또는 비원형 단면을 가질 수 있다. 일 구현예에서, 평평한 유리 섬유(flat glass fibers)가 사용될 수 있다. 상기 섬유는 S-유리, E-유리, 연속 유리(Continuous Glass), 산업용 탄소 섬유, 항공 탄소 섬유(aerospace carbon fibers), 연속 탄소 섬유, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 섬유의 양은 응용 분야에 따라 변화할 수 있으며, 섬유 및 폴리머 매트릭스의 합계 중량을 기준으로 0 초과 내지 60 중량 % 이하의 범위일 수 있다.
- [0085] 상기 폴리에테르이미드 호제처리된 섬유는 상기 섬유의 중량을 기준으로 0 초과 내지 7 중량 퍼센트의 호제 백분율(sizing percentage), 또는 더 구체적으로, 0 초과 내지 5 중량 퍼센트의 호제 백분율을 가질 수 있다.
- [0086] 상기 폴리에테르이미드 호제처리된 섬유의 직경은 1 내지 20 마이크로미터(μm), 또는 더 구체적으로 2 내지 15 μm 일 수 있다.
- [0087] 상기 폴리에테르이미드 호제처리된 섬유의 밀도는 0.5 내지 7 그램/세제곱 센티미터(g/cm^3), 또는 더 구체적으로 1 내지 4 g/cm^3 미만일 수 있다.
- [0088] 상기 에폭시 호제처리된 섬유는 상기 섬유의 중량을 기준으로 0 초과 내지 7 중량 퍼센트의 호제 백분율, 또는 더 구체적으로, 0 초과 내지 5 중량 퍼센트의 호제 백분율을 가질 수 있다.
- [0089] 상기 에폭시 호제처리된 섬유의 직경은 1 내지 20 마이크로미터(μm), 또는 더 구체적으로 2 내지 15 μm 일 수 있다.
- [0090] 상기 에폭시 호제처리된 섬유의 밀도는 0.5 내지 7 그램/세제곱 센티미터(g/cm^3), 또는 더 구체적으로 1 내지 4 g/cm^3 미만일 수 있다.
- [0091] 상기 폴리에테르이미드 매트릭스는 클로로-치환된 폴리에테르이미드 매트릭스일 수 있다. 상기 탄소 섬유는 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유일 수 있다. 상기 클로로-치환된 폴리에테르이미드 매트릭스 및 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유를 포함하는 복합체는 65 내지 500 메가파스칼(MPa), 또는 더 구체적으로 66 내지 300 MPa, 또는 더 구체적으로 68 내지 120 MPa의 계면 전단 강도(interfacial shear strength)를 가질 수 있다.
- [0092] 상기 탄소 섬유는 에폭시 호제처리된 탄소 섬유일 수 있다. 상기 클로로-치환된 폴리에테르이미드 매트릭스 및 에폭시 호제처리된 탄소 섬유를 포함하는 복합체는 65 내지 500 MPa, 또는 더 구체적으로 70 내지 300 MPa, 또는 더 구체적으로 73 내지 120 MPa의 계면 전단 강도를 가질 수 있다.
- [0093] 상기 폴리에테르이미드 매트릭스는 파라-쿠밀 페놀 중결된 폴리에테르이미드 일 수 있다. 상기 탄소 섬유는 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유일 수 있다. 상기 파라-쿠밀 페놀 중결된 폴리에테르이미드 매트릭스 및 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유를 포함하는 복합체는 57 내지 500 MPa, 또는 더 구체적으로 60 내지 300 MPa, 또는 더 구체적으로 60 내지 120 MPa의 계면 전단 강도를 가질 수 있다.
- [0094] 상기 파라-쿠밀 페놀 중결된 폴리에테르이미드 매트릭스 및 에폭시 호제처리된 탄소 섬유를 포함하는 복합체는 57 내지 500 MPa, 또는 더 구체적으로 65 내지 300 MPa, 또는 더 구체적으로 68 내지 120 MPa의 계면 전단 강도를 가질 수 있다. 상기 폴리에테르이미드 매트릭스는 지방족 아민 중결된 폴리에테르이미드 일 수 있다.
- [0095] 상기 폴리에테르이미드 매트릭스는 지방족 아민 중결된 폴리에테르이미드 일 수 있다. 상기 지방족 아민 중결된 폴리에테르이미드 매트릭스 및 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유를 포함하는 복합체는 57.7 내지 500 MPa, 또는 더 구체적으로 60 내지 300 MPa, 또는 더 구체적으로 60 내지 120 MPa의 계면 전단 강도를 가질 수 있다.
- [0096] 상기 지방족 아민 중결된 폴리에테르이미드 매트릭스 및 에폭시 호제처리된 탄소 섬유를 포함하는 복합체는 55 내지 500 MPa, 또는 더 구체적으로 65 내지 300 MPa, 또는 더 구체적으로 70 내지 120 MPa의 계면 전단 강도를 가질 수 있다.

- [0097] 상기 폴리에테르이미드 매트릭스는 방향족 아민 중결된 폴리에테르이미드 일 수 있다. 상기 방향족 아민 중결된 폴리에테르이미드 매트릭스 및 에폭시 호제처리된 탄소 섬유를 포함하는 복합체는 52 내지 500 MPa, 또는 더 구체적으로 60 내지 300 MPa, 또는 더 구체적으로 65 내지 120 MPa의 계면 전단 강도를 가질 수 있다.
- [0098] 상기 방향족 아민 중결된 폴리에테르이미드 매트릭스 및 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유를 포함하는 복합체는 52 내지 500 MPa, 또는 더 구체적으로 54.6 내지 300 MPa, 또는 더 구체적으로 54.6 내지 120 MPa의 계면 전단 강도를 가질 수 있다.
- [0099] 유리하게는, 본 발명에 의하여 포괄되는 상기 복합체는 유용한 성질을 제공할 수 있으며 수많은 시장 및 산업에서 다양한 물품을 만드는 데 사용될 수 있다. 자동차 산업에서, 예를 들면, 핸들(wheel), 차체 패널(body panel), 및 후드 하부 물품(under the hood article)이 우리의 복합체로 만들어질 수 있다. 스포츠 용품에서, 본 복합체는 자전거 프레임, 테니스 라켓, 골프채, 보트 및 카누를 만드는 데 사용될 수 있다. 항공 우주 분야에서, 본 복합체는 초소형 비행체(microair vehicle), 초경량 비행 장치(ultra light aviation device), 엔진 부품, 및 인테리어 패널을 만드는 데 사용될 수 있다. 소비자 물품에서, 본 복합체는 노트북 컴퓨터, 서류가방(briefcase), 및 휴대용 장치를 만드는 데 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 폴리에테르이미드 매트릭스; 및 폴리에테르이미드로 호제처리된 탄소 섬유, 에폭시로 호제처리된 탄소 섬유, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 호제처리된 탄소 섬유를 포함하는 물품을 포함한다. 다른 구현예에서, 본 발명의 범위는 상기 물품이 핸들, 차체 패널, 후드 하부 물품, 자전거 프레임, 테니스 라켓, 골프채, 보트, 카누, 초소형 비행체, 초경량 비행 장치, 엔진 부품, 인테리어 패널, 노트북 컴퓨터, 서류가방, 및 휴대용 장치로 이루어진 군으로부터 선택되고, 그러한 물품이 각각 폴리에테르이미드 매트릭스; 및 폴리에테르이미드로 호제처리된 탄소 섬유, 에폭시로 호제처리된 탄소 섬유, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 호제처리된 탄소 섬유를 포함하는 구현예를 포함한다.
- [0100] 실시예
- [0101] 본 발명은 이하의 예시적인 실시예에서 더 설명되며, 여기에서 모든 부 및 백분율은 달리 표시되지 않는 한 중량부 및 중량 백분율이다.
- [0102] 실시예 1-15
- [0103] 재료: 사용된 섬유, 및 언급된 섬유의 물리적 성질은 다음의 표 1에 보여진다.

표 1

[0104]

| 탄소 섬유의 물리적 성질 | | | |
|--|----------------------------------|--|---|
| 탄소 섬유 타입 | 호제처리되지 않은 탄소 섬유(CF-A) | 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유(CF-B) | 에폭시 호제처리된 탄소 섬유(CF-C) |
| 상업적 등급 이름 및/또는 공급자 상세 | Toho Tenax Europe GmbH로부터 입수한 샘플 | Toho Tenax Europe GmbH로부터 PCS082101로 상업적으로 입수함 | Toho Tenax Europe GmbH로부터 Tenax® HTS45로 상업적으로 입수함 |
| 강도 [MPa] | 4250 | 4100 | 4500 |
| 모듈러스 [GPa] | 225 | 220 | 240 |
| 토우 크기 [K] | 24 | 24 | 24 |
| 호제처리 [%] | 0 | 2-3 | 1.3 |
| 필라멘트 D [μ m] | 7 | 7 | 7 |
| 밀도 [g/cm ³] | 1.81 | 1.81 | 1.77 |
| 조도(AFM*에 의한) | 30.2 | 71.6/30.8 | (진행중) |
| 호제 처리 화학 (TDS** 및 ATR/FTIR 이미징에 의한) | 호제 처리 없음 | PEI (페녹시)개질 폴리우레탄 | 에폭시 |
| AFM* - 원자 힘 현미경 (Atomic Force Microscopy) | | | |
| TDS** - 열 탈착 분광학 (Thermal Desorption Spectroscopy) | | | |

[0105] 사용된 수지는 다음의 표 2에 보여진다:

표 2

| 폴리머 매트릭스 | 화학적 설명 |
|----------|--|
| 수지 A | 비스페놀 A 디안하이드라이드 및 메타페닐렌 다이아민으로부터 만들어진 폴리에테르이미드, 중량 평균 분자량 55,000 |
| 수지 B | 파라쿠밀 페놀 중결된 폴리에테르이미드, 중량 평균 분자량 45,000 |
| 수지 C | 지방족 아민 중결된 폴리에테르이미드, 중량 평균 분자량 39,400 |
| 수지 D | 비스페놀 A 디안하이드라이드 및 메타페닐렌 다이아민으로부터 만들어진 폴리에테르이미드, 중량 평균 분자량 45,000 |
| 수지 E | 아닐린 중결된 폴리에테르이미드, 중량 평균 분자량 48,000 |

- [0107] 상기 세 개의 다른 탄소 섬유 재료 및 다섯 개의 열가소성 수지를 가지고 단일 섬유 복합체(single fiber composite)를 이하에 설명된 온도 체제(temperature regime)를 따라 제조하였다. 이후 섬유-매트릭스 전단 강도를 단섬유 인발 방법(single fiber pull-out method)에 의하여 검사하였다.
- [0108] 섬유 표면 분석: 상기 수지와 탄소 섬유 사이의 기계적 맞물림(interlocking)에 기여하여 더 좋은 접착력을 낳기 때문에 탄소 섬유의 표면 조도는 중요하다. 원자 힘 현미경(AFM) 높이 및 상 이미지가 긴 탄소 섬유(LCF)의 표면 모폴로지를 보여준다. 호제처리되지 않은 LCF는 마루와 홈을 갖는 매끄러운 표면을 보여준다.
- [0109] PEI 호제처리된 LCF 및 에폭시 호제처리된 LCF는 표면 모폴로지상 불균일 표면처리 코팅(non-uniform sizing coating)을 보여준다. 그 표면은 또한 세로방향 마루 및 홈을 보여준다. 코팅 재료의 응집(aggregation)이 없는 영역에서의 조도는 약 30 nm이고, 코팅 재료의 응집이 있는 영역에서의 조도는 훨씬 더 높다.
- [0110] 호제 처리의 화학적 분석: 열 탈착 분광학 방법(TDS) 및 ATR/FTIR 이미징 방법을 이용하여 화학적 분석을 실시하였다. 이 분석은 탄소 섬유 위에 존재하는 호제처리 타입의 지표를 제공한다. 흥미롭게도, 탄소 섬유의 표면 위의 추가적인 화합물은 Armoslip 18로도 알려져 있고 윤활제로서 통상적으로 사용되는 지방족 장쇄 13-Docosenamide로 확인되었다. 이것은 탄소 섬유 표면 위에 균일하게 분산되지 않았으며 오히려 작은 크기의 도메인 내에 더 국소화되었다. 이는 탄소 섬유를 취급하는 데 추가적인 용이함을 제공하고 취급 도중 손상을 방지하기 위하여 사용될 수 있다.
- [0111] 복합체 시료 제조: 복합체 제조 도중 거품이 형성되는 것을 방지하기 위하여, 수지 알갱이들을 더 작은 크기로 절단하고 5시간 동안 150°C에서 건조하였다. 건조 후에 수지 알갱이들/조각들을 실리카 겔과 함께 작은 용기 내에 저장하였다. 시험 설비에 맞도록 디자인된 금속 기체를 340°C로 가열하였다. 작은 조각의 수지를 위치시키고 거품이 없는 완전한 방울(droplet)이 형성될 때까지 360°C로 가열하였다.
- [0112] 폴리머 방울 내에 똑바로 매립된 하나의 섬유 세그먼트로 이루어진 단일 섬유 복합체 시료를 시료 홀더 위에 고정하였다. 도 1은 샘플 홀더(105) 상에 배치된, 열가소성 폴리머 방울(104) 내에 매립된 탄소 섬유(103)의 모식적인 사진이다. 탄소 섬유(103)는 섬유 홀더(102)에 접착제로 고정된다. 섬유 홀더(102)는 인발 방향(101)으로 상기 방울(104)로부터 인발될 수 있다.
- [0113] 매립을 위하여, 하나의 탄소 섬유를 도 1에 보여진 바와 같은 섬유 방향으로 상기 방울 안으로 밀어 넣었다(이는 현미경 하에서 실행되었다). 매립 후, 상기 단일 탄소 섬유 복합체를 대략 5 분 내에 주위 온도로 냉각하였으며(공기 흐름은 제어되지 않았다), 이는 대략 20 내지 30 도 Kelvin/분(K/min)의 냉각 속도이었다.
- [0114] 상기 시료의 결과적인 매립 길이는 대략 18 내지 180 마이크로미터에서 변화하였다. 더 긴 매립 길이는 섬유 인발 대신에 섬유 파괴가 일어나는 힘으로 연결된다.
- [0115] 샘플은 제조된 후 24 시간보다 더 일찍 시험되지 않았다. 각각의 샘플의 섬유 직경을 투과광 모드에서 보정된 광 현미경(calibrated light microscope)하에서 결정하였다.
- [0116] 단일 섬유 복합체를 다음의 온도에서 제조하였다:
- [0117] 섬유 CF-A, CF-B, CF-C와 수지 A는 340 °C,
- [0118] 섬유 CF-A, CF-B, CF-C와 수지 B는 340 °C,
- [0119] 섬유 CF-A, CF-B, CF-C와 수지 C는 310 °C,
- [0120] 섬유 CF-A, CF-B, CF-C와 수지 D는 340 °C,

- [0121] 섬유 CF-A, CF-B, CF-C와 수지 E는 340 ℃.
- [0122] 단일 섬유 인발 시험: 복합체 재료의 성질은 주로 계면상에서의 수지와 섬유 사이의 상호작용의 함수이다. 계면 전단 강도는 이들 상호작용의 강도에 대한 지표를 제공하는 파라미터이다. 계면 전단 강도를 측정하는 가장 이용되는 방법중의 하나가 인발 시험이다. 인발 시험을 수행하는 데 사용되는 설비가 도 2에 보여지며, 이는 단일 섬유 인발 시험에 사용되는 마이크로인장 시험기(200)를 보인다. 마이크로인장 시험기(200)는 압전 작동기(201; piezo actuator), 및 강성 프레임(202; stiff frame) 위에 배치된 압전 힘 변환기(203; piezo force transducer)를 포함한다. 압전 힘 변환기(203)는 1mN 내지 최대 50N의 하중을 갖는 'Kistler 9207' 타입이다. 압전 작동기(201)는 폐쇄 루프 제어에서 180 마이크로미터를 이동할 수 있다. 두 성분은 강성 프레임 위에 장착되어 있다. 시험은 1 마이크로미터/초의 일정한 스피드 및 23℃의 주위 온도에서 수행되었다. 수지 방울 안으로의 탄소 섬유의 매립 길이는 18 내지 180 마이크로미터이었다.
- [0123] 샘플을 상기 마이크로 인장 시험기로 옮기고 탄소 섬유의 자유단을 압전 힘 변환기에 연결된 다른 삽입구 상에 초강력 접착제(super glue)로 부착하였다. 시험 도중에, 단일 탄소 섬유의 인발을 현미경하에서 관찰하였다.
- [0124] 도 3은 단일 섬유 복합체로부터 단일 탄소 섬유를 인발하는데 소요되는 힘을, 섬유 변위의 함수로서, 나타내는 예시적인 마이크로인장 시험 데이터를 보여준다. 이 도면은 각각의 섬유-수지 시스템에 대하여 얻어진 데이터의 예이다. 구체적인 값들은 시스템마다 상당히 다르다. 하나의 점만이 각 데이터 세트로부터 사용된다. 사용된 점은 최대 힘이다. 각각의 섬유-수지 시스템에 대하여 10회 측정을 수행하였다. 이들 10회 측정은 도 3의 그래프에서 복수 개의 선으로 나타난다. 10회 측정의 각각은 최대 힘을 포함한다. 이들 10회 측정으로부터 평균 최대 값이 계면 전단 강도로서 결정될 수 있다. 도 3의 구체적인 데이터는 수지 A, 클로로 치환된 폴리에테르이미드, 및 섬유 C, 에폭시 호제처리된 탄소 섬유를 사용한 인발 시험을 수행함으로써 생성된 것이다. 이 섬유-수지 시스템은 본 개시의 표 3에서 실시예 1로 보여진다. 도 3은 밀리미터 단위의 변위와 관련하여 수지 방울로부터 단일 섬유를 인발하는 데 소요되는 뉴톤(N) 단위의 힘을 보인다. 특정한 섬유-수지 시스템에 대하여 계면 전단 강도를 계산하는 데 상기 최대 힘을 사용하였다. 아래에서 보고하는 바와 같이, 도 3에 도시된 특정한 섬유-수지 시스템 C-A에 대하여 계면 전단 강도의 값은 76.4 MPa이다.
- [0125] 단일 섬유 복합체로부터 단일 탄소 섬유를 인발하는 데 필요한 힘의 최대값이 Kelly-Tyson 모델을 사용하여 섬유와 수지 사이의 계면 전단 강도를 계산하는 데 사용된다.
- [0126] 모든 시험을 23℃의 주위 온도에서 수행하였다. 전단 강도를 주문 제작한 마이크로인장 시험기(도 1-2를 보라)로 측정하였다. 변위는 압전 작동기로 발생되며, 힘은 압전 힘 변환기로 기록된다. 상기 변환기는 'Kistler 9207'이며, $F_{max} = 50N$ 의 최대 하중 및 1 mN의 힘 분해능(force resolution)을 갖는다. 상기 작동기는 폐쇄 루프 제어에서 180 마이크로미터를 이동할 수 있다. 두 성분은 강성 프레임 위에 장착되어 있다. 시험 동안, 시료 홀더는 상기 작동기에 장착되고 상기 섬유는 힘 변환기에 부착된다. 시험은 1 μm /초의 일정한 스피드에서 수행되었다.
- [0127] 실시예 1
- [0128] 본 실시예의 목적은 클로로 치환된 폴리에테르이미드(수지 A)의 폴리머 매트릭스 및 에폭시 호제처리된 탄소 섬유(CF-C)를 포함하는 복합체 내의 탄소 섬유의 계면 전단 강도를 측정하는 것이었다. 에폭시 호제처리된 탄소 섬유 및 클로로 치환된 폴리에테르이미드로부터 위에서 설명된 복합체 시료 제조 방법에 따라 복합체를 만들었다. 단일 섬유 인발 시험을 위에서 설명한 바와 같이 수행하였다. 그 결과는 에폭시 호제처리된 탄소 섬유가 76.4 MPa의 계면 전단 강도를 가지는 것을 나타냈다.
- [0129] 실시예 2
- [0130] 본 실시예의 목적은 클로로 치환된 폴리에테르이미드(수지 A)의 폴리머 매트릭스 및 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유(CF-B)를 포함하는 복합체 내의 탄소 섬유의 계면 전단 강도를 측정하는 것이었다. 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유 및 클로로 치환된 폴리에테르이미드로부터 위에서 설명된 복합체 시료 제조 방법에 따라 복합체를 만들었다. 단일 섬유 인발 시험을 위에서 설명한 바와 같이 수행하였다. 그 결과는 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유가 70.1 MPa의 계면 전단 강도를 가지는 것을 나타냈다.
- [0131] 실시예 3 (비교예)
- [0132] 본 실시예의 목적은 클로로 치환된 폴리에테르이미드(수지 A)의 폴리머 매트릭스 및 호제처리되지 않은 탄소 섬유(CF-A)를 포함하는 복합체 내의 탄소 섬유의 계면 전단 강도를 측정하는 것이었다. 사용된 탄소 섬유가 호제

처리되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1의 절차에 따라 복합체를 만들었다. 단일 섬유 인발 시험을 위에서 설명한 바와 같이 수행하였다. 그 결과는 호제처리되지 않은 탄소 섬유가 65.8 MPa의 계면 전단 강도를 가지는 것을 나타냈다. 표 3은 실시예 1-3의 결과를 종합한다.

표 3

[0133]

| | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 (비교예) |
|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 폴리머 매트릭스 | 클로로치환된 폴리에테르이미드 | 클로로치환된 폴리에테르이미드 | 클로로치환된 폴리에테르이미드 |
| 섬유 | CF-C | CF-B | CF-A |
| 평균 계면 전단 강도 (MPa) | 76.4 | 70.1 | 65.8 |

[0134]

실시예 4

[0135]

본 실시예의 목적은 PCP-중결된 폴리에테르이미드(수지 B)의 폴리머 매트릭스 및 에폭시 호제처리된 탄소 섬유(CF-C)를 포함하는 복합체 내의 탄소 섬유의 계면 전단 강도를 측정하는 것이었다. 에폭시 호제처리된 탄소 섬유 및 PCP-중결된 폴리에테르이미드로부터 위에서 설명된 복합체 시료 제조 방법에 따라 복합체를 만들었다. 단일 섬유 인발 시험을 위에서 설명한 바와 같이 수행하였다. 그 결과는 에폭시 호제처리된 탄소 섬유가 70.5 MPa의 계면 전단 강도를 가지는 것을 나타냈다.

[0136]

실시예 5

[0137]

본 실시예의 목적은 PCP-중결된 폴리에테르이미드(수지 B)의 폴리머 매트릭스 및 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유(CF-B)를 포함하는 복합체 내의 탄소 섬유의 계면 전단 강도를 측정하는 것이었다. 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유 및 PCP-중결된 폴리에테르이미드로부터 위에서 설명된 복합체 시료 제조 방법에 따라 복합체를 만들었다. 단일 섬유 인발 시험을 위에서 설명한 바와 같이 수행하였다. 그 결과는 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유가 61.8 MPa의 계면 전단 강도를 가지는 것을 나타냈다.

[0138]

실시예 6 (비교예)

[0139]

본 실시예의 목적은 PCP-중결된 폴리에테르이미드(수지 B)의 폴리머 매트릭스 및 호제처리되지 않은 탄소 섬유(CF-A)를 포함하는 복합체 내의 탄소 섬유의 계면 전단 강도를 측정하는 것이었다. 사용된 탄소 섬유가 호제처리되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 4의 절차에 따라 복합체를 만들었다. 단일 섬유 인발 시험을 위에서 설명한 바와 같이 수행하였다. 그 결과는 호제처리되지 않은 탄소 섬유가 58.8 MPa의 계면 전단 강도를 가지는 것을 나타냈다. 표 4는 실시예 4-6의 결과를 종합한다.

표 4

[0140]

| | 실시예 4 | 실시예 5 | 실시예 6 (비교예) |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| 폴리머 매트릭스 | PCP-중결된 폴리에테르이미드 | PCP-중결된 폴리에테르이미드 | PCP-중결된 폴리에테르이미드 |
| 섬유 | CF-C | CF-B | CF-A |
| 평균 계면 전단 강도 (MPa) | 70.5 | 61.8 | 58.8 |

[0141]

실시예 7

[0142]

본 실시예의 목적은 지방족 아민 관능화 폴리에테르이미드(수지 C)의 폴리머 매트릭스 및 에폭시 호제처리된 탄소 섬유(CF-C)를 포함하는 복합체 내의 탄소 섬유의 계면 전단 강도를 측정하는 것이었다. 에폭시 호제처리된 탄소 섬유 및 지방족 아민 관능화된 폴리에테르이미드로부터 위에서 설명된 복합체 시료 제조 방법에 따라 복합

체를 만들었다. 단일 섬유 인발 시험을 위에서 설명한 바와 같이 수행하였다. 그 결과는 에폭시 호제처리된 탄소 섬유가 74.2 MPa의 계면 전단 강도를 가지는 것을 나타냈다.

[0143] 실시예 8

[0144] 본 실시예의 목적은 지방족 아민 관능화 폴리에테르이미드(수지 C)의 폴리머 매트릭스 및 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유(CF-B)를 포함하는 복합체 내의 탄소 섬유의 계면 전단 강도를 측정하는 것이었다. 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유 및 지방족 아민 관능화된 폴리에테르이미드로부터 위에서 설명된 복합체 시료 제조 방법에 따라 복합체를 만들었다. 단일 섬유 인발 시험을 위에서 설명한 바와 같이 수행하였다. 그 결과는 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유가 61.4 MPa의 계면 전단 강도를 가지는 것을 나타냈다.

[0145] 실시예 9 (비교예)

[0146] 본 실시예의 목적은 지방족 아민 관능화 폴리에테르이미드(수지 C)의 폴리머 매트릭스 및 호제처리되지 않은 탄소 섬유(CF-A)를 포함하는 복합체 내의 탄소 섬유의 계면 전단 강도를 측정하는 것이었다. 사용된 탄소 섬유가 호제처리되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 7의 절차에 따라 복합체를 만들었다. 단일 섬유 인발 시험을 위에서 설명한 바와 같이 수행하였다. 그 결과는 호제처리되지 않은 탄소 섬유가 57.7 MPa의 계면 전단 강도를 가지는 것을 나타냈다. 표 5는 실시예 7-10의 결과를 종합한다.

표 5

| [0147] | 실시예 7 | 실시예 8 | 실시예 9 (비교예) | 실시예 10 |
|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| 폴리머 매트릭스 | 지방족 아민 관능화 폴리에테르이미드 | 지방족 아민 관능화 폴리에테르이미드 | 지방족 아민 관능화 폴리에테르이미드 | 저분자량 클로로-치환된 폴리에테르이미드 |
| 섬유 | CF-C | CF-B | CF-A | CF-B |
| 평균 계면 전단 강도 (MPa) | 74.2 | 61.4 | 57.7 | 58.6 |

[0148] 실시예 10

[0149] 본 실시예의 목적은 저분자량 클로로 치환된 폴리에테르이미드(수지 D)의 폴리머 매트릭스 및 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유(CF-B)를 포함하는 복합체 내의 탄소 섬유의 계면 전단 강도를 측정하는 것이었다. 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유 및 저분자량 클로로 치환된 폴리에테르이미드로부터 위에서 설명된 복합체 시료 제조 방법에 따라 복합체를 만들었다. 단일 섬유 인발 시험을 위에서 설명한 바와 같이 수행하였다. 그 결과는 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유가 58.6 MPa의 계면 전단 강도를 가지는 것을 나타냈다.

[0150] 실시예 11

[0151] 본 실시예의 목적은 아닐린 종결된 폴리에테르이미드(수지 E)의 폴리머 매트릭스 및 에폭시 호제처리된 탄소 섬유(CF-C)를 포함하는 복합체 내의 탄소 섬유의 계면 전단 강도를 측정하는 것이었다. 에폭시 호제처리된 탄소 섬유 및 아닐린 종결된 폴리에테르이미드로부터 위에서 설명된 복합체 시료 제조 방법에 따라 복합체를 만들었다. 단일 섬유 인발 시험을 위에서 설명한 바와 같이 수행하였다. 그 결과는 에폭시 호제처리된 탄소 섬유가 70.0 MPa의 계면 전단 강도를 가지는 것을 나타냈다.

[0152] 실시예 12

[0153] 본 실시예의 목적은 아닐린 종결된 폴리에테르이미드(수지 E)의 폴리머 매트릭스 및 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유(CF-B)를 포함하는 복합체 내의 탄소 섬유의 계면 전단 강도를 측정하는 것이었다. 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유 및 아닐린 종결된 폴리에테르이미드로부터 위에서 설명된 복합체 시료 제조 방법에 따라 복합체를 만들었다. 단일 섬유 인발 시험을 위에서 설명한 바와 같이 수행하였다. 그 결과는 폴리에테르이미드 호제처리된 탄소 섬유가 68.1 MPa의 계면 전단 강도를 가지는 것을 나타냈다.

[0154] 실시예 13 (비교예)

[0155] 본 실시예의 목적은 아닐린 중결된 폴리에테르이미드(수지 E)의 폴리머 매트릭스 및 호제처리되지 않은 탄소 섬유(CF-A)를 포함하는 복합체 내의 탄소 섬유의 계면 전단 강도를 측정하는 것이었다. 사용된 탄소 섬유가 호제처리되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 10의 절차에 따라 복합체를 만들었다. 단일 섬유 인발 시험을 위에서 설명한 바와 같이 수행하였다. 그 결과는 호제처리되지 않은 탄소 섬유가 54.6 MPa의 계면 전단 강도를 가지는 것을 나타냈다. 표 6은 실시예 11-13의 결과를 종합한다.

표 6

| [0156] | 실시예 11 | 실시예 12 | 실시예 13 (비교예) |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 폴리머 매트릭스 | 아닐린 중결된 폴리에테르 이미드 | 아닐린 중결된 폴리에테르 이미드 | 아닐린 중결된 폴리에테르 이미드 |
| 섬유 | CF-C | CF-B | CF-A |
| 평균 계면 전단 강도 (MPa) | 70.0 | 68.1 | 54.6 |

[0157] 히드록실 기의 양의 효과도 또한 검사하였다. 다양한 수준의 히드록실 기를 갖는 몇몇 배치의 수지 B를 위에서 설명한 바와 같이 CF-C를 사용하여 시험하였다. 그 결과가 도 4에 보여진다. 도 4에 보여진 바와 같이, 히드록실 기 함량이 백만 중량부 당 0 내지 600 중량부(ppm)에서 변화할 때 폴리에테르이미드 내의 히드록실 기 함량을 증가시키면 인발 강도가 더 커지는 결과를 낳는다.

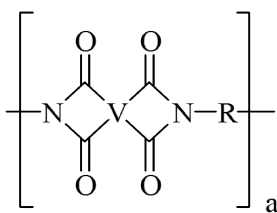
[0158] 폴리카보네이트 및 폴리페닐렌 에테르와 같은 다른 수지를 가지고 몇몇 예비적인 연구를 하였다. 이 연구의 결과가 도 5에 보여진다. 상기 폴리머 내의 히드록실 함량을 증가시키는 것이 항상 더 큰 인발 강도를 낳는 것은 아니라는 것이 발견되었다. 특히, 폴리페닐렌 에테르는 히드록실 함량과 인발 강도 사이의 동일한 관계를 실증하지 않는다. 탄소 섬유가 에폭시 호제를 가질 때 낮은 히드록실 함량을 갖는 폴리페닐렌 에테르는 더 높은 히드록실 함량을 갖는 폴리페닐렌 에테르보다 더 높은 인발 강도를 실제적으로 나타낸다.

[0159] 게다가, 어떠한 반응도 에폭시 호제와 상기 폴리머 사이에서 일어나지 않았다는 것이 조사되고 발견되었다.

[0160] 구현예 1: 폴리머 재료를 포함하는 매트릭스; 및 폴리에테르이미드로 호제처리된 섬유, 에폭시로 호제처리된 섬유, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 호제처리된 섬유를 포함하고, 상기 섬유는 상기 매트릭스 중에 매립되어 있는 복합체.

[0161] 구현예 2: 구현예 1에 있어서, 상기 폴리머 재료는 방향족 폴리케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리페닐술폰, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌 에테르, 폴리페닐렌 술파이드, 폴리에테르이미드 또는 폴리에테르이미드 코폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체.

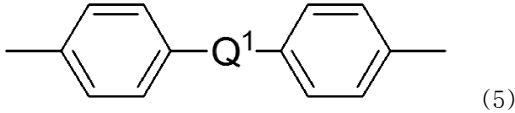
[0162] 구현예 3: 구현예 1에 있어서, 상기 폴리머 재료는 화학식 (4)의 폴리에테르이미드를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체:



[0163]

[0164] 화학식 (4)에서, a는 1 초과이고, 상기 화학식 (4)에서 V기는 (a) 에테르기로 치환되고, 5개 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 포화, 불포화 또는 방향족 모노사이클릭 및 폴리사이클릭 기; (b) 에테르기로 치환되고, 1개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 알킬기; 또는 (a) 및 (b)의 조합이고, R기는 (a) 6개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기 및 이의 할로젠화 유도체; (b) 2개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기; (c) 3개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 (d) 화

학식 (5)의 2가지이고:



- [0165]
- [0166] 상기 화학식 (5)에서, Q¹은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}-(여기서, y는 1 내지 5의 정수이다)를 포함한다.
- [0167] 구현예 4: 구현예 3에 있어서, 상기 폴리에테르이미드는 말단 캡핑된 것을 특징으로 하는 복합체.
- [0168] 구현예 5: 구현예 4에 있어서, 상기 폴리에테르이미드는 파라-쿠밀 페놀, 지방족 아민, 또는 방향족 아민으로 말단 캡핑된 것을 특징으로 하는 복합체.
- [0169] 구현예 6: 구현예 3 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리에테르이미드는 100 ppm 이상 내지 600 ppm 이하의 히드록실 기 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 복합체.
- [0170] 구현예 7: 구현예 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 상기 호제처리된 섬유는 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 폴리파라페닐렌 테레프탈아미드 섬유, 및 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체.
- [0171] 구현예 8: 구현예 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 상기 섬유는 상기 섬유의 중량을 기준으로 0 초과 내지 7 중량 퍼센트의 호제 백분율(sizing percentage)을 갖는 것을 특징으로 하는 복합체.
- [0172] 구현예 9: 구현예 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, 상기 섬유의 직경은 1 내지 20 마이크로미터인 것을 특징으로 하는 복합체.
- [0173] 구현예 10: 구현예 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 상기 섬유의 밀도는 0.5 내지 7 그램/세제곱 센티미터인 것을 특징으로 하는 복합체.
- [0174] 구현예 11: 구현예 3에 있어서, 상기 폴리에테르이미드는 200 ppm 내지 600 ppm의 히드록실 기 함량을 가지며, 상기 호제처리된 섬유는 에폭시로 호제처리된 탄소 섬유인 것을 특징으로 하는 복합체.
- [0175] 구현예 12: 구현예 11에 있어서, 상기 섬유는 상기 섬유의 중량을 기준으로 0 초과 내지 7 중량 퍼센트의 호제 백분율을 갖는 것을 특징으로 하는 복합체.
- [0176] 구현예 13: 구현예 11 또는 12에 있어서, 상기 섬유의 직경은 1 내지 20 마이크로미터인 것을 특징으로 하는 복합체.
- [0177] 구현예 14: 구현예 11 내지 13 중 어느 하나에 있어서, 상기 섬유의 밀도는 0.5 내지 7 그램/세제곱 센티미터인 것을 특징으로 하는 복합체.
- [0178] 구현예 15: 구현예 11 내지 14 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리에테르이미드는 파라-쿠밀 페놀로 종결된 폴리에테르이미드이고, 상기 복합체는 68 내지 120 MPa의 계면 전단 강도를 갖는 것을 특징으로 하는 복합체.
- [0179] 본 발명이 이의 바람직한 특정 버전과 관련하여 상당히 구체적으로 기술되었으나, 다른 버전들도 가능하다. 그러므로, 첨부된 특허청구범위의 정신 및 범위는 본 명세서에 포함된 바람직한 버전의 설명에 한정되어서는 안된다.
- [0180] 독자들은 본 명세서와 동시에 제출되고 공중의 열람에 공개된 모든 논문 및 문헌에 주의하기 바라며, 이러한 모든 논문 및 문헌의 내용은 참조에 의해 본 명세서에 통합된다.
- [0181] 본 명세서(첨부된 특허청구범위, 요약 및 도면을 포함)에 개시된 모든 특징(feature)들은, 달리 명확히 언급되지 않는 한, 동일한, 균등한 또는 유사한 목적에 봉사하는 대안적인 특징들로 대체될 수 있다. 따라서, 달리 명확히 언급되지 않는 한, 개시된 각각의 특징은 균등한 또는 유사한 특징의 포괄적인 시리즈(generic series)의 단지 일례일 뿐이다.
- [0182] 특정한 기능을 수행하기 위한 "수단" 또는 특정한 기능을 수행하는 "단계"로 명시적으로 기술하지 않는 청구항 내에서의 어떠한 요소도 미국 특허법 35 U.S.C § 112, 6번째 문단에서 특정된 바와 같은 "수단" 또는 "단계" 조항으로 해석되지 않아야 한다. 특히, 본 명세서의 청구항에서 "단계"를 사용한 것은 35 U.S.C § 112, 6번째 문단의 규정을 적용하려는 의도는 아니다.

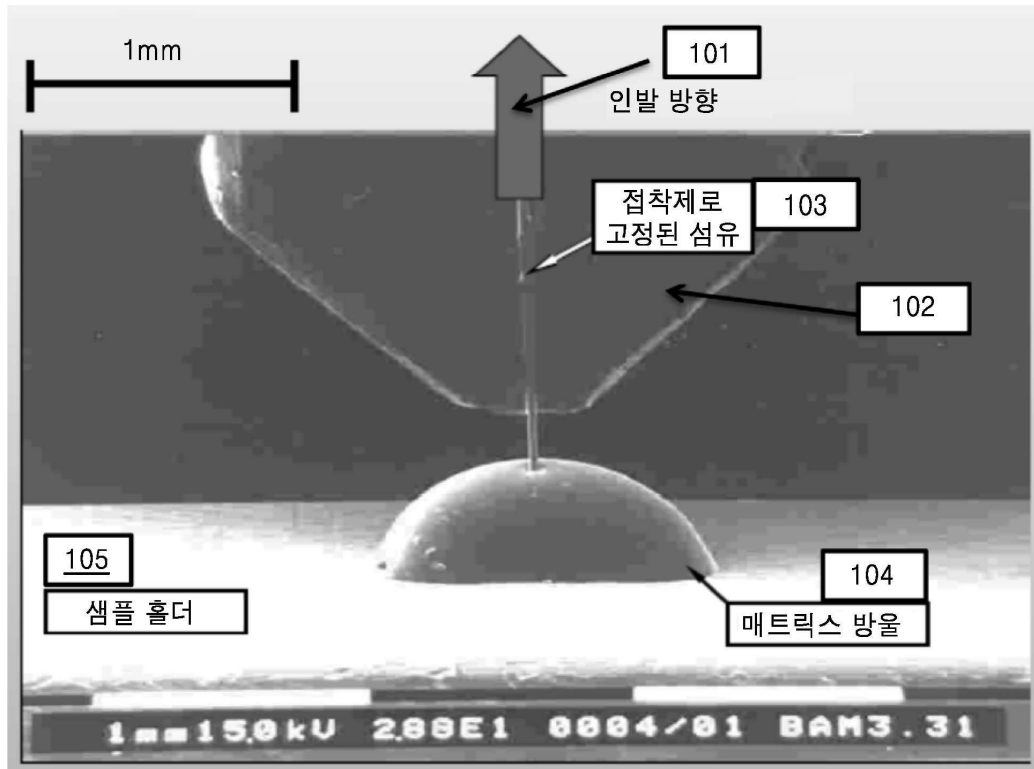
- [0183] 본 발명은 본 발명의 바람직한 구현예의 상기 상세한 설명뿐만 아니라 본 명세서에 포함된 실시예를 참조하여 더욱 용이하게 이해될 수 있다. 본 명세서에서, 모든 수치 값은, 명확히 기재되어 있지 않다면, 용어 "약"으로 수정되는 것으로 한다. 용어 "약"은 통상의 기술자가 기재된 수치와 동등한 것(즉, 동일한 기능 또는 결과를 가짐)으로 일반적으로 간주하게 되는 숫자의 범위를 지칭한다. 많은 예에서, 용어 "약"은 가장 가까운 유효 숫자로 반올림된 숫자들을 포함할 수 있다.
- [0184] 일반적으로, 본 발명은 교대로, 본 명세서에서 개시된 임의의 적절한 성분을 포함하거나, 이들로 구성하거나, 또는 이들로 필수적으로 구성할 수 있다. 본 발명은, 추가적으로 또는 대안적으로, 종래 기술의 조성물에 사용되거나 또는 본 발명의 기능 및/또는 목적의 달성에 필요하지 않은 임의의 성분, 재료, 구성 요소, 보조제 또는 물질이 전혀 없거나 실질적으로 없도록 배합될 수 있다.
- [0185] 본 명세서에서 기재된 모든 범위는 중점을 포함하고, 상기 중점은 독립적으로 서로 조합될 수 있다(예를 들어, "25 중량% 이하, 또는, 더욱 구체적으로 5 중량% 내지 20 중량%"의 범위는 중점을 포함하고, "5 중량% 내지 25 중량%" 등의 범위의 모든 중간 값을 포함한다). "조합"은 블렌드, 혼합물, 알로이, 반응 생성물 등을 포함한다. 더욱이, 본 명세서에서 "제1", "제2" 등의 용어는 어떠한 순서, 수량 또는 중요도를 표시하는 것이 아니라, 일 성분을 다른 성분으로부터 구별하기 위해 사용하는 것이다. 본 명세서에서 사용된 단수형의 용어 및 "상기"는 수량의 제한을 표시하는 것이 아니며, 본 명세서에서 달리 기재하거나 문맥에 의해 명백히 모순되지 않는 한, 단수 및 복수를 모두 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 본 명세서에서 사용한 접미사 "(들)"은 이것이 수정하는 용어의 단수 및 복수를 모두 포함하는 것을 의도하므로, 이에 의하여 그 용어의 하나 이상을 포함한다(예를 들어, 필름(들)은 하나 이상의 필름을 포함한다). "일 구현예", "다른 구현예" 등과 같이 본 명세서 전체에 걸쳐 기재된 참조는 그 구현예와 관련하여 기재된 특정 요소(예를 들어, 구성, 구조 및/또는 특징)이 본 명세서에 기재된 하나 이상의 구현예에 포함되며, 다른 구현예에는 존재하거나 존재하지 않을 수 있는 것을 의미한다. 추가로, 기재된 요소가 다양한 구현예에서 임의의 적절한 방식으로 조합될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.
- [0186] 특정 구현예들을 설명하였으나, 현재 예상되지 않거나 예상되지 않을 수 있는 대안, 수정, 변경, 개선 및 실질적 균등물이 출원인 또는 본 기술 분야의 통상의 기술자에게 떠오를 수 있다. 따라서, 출원되고 보정될 수 있는 첨부된 청구범위는 그러한 모든 대안, 수정, 변경, 개선 및 실질적 균등물을 포함하는 것을 의도한다.

부호의 설명

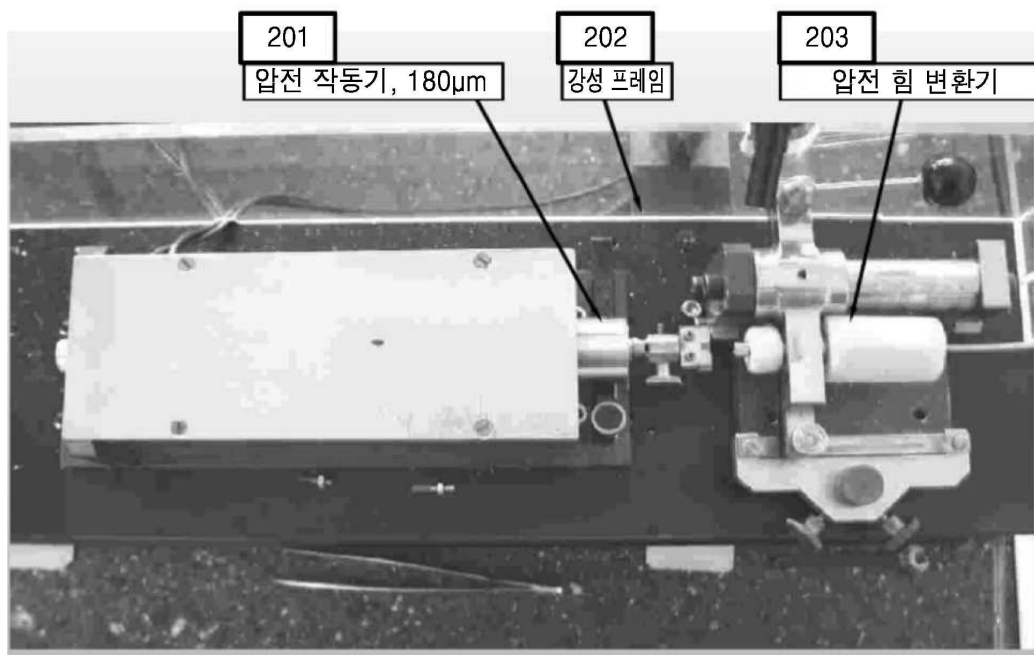
- [0187] 101: 인발 방향
 102: 섬유 홀더
 104: 열가소성 폴리머 방울
 105: 샘플 홀더
 200: 마이크로인장 시험기
 201: 압전 작동기(201; piezo actuator)
 202: 강성 프레임
 203: 압전 힘 변환기(piezo force transducer)

도면

도면1

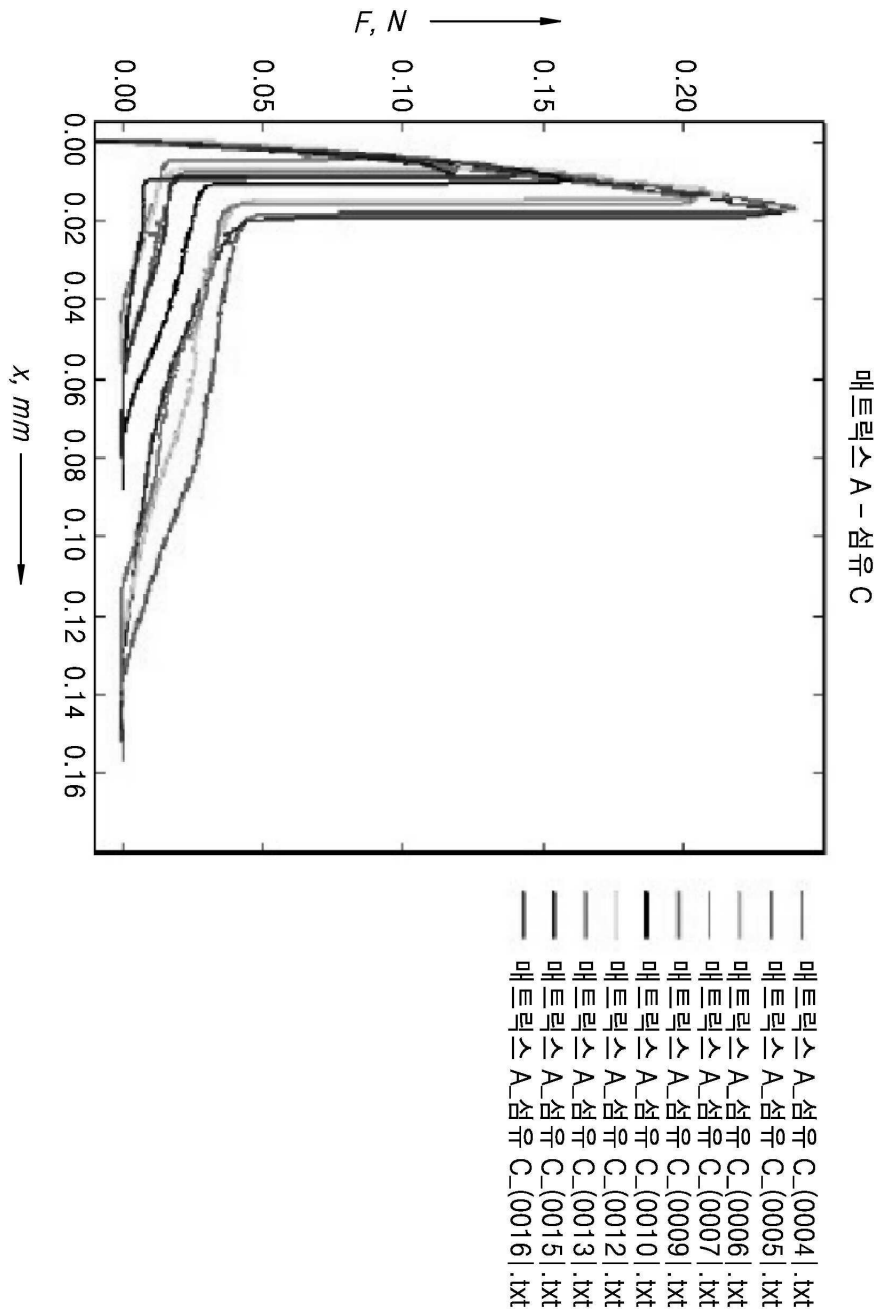


도면2

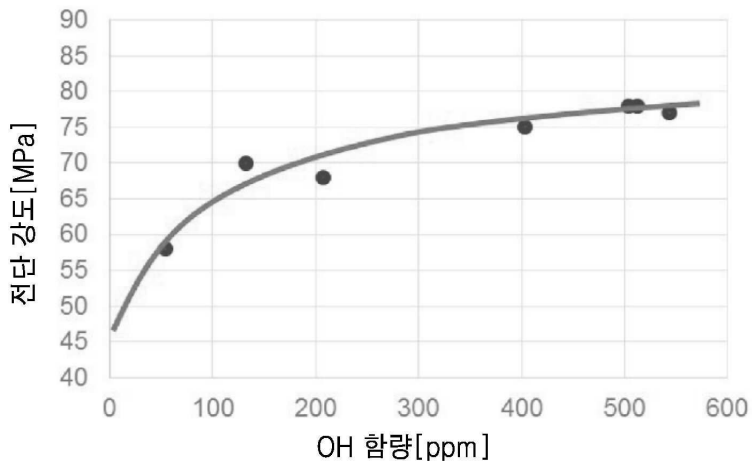


200 ↗

도면3



도면4



도면5

