



등록특허 10-2638348



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월22일
(11) 등록번호 10-2638348
(24) 등록일자 2024년02월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 9/08 (2006.01) *C08F 214/18* (2006.01)
C08F 214/22 (2006.01) *C08F 220/18* (2006.01)
C08F 293/00 (2006.01) *C08J 5/08* (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01) *C08K 7/06* (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01) *C08K 9/06* (2006.01)
C08L 27/16 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08K 9/08 (2013.01)
C08F 214/18 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7004362
- (22) 출원일자(국제) 2018년07월16일
심사청구일자 2021년06월18일
- (85) 번역문제출일자 2020년02월13일
- (65) 공개번호 10-2020-0032715
- (43) 공개일자 2020년03월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2018/042237
- (87) 국제공개번호 WO 2019/014662
국제공개일자 2019년01월17일
- (30) 우선권주장
62/532,554 2017년07월14일 미국(US)
62/655,481 2018년04월10일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
Michael q. Tran et. al., 'Carbon fibre reinforced poly(vinylidene fluoride): Impact of matrix modification on fibre/polymer adhesion', Composites Science and Technology, Volume 68, Issues 7-8, June 20*

US20140015461 A1
US20100255378 A1
US06183676 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 원용준

(54) 발명의 명칭 고강도 폴리비닐리덴 플루오라이드를 기반으로 하는 사이징된 강화 섬유

(57) 요약

본 발명은 불소중합체로 사이징된 강화 섬유를 포함하는, 사이징된 강화 섬유에 관한 것이다. 불소중합체는 작용화되고/되거나, 강화 섬유는 불소중합체와 상용성인 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체로 사이징된다. 불소중합체 또는 상용성 비-불소화 중합체의 작용화는 강화 섬유에 대한 증가된 부착성과 같은 향상된 특성을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08F 214/22 (2013.01)

C08F 220/18 (2022.08)

C08F 293/00 (2013.01)

C08J 5/06 (2013.01)

C08K 7/02 (2013.01)

C08K 7/06 (2013.01)

C08K 7/14 (2013.01)

C08K 9/06 (2013.01)

C08L 27/16 (2013.01)

(72) 발명자

제라파티 새이드

미국 펜실베이니아주 19085 빌라노바 파노라마 로
드 795

골드바흐 제임스 티.

미국 펜실베이니아주 19301 파올리 오차드 로드
267

명세서

청구범위

청구항 1

사이징된 강화 섬유(sized reinforcing fiber)로서,

- a) 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 및 유리 섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 강화 섬유; 및
- b) 하기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 사이징제:

i. 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 블력 및 작용성 비-불소중합체(non-fluoropolymer) 블력을 갖는 작용화된 블력 중합체로서, 상기 PVDF 블력은 폴리비닐리덴 중합체 또는 공중합체이고, 상기 작용성 비-불소중합체 블력은 1,000 이하의 중합도를 갖는 작용성 중합체를 포함하고, 상기 작용화된 블력 중합체의 적어도 하나의 작용성 기가 상기 강화 섬유에 결합되는, 작용화된 블력 중합체,

ii. 불소중합체와 상기 불소중합체와 상용성인 작용성 비-불소화 중합체와의 블렌드로서, 상기 작용성 비-불소화 중합체의 적어도 하나의 작용성 기가 상기 강화 섬유에 결합되는, 블렌드,

iii. 임의의 불소화 공단량체와 공중합된 VDF 단량체 및 적어도 하나의 작용성 공단량체를 포함하는 작용성 PVDF 공중합체로서, 상기 중합체의 적어도 하나의 작용성 기가 상기 강화 섬유에 부착되는, 작용성 PVDF 공중합체

를 포함하는, 사이징된 강화 섬유.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 사이징제는 상기 PVDF 블력 및 작용성 비-불소중합체 블력을 갖는 상기 작용화된 블력 중합체를 포함하는, 사이징된 강화 섬유.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 PVDF는 공중합된 작용성 친수성 단량체를 포함하는, 사이징된 강화 섬유.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 사이징제는 불소중합체 블력 및 작용성 비-불소중합체 블력을 갖는 작용화된 블력 중합체를 포함하는, 사이징된 강화 섬유.

청구항 5

사이징된 강화 섬유로서,

- a) 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 및 유리 섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 강화 섬유;
- b) 적어도 하나의 작용성 기를 함유하는 제1 사이징 중합체; 및
- c) 하기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 사이징제:

i. PVDF 블력 및 작용성 비-불소중합체 블력을 갖는 작용화된 블력 비닐리덴 플루오라이드 중합체(PVDF)로서, 상기 PVDF 블력은 폴리비닐리덴 중합체 또는 공중합체이고, 상기 작용성 비-불소중합체 블력은 1,000 이하의 중합도를 갖는 작용성 중합체이고, 상기 작용화된 블력 PVDF의 적어도 하나의 작용성 기가 상기 제1 사이징 중합체에 결합되는, 작용화된 블력 비닐리덴 플루오라이드 중합체(PVDF),

ii. 불소중합체와 상기 불소중합체와 상용성인 작용성 비-불소화 중합체와의 블렌드로서, 상기 작용성 비-불소화 중합체의 적어도 하나의 작용성 기가 상기 제1 사이징 중합체에 결합되는, 블렌드, 및

iii. 임의의 불소화 공단량체와 공중합된 VDF 단량체 및 적어도 하나의 작용성 공단량체를 포함하는 작용성 PVDF 공중합체로서, 상기 중합체의 적어도 하나의 작용성 기가 상기 제1 사이징 중합체에 부착되는, 작용성 PVDF 공중합체

를 포함하는, 사이징된 강화 섬유.

청구항 6

제1항, 제2항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비-불소중합체 블럭은 폴리아크릴산, 폴리락트산, 폴리포스폰산, 폴리설폰산 및 폴리말레산; 및 상기 산의 부분적으로 또는 완전히 중화 및/또는 에스테르화된 형태; 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 사이징된 강화 섬유.

청구항 7

제1항, 제2항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 사이징제는 상기 불소중합체 및 상기 작용성 비-불소화 중합체 둘 다를 포함하며, 상기 작용성 비-불소화 중합체는 적어도 하나의 메타크릴산 단량체 및 적어도 하나의 메틸 메타크릴레이트 단량체를 포함하는 작용성 아크릴 공중합체인, 사이징된 강화 섬유.

청구항 8

제1항, 제2항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 사이징제는 상기 불소중합체 및 상기 작용성 비-불소화 중합체 둘 다를 포함하며, 상기 작용성 비-불소화 중합체는 α, β 불포화 카복실산, 하이드록실기 함유 아크릴 단량체, 에폭시 기 함유 단량체, 실란을 함유 단량체, 알데히드 함유 단량체, 알케닐 시아나이드, 및 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체를 포함하는, 사이징된 강화 섬유.

청구항 9

제1항, 제2항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 사이징제는 상기 불소중합체 및 상기 작용성 비-불소화 중합체 둘 다를 포함하며, 상기 작용성 비-불소화 중합체는 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 크로톤산, 이타콘산, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, γ -트리메톡시실란 메타크릴레이트, γ -트리에톡시실란 메타크릴레이트, 아크릴레인, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 및 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체를 포함하는, 사이징된 강화 섬유.

청구항 10

제1항, 제2항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 사이징제는 상기 불소중합체와 상기 작용성 비-불소화 중합체와의 블렌드를 포함하며, 상기 작용성 비-불소화 중합체는 α, β 불포화 카복실산, 하이드록실기 함유 아크릴 단량체, 에폭시 기 함유 단량체, 실란을 함유 단량체, 알데히드 함유 단량체, 알케닐 시아나이드, 및 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체를 포함하는, 사이징된 강화 섬유.

청구항 11

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 강화 섬유는 탄소 섬유인, 사이징된 강화 섬유.

청구항 12

제5항에 있어서, 상기 제1 사이징 중합체는 상기 탄소 섬유와 상용성인, 사이징된 강화 섬유.

청구항 13

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 강화 섬유는 아라미드 섬유인, 사이징된 강화 섬유.

청구항 14

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 강화 섬유는 유리 섬유인, 사이징된 강화 섬유.

청구항 15

사이징된 탄소 섬유의 제조 방법으로서,

- 1) 탄소 섬유를 활성화시켜 산소 함유 작용 기를 형성하는 단계, 및
- 2) 적어도 하나의 작용성 기를 함유하는 작용화된 PVDF로 상기 탄소 섬유를 사이징하는 단계

를 포함하며; 상기 작용화된 PVDF의 적어도 하나의 작용성 기는 상기 탄소 섬유의 C=O 기와 반응하여 상기 탄소 섬유와의 결합을 형성하는, 방법.

청구항 16

사이징된 강화 섬유의 제조 방법으로서, 적어도 하나의 작용성 기를 함유하는 제1 중합체로 사이징된 강화 섬유를 적어도 하나의 작용성 기를 함유하는 작용화된 PVDF로 사이징하는 단계를 포함하며; 상기 작용화된 PVDF 상의 적어도 하나의 작용화된 기는 상기 제1 중합체의 적어도 하나의 작용성 기와 결합을 형성하는, 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 제1 중합체는 상기 강화 섬유와 상용성인, 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 사이징제는 상기 불소중합체와 상기 작용성 비-불소화 중합체와의 블렌드를 포함하는, 사이징된 강화 섬유.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 불소중합체는 공중합된 작용성 친수성 단량체를 포함하는, 사이징된 강화 섬유.

청구항 20

제1항, 제2항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비-불소중합체 블럭은 폴리아크릴산 및 이의 부분적으로 또는 완전히 중화 및/또는 에스테르화된 형태로 이루어진 군으로부터 선택되는, 사이징된 강화 섬유.

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원의 양태들은 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 및 유리 섬유와 같은 사이징된 강화 섬유(sized reinforcing fiber)에 관한 것이다. 사이징된 강화 섬유는 적어도 하나의 작용화된 불소중합체(functionalized fluoropolymer), 또는 불소중합체와 상용성이고(compatible) 작용성인(functional) 비-불소화(non-fluorinated) 중합체 둘 다로 사이징된 강화 섬유를 포함한다. 작용화된 불소중합체 또는 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체의 작용화(functionalization)는 강화 섬유에 더 큰 부착성을 부여하여 기계적 성능 및 내약품성을 향상시킨다.

배경 기술

[0002] 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 및 유리 섬유와 같은 강화 섬유는 강도가 높으며 열가소성 중합체를 강화시키는 데 종종 사용된다. 폴리비닐리덴 플루오라이드와 같은 불소중합체 및 폴리비닐리덴 공중합체는 표면 장력이 낮기 때문에 고강도 강화 화합물(compound) 또는 열가소성 복합물(composite)을 제조하기가 어렵다. 섬유에 의해 이를 불소중합체를 효율적으로 강화시키기 위해, 섬유와 사이징제의 계면에 우수한 부착성이 있어야 한다. 또한, 매트릭스 수지로부터 강화재(reinforcement)로 응력을 적절하게 전달하기 위해, 사이징제는 매트릭스 수지에 화학적으로 결합되거나 매트릭스 수지와 상용성인 것이 요구된다. 또한, 복합물 또는 화합물의 내약품성은 중합체 매트릭스를 강화 섬유에 부착시키는 강화 섬유의 사이징제의 내약품성에 의해 제한된다.

[0003] 놀랍게도, 후술된 산 또는 무수물 작용화된 PVDF와 같은 불소중합체로 강화 섬유를 사이징함으로써 더 큰 강도를 갖고 더 내약품성인 강화 화합물 및 열가소성 복합물을 제조할 수 있지만, 이를 다른 작용성 기로 확장시킬

수 있는 것으로 밝혀졌다. 또한, 본 발명에 이르러, 후술된 작용화된 PVDF로 강화 섬유를 사이징함으로써 강도가 거 커지게 되어 더 큰 내약품성을 갖는 큰 열가소성 복합물이 생성될 것이며, 대부분의 사이징제는 불소중합체의 내약품성을 갖지 않고, 가혹한 환경하에 열화될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

발명의 내용

- [0004] 본원의 양태들은 사이징된 강화 섬유, 이러한 사이징된 강화 섬유를 포함하는 복합 재료, 사이징된 강화 섬유 및 복합 재료의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0005] 본 발명의 일련의 양태들이 하기 논의된다:
- [0006] 양태 1. 사이징된 강화 섬유로서,
- [0007] a) 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 및 유리 섬유로 이루어진 그룹으로부터의 재료를 포함하는 강화 섬유; 및
- [0008] b) 하기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 사이징제:
- [0009] i. 작용화된 비닐리덴 플루오라이드 중합체(PVDF)로서, 작용화된 PVDF는 저분자량 작용성 중합체 쇄 이동제 (chain transfer agent)를 함유하는 폴리비닐리덴 중합체 또는 공중합체(여기서, 작용화된 PVDF의 적어도 하나의 작용성 기가 강화 섬유에 부착된다)인, 작용화된 비닐리덴 플루오라이드 중합체(PVDF), 또는
- [0010] ii. 불소중합체 및 불소중합체 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체 둘 다로서, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체의 적어도 하나의 작용성 기가 강화 섬유에 부착되는, 불소중합체 및 불소중합체 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체 둘 다, 또는
- [0011] iii. VDF 단량체, 임의의 불소화 공단량체, 및 작용성 공단량체, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 무수물 등을 포함하는 작용성 PVDF 공중합체로서, 중합체의 적어도 하나의 작용성 기가 강화 섬유에 부착되는, 작용성 PVDF 공중합체
- [0012] 를 포함하는, 사이징된 강화 섬유.
- [0013] 양태 2. 양태 1에 있어서, 사이징제는 작용화된 PVDF를 포함하고, 작용화된 PVDF는 폴리비닐리덴 플루오라이드 중합체 또는 공중합체 및 저분자량 작용성 중합체 쇄 이동제를 함유하는, 사이징된 강화 섬유.
- [0014] 양태 3. 양태 1 또는 양태 2 중 어느 하나에 있어서, 저분자량 작용성 중합체 쇄 이동제는 하기 화학식인, 사이징된 강화 섬유.
- [0015] $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_y-\text{X}-\text{R}$
- [0016] 여기서, y 는 2 내지 1000의 정수이고; X 는 공유 결합, 이온 결합, 알킬, 알켄, 알킨, 치환된 알킬, 치환된 알켄, 아릴, 에스테르, 에테르, 케톤, 아민, 아미드, 및 오가노-실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 연결 기 (linking group)이고; R 은 작용성 기이다.
- [0017] 양태 4. 양태 1 내지 양태 3 중 어느 하나에 있어서, 사이징제는 불소중합체 및 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체 둘 다를 포함하고, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 메타크릴산 또는 아크릴산과 같은 적어도 하나의 산 함유 단량체 및 적어도 하나의 메틸 메타크릴레이트 단량체를 포함하는 작용성 아크릴 공중합체이고, 또한, 아크릴산 내의 산 기(acid group)는 무수물 기로 전환되어 상이한 유형의 작용성을 제공할 수 있는, 사이징된 강화 섬유.
- [0018] 양태 5. 사이징된 강화 섬유로서,
- [0019] a) 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 및 유리 섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 강화 섬유;
- [0020] b) 적어도 하나의 작용성 기를 함유하는 제1 사이징제 중합체; 및
- [0021] c) 하기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 추가의 사이징제:
- [0022] i. 작용화된 비닐리덴 플루오라이드 중합체(PVDF)로서, 작용화된 PVDF는 저분자량 작용성 중합체 쇄 이동제를 함유하는 폴리비닐리덴 중합체 또는 공중합체이고, 작용화된 PVDF의 적어도 하나의 작용성 기가 제1 사이징제 중합체에 부착 또는 결합되는, 작용화된 비닐리덴 플루오라이드 중합체(PVDF),
- [0023] ii. 불소중합체 및 불소중합체 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체 둘 다로서, 상용성이고 작용성인 비-

불소화 중합체의 적어도 하나의 작용성 기가 제1 사이징제 중합체에 부착 또는 결합되는, 불소중합체 및 불소중합체 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체 둘 다,

[0024] iii. VDF 단량체, 임의의 불소화 공단량체, 및 수소 함유 작용성 공단량체, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 무수물 등을 포함하는 작용성 PVDF 공중합체로서, 이 중합체의 적어도 하나의 작용성 기는 제1 사이징제 중합체에 부착 또는 결합되는, 작용성 PVDF 공중합체

[0025] 를 포함하는, 사이징된 강화 섬유.

[0026] 양태 6. 양태 5에 있어서, 강화 섬유는 탄소 섬유이고, 제1 중합체는 탄소 섬유와 상용성인, 사이징된 강화 섬유.

[0027] 양태 7. 양태 5 또는 양태 6에 있어서, 사이징제는 작용화된 PVDF를 포함하고, 작용화된 PVDF는 폴리비닐리텐 플루오라이드 및 저분자량 작용성 중합체 쇄 이동제를 함유하는, 사이징된 강화 섬유.

[0028] 양태 8. 양태 7에 있어서, 저분자량 작용성 중합체 쇄 이동제는 하기 화학식인, 사이징된 강화 섬유:



[0030] 여기서, y 는 2 내지 1000의 정수이고; X는 공유 결합, 이온 결합, 알킬, 알켄, 알킨, 치환된 알킬, 치환된 알켄, 아릴, 에스테르, 에테르, 케톤, 아민, 아미드, 및 오가노-실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 연결 기이고; R은 작용성 기이다.

[0031] 양태 9. 양태 5 내지 양태 8 중 어느 하나에 있어서, 사이징제는 불소중합체 및 불소중합체 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체 둘 다를 포함하고, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 메타크릴산 또는 아크릴산과 같은 적어도 하나의 산 함유 단량체 및 적어도 하나의 메틸 메타크릴레이트 단량체를 포함하는 작용성 아크릴 공중합체인, 사이징된 강화 섬유.

[0032] 양태 10. 사이징된 탄소 섬유의 제조 방법으로서,

[0033] 1) 고온 산화 처리, 또는 산화 산 처리, 또는 탄소 섬유 작용화를 위한 기타 화학적 처리를 통해 탄소 섬유를 활성화시켜, 산소 함유 작용성 기를 형성하는 단계, 및

[0034] 2) 적어도 하나의 작용성 기를 함유하는 작용화된 PVDF로 탄소 섬유를 사이징하는 단계

[0035] 를 포함하며 (양태 1 내지 양태 9 참조) 작용화된 PVDF의 적어도 하나의 작용성 기는 작용성 PVDF를 탄소 섬유에 부착 또는 결합시키는, 방법.

[0036] 양태 11. 사이징된 강화 섬유의 제조 방법으로서, 적어도 하나의 작용성 기를 함유하는 제1 중합체로 강화 섬유를 사이징하는 단계, 및 적어도 하나의 작용성 기를 함유하는 작용화된 PVDF를 첨가하는 단계를 포함하며; 작용화된 PVDF 상의 적어도 하나의 작용화된 기는 제1 중합체의 적어도 하나의 작용성 기와 결합을 형성하며, 이와 동시에 섬유를 상기 2개 중합체로 사이징할 수도 있는, 방법.

[0037] 양태 12. 양태 11에 있어서, 제1 중합체는 강화 섬유와 상용성인, 방법.

[0038] 양태 13. 양태 11 및 양태 12 중 어느 하나에 있어서, 강화 섬유를 작용화된 PVDF로 사이징하기 전에 제1 중합체로 사이징함을 추가로 포함하는, 방법.

[0039] 양태 14. 양태 1 내지 양태 5 또는 양태 7 내지 양태 9 중 어느 하나에 있어서, 강화 섬유는 탄소 섬유인, 사이징된 강화 섬유.

[0040] 양태 15. 양태 1 내지 양태 5 또는 양태 7 내지 양태 9 중 어느 하나에 있어서, 강화 섬유는 아라미드 섬유인, 사이징된 강화 섬유.

[0041] 양태 16. 양태 1 내지 양태 5 또는 양태 7 내지 양태 9 중 어느 하나에 있어서, 강화 섬유는 유리 섬유인, 사이징된 강화 섬유.

[0042] 양태 17. 사이징된 유리 섬유의 제조 방법으로서, 적어도 하나의 작용성 기를 함유하는 작용화된 PVDF로 유리 섬유를 사이징하는 단계를 포함하며; 유리 섬유는 적어도 하나의 실란 커플링제에 결합된 적어도 하나의 실란을 함유하고, 적어도 하나의 작용성 기는 적어도 하나의 실란 커플링제와 반응하는, 방법.

[0043] 양태 18. 양태 1 내지 양태 17 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 사이징제는 불소중합체 및 불소중합체 상

용성이고 작용성인 비-불소화 중합체 둘 다를 포함하며, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 α, β 불포화 카복실산, 하이드록실 기 함유 아크릴 단량체, 에폭시 기 함유 단량체, 실란을 함유 단량체, 알데하يد 함유 단량체, 알케닐 시아나이드, 및 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체를 포함하는, 사이징된 강화 섬유.

[0044] 양태 19. 양태 1 내지 양태 18 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 사이징제는 불소중합체 및 불소중합체 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체 둘 다를 포함하며, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 크로톤산, 이타콘산, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, γ -트리메톡시실란 메타크릴레이트, γ -트리에톡시실란 메타크릴레이트, 아크롤레인, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 및 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체를 포함하는, 사이징된 강화 섬유.

[0045] 양태 20. 양태 1 내지 양태 19에 있어서, 불소중합체 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 및 메틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체를 포함하는, 사이징된 강화 섬유.

[0046] 양태 21. 양태 5에 있어서, 적어도 하나의 추가의 사이징제는 불소중합체 및 불소중합체 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체 둘 다를 포함하며, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 α, β 불포화 카복실산, 하이드록실 기 함유 아크릴 단량체, 에폭시 기 함유 단량체, 실란을 함유 단량체, 알데하يد 함유 단량체, 알케닐 시아나이드, 및 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체를 포함하는, 사이징된 강화 섬유.

[0047] 양태 22. 양태 5에 있어서, 적어도 하나의 사이징제는 불소중합체 및 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체 둘 다를 포함하며, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 크로톤산, 이타콘산, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, γ -트리메톡시실란 메타크릴레이트, γ -트리에톡시실란 메타크릴레이트, 아크롤레인, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 및 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체를 포함하는, 사이징된 강화 섬유.

[0048] 양태 23. 사이징된 강화 섬유로서,

a) 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 및 유리 섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 강화 섬유; 및

b) 하기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 사이징제:

[0051] i. 작용화된 불소중합체로서, 작용화된 불소중합체의 적어도 하나의 작용성 기가 강화 섬유에 부착되는, 작용화된 불소중합체,

[0052] ii. 불소중합체 및 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체 둘 다로서, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체의 적어도 하나의 작용성 기가 강화 섬유에 부착되는, 불소중합체 및 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체 둘 다,

[0053] iii. VDF 단량체, 임의의 불소화 공단량체, 및 작용성 공단량체, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 무수물 등을 포함하는 작용성 PVDF 공중합체로서, 중합체의 적어도 하나의 작용성 기가 강화 섬유에 부착되는, 작용성 PVDF 공중합체

[0054] 를 포함하는, 사이징된 강화 섬유.

[0055] 양태 24. 양태 23에 있어서, 적어도 하나의 사이징제는 작용화된 불소중합체를 포함하고, 작용화된 불소중합체는 작용화된 비닐리덴 플루오라이드 중합체, 작용화된 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 중합체, 및 작용화된 에틸렌 클로로트리플루오로에틸렌 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는, 사이징된 강화 섬유.

[0056] 양태 25. 양태 23 및 양태 24에 있어서, 적어도 하나의 사이징제는 작용성 불소중합체, 및 불소중합체 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체 둘 다를 포함하며, 작용화된 불소중합체는 작용화된 비닐리덴 플루오라이드 중합체, 작용화된 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 중합체, 및 작용화된 에틸렌 클로로트리플루오로에틸렌 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는, 사이징된 강화 섬유.

[0057] 양태 26. 양태 23 내지 양태 25에 있어서, 불소중합체는 작용성 기가 없는, 사이징된 강화 섬유.

[0058] 양태 27. 양태 23 내지 양태 26에 있어서, 불소중합체가 작용화되는, 사이징된 강화 섬유.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 본원에 인용된 모든 참조 문헌은 그 전문이 명백히 인용에 의해 포함된다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 문자량은 기체 투과 크로마토그래피(GP)에 의해 측정된 중량 평균 문자량이며, 모든 퍼센티지는 중량 퍼센티지이다.

[0060] 본원에 사용된 "공중합체"는 2개 이상의 상이한 단량체 단위를 갖는 중합체를 지칭하고, 3개 이상의 상이한 단량체 단위를 갖는 삼원중합체도 포함한다. 공중합체는 랜덤, 교호 또는 블럭 공중합체일 수 있으며, 불균질하거나 균질할 수 있고, 직쇄형, 분지쇄형, 빗(comb)형 또는 별(star)형 중합체일 수 있으며, 회분식, 반-회분식 또는 연속식 공정으로 합성될 수 있다.

[0061] 본원에 사용된 용어 "매트릭스"는, 열가소성 복합물을 제조하기 위해, 사이징된 강화 섬유에 첨가되는 중합체를 지칭한다. 매트릭스 불소중합체가 작용성 불소중합체 사이징제와 상용성인 경우, 매트릭스는 공동결정화될 수 있으며, 문자 규모에서 사이징제와 블렌드되어, 강화 섬유에 최적의 응력 전달을 허용하여, 보다 높은 강도 및 내약품성을 제공한다. 다수의 중합체를 사용하여 사이징하기 위해, 하나 이상의 중합체 사이징제의 적어도 하나의 중합체가 강화 섬유에 직접 부착 또는 결합한다. 하나 이상의 중합체 사이징제의 다른 중합체는 강화 섬유에 직접 결합된 적어도 하나의 중합체와 얹힐 수 있다. 그러나, 모든 경우, 작용성 불소중합체는 하나 이상의 중합체들 중 하나이며, 이는 매트릭스 불소중합체와 상용성이어서 강도가 향상된다.

[0062] 불소중합체로 사이징된 강화 섬유를 포함하는 사이징된 강화 섬유가 본원에 기재되어 있다. 일부 양태에서, 불소중합체는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 에틸렌 테트라플루오로에틸렌, 또는 에틸렌 클로로트리플루오로에틸렌이다. 일부 양태에서, 강화 섬유는 탄소 섬유, 유리 섬유, 또는 아라미드 섬유이다.

[0063] 일부 양태에서, 불소중합체는 작용화된 불소중합체이다. 작용화된 불소중합체는 작용화된 비닐리덴 플루오라이드 중합체, 작용화된 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 중합체, 또는 작용화된 에틸렌 클로로트리플루오로에틸렌 중합체일 수 있다. 일부 양태에서, 작용화된 불소중합체의 적어도 하나의 작용성 기는 강화 섬유에 부착된다. 일부 양태에서, 기존의 사이징제는 강화 섬유에 결합되며, 작용화된 불소중합체의 적어도 하나의 작용성 기는 강화 섬유의 기존의 사이징제에 결합된다. 일부 양태에서, 작용화된 불소중합체의 적어도 하나의 작용성 기는 강화 섬유의 기존의 사이징제에 결합된다.

[0064] 일부 양태에서, 강화 섬유는, 불소중합체 및 불소중합체 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체, 예를 들면 작용성 아크릴 공중합체로 사이징된다. 불소중합체는 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체와 얹히게 된다. 불소중합체는 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체와 교차직조된(interwoven) 것으로 기재될 수 있다. 일부 양태에서, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체의 적어도 하나의 작용성 기는 강화 섬유에 부착된다.

[0065] 일부 양태에서, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 α, β 불포화 카복실산, 하이드록실 기 함유 아크릴 단량체, 에폭시 기 함유 단량체, 실란올 함유 단량체, 알데히드 함유 단량체, 알케닐 시아나이드, 무수물 및 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체를 포함한다. 일부 양태에서, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 적어도 하나의 메타크릴산 또는 아크릴산 단량체 및 적어도 하나의 메틸 메타크릴레이트 단량체를 함유하는 작용성 아크릴 공중합체이다. 일부 양태에서, 상용성이고 작용성인 비-불소화 공중합체는 산 공중합체이며, 이때 산 기는 부분적으로 무수물 작용기로 전환된다. 일부 양태에서, 상용성이고 작용성인 비-불소화 공중합체는 글리시딜 메타크릴레이트를 함유한다.

[0066] 불소중합체 및 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체에 의해 강화 섬유가 사이징되는 일부 양태에서, 불소중합체는 작용성 기를 함유하지 않는다. 일부 양태에서, 불소중합체는 비닐리덴 플루오라이드 중합체, 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 중합체, 또는 에틸렌 클로로트리플루오로에틸렌 중합체이다.

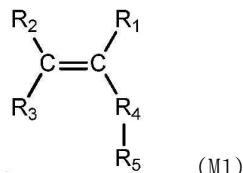
[0067] 불소중합체 및 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체에 의해 강화 섬유가 사이징되는 일부 양태에서, 불소중합체는 작용화된다. 작용화된 불소중합체는 작용화된 비닐리덴 플루오라이드 중합체, 작용화된 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 중합체, 또는 작용화된 에틸렌 클로로트리플루오로에틸렌 중합체일 수 있다. 일부 양태에서, 작용화된 불소중합체의 적어도 하나의 작용성 기는 강화 섬유에 부착된다. 일부 양태에서, 기존의 사이징제는 강화 섬유에 결합되며, 작용화된 불소중합체의 적어도 하나의 작용성 기는 강화 섬유의 기존의 사이징제에 결합된다. 일부 양태에서, 작용화된 불소중합체의 적어도 하나의 작용성 기는 강화 섬유에 결합되며, 작용화된 불소중합체

의 적어도 하나의 작용성 기는 강화 섬유의 기준의 사이징제에 결합된다.

[0068] 일부 양태에서, 작용성 불소중합체는 산, 알데하يد, 에폭시드 등과 같은 작용성 단량체와 공동-중합(co-polymerization)됨으로써 생성된다. 일부 경우 작용성 불소중합체는 작용성 쇄 이동제 또는 작용성 개시제를 사용함으로써 생성된다.

[0069] 하나 이상의 불소단량체(fluoromonomer)와 함께 사용되는 친수성 공단량체는 다음 중 하나 이상을 포함하지만 이에 한정되지 않으며, 특정 부류로부터의 하나 이상의 단량체 및 상이한 부류로부터의 2개 이상의 단량체의 혼합물이 함께 블렌딩되어 삼원중합체를 형성한다:

[0070] A) 공단량체 (M1)로서의 비닐 알킬 산:



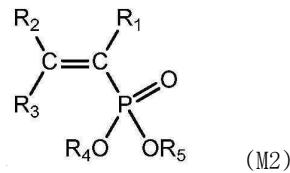
[0071]

여기서, R1, R2, 및 R3은 수소 또는 할로겐(F, Cl, Br, I)이다.

[0073] 여기서, R4는 C1 내지 C16 직쇄형, 분지쇄형, 아릴, 또는 사이클로알킬 기, C1 내지 C16 불소화 직쇄형, 분지쇄형, 아릴 또는 사이클로알킬 기, 헥사플루오로프로필렌 옥사이드의 올리고머, 또는 테트라플루오로에틸렌 옥사이드의 올리고머이다.

[0074] 여기서, R5는 카복실산 ($\text{C}(\text{O})\text{OH}$), 알칼리 금속 카복실레이트 염 (COO^-M^+), 암모늄 카복실레이트 염 ($\text{COO}^-\text{NH}_4^+$), 알킬암모늄 카복실레이트 염 ($\text{COO}^-\text{N}(\text{Alk})_4^+$), 알코올 (OH), 아미드 ($\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$), 디알킬 아미드 ($\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Alk})_2$), 셀론 산 ($\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OH}$), 알칼리 금속 셀포네이트 염 ($\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$), 암모늄 셀포네이트 염 ($\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{O}^-\text{NH}_4^+$), 알킬암모늄 셀포네이트 염 ($\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{O}^-\text{N}(\text{Alk})_4^+$)이다.

[0075] B) 화학식 (M2)를 갖는 비닐 알킬 산:

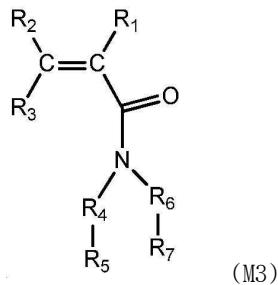


[0076]

여기서, R1, R2, 및 R3은 수소 또는 할로겐(F, Cl, Br, I)이다.

[0078] 여기서, R4 및 R5는, 각각, 수소, C1 내지 C16 직쇄형 알킬, 분지쇄형 알킬, 아릴, 또는 사이클로알킬 기, C1 내지 C16 불소화 직쇄형 알킬, 분지쇄형 알킬, 아릴 또는 사이클로알킬 기, 헥사플루오로프로필렌 옥사이드의 올리고머, 또는 테트라플루오로에틸렌 옥사이드의 올리고머, 알칼리 금속 이온 (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), 암모늄 이온 (NH_4^+), 또는 알킬암모늄 ($\text{N}(\text{Alk})_4^+$)이다.

[0079] C) 공단량체 (M3)으로서의 작용성 아크릴아미드:



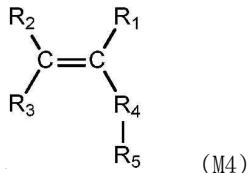
[0080]

여기서, R1, R2, 및 R3은 수소 또는 할로겐(F, Cl, Br, I)이다.

[0082] 여기서, R4 및 R5는, 각각, 수소, C1 내지 C16 직쇄형, 분지쇄형, 아릴, 또는 사이클로알킬 기, C1 내지 C16 불소화 직쇄형, 분지쇄형, 아릴 또는 사이클로알킬 기, 헥사플루오로프로필렌 옥사이드의 올리고머, 또는 테트라플루오로에틸렌 옥사이드의 올리고머이다.

[0083] 여기서, R5 및 R6는, 각각, 카복실산 ($\text{C}(\text{O})\text{OH}$), 알칼리 금속 카복실레이트 염 (COO^-M^+), 암모늄 카복실레이트 염 ($\text{COO}^-\text{NH}_4^+$), 알킬암모늄 카복실레이트 염 ($\text{COO}^-\text{N}(\text{Alk})_4^+$), 알코올 (OH), 아미드 ($\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$), 디알킬 아미드 ($\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Alk})_2$), 설폰산 ($\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OH}$), 알칼리 금속 설포네이트 염 ($\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$), 암모늄 설포네이트 염 ($\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{O}^-\text{NH}_4^+$), 알킬암모늄 설포네이트 염 ($\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{O}^-\text{N}(\text{Alk})_4^+$), 케톤 ($\text{C}(\text{O})$), 또는 아세틸아세토네이트 ($\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})$), 또는 포스포네이트 ($\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$), 알칼리 금속 또는 암모늄 포스포네이트이다.

[0084] D) 공단량체 (M4)를 함유하는 카보네이트:



[0085]

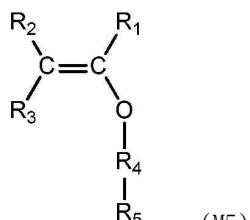
[0086] 여기서, R1, R2, 및 R3은 수소 또는 할로겐(F, Cl, Br, I)이다.

[0087] 여기서, R4는 결합, C1 내지 C16 직쇄형 알킬, 분지쇄형 알킬, 아릴, 또는 사이클로알킬 기, C1 내지 C16 불소화 직쇄형 알킬, 분지쇄형 알킬, 아릴 또는 사이클로알킬 기이다.

[0088] 여기서, R5는 C1 내지 C16 사이클로알킬 기, C1 내지 C16 불소화 사이클로알킬 기이고, 사이클릭 구조의 일부로서 카보네이트 기를 함유한다.

[0089]

E) 공단량체 (M5)로서의 비닐 에테르:



[0090]

[0091] 여기서, R1, R2, 및 R3은 수소 또는 할로겐(F, Cl, Br, I)이다.

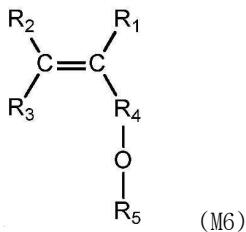
[0092] 여기서, R4는 C1 내지 C16 직쇄형, 분지쇄형, 아릴, 또는 사이클로알킬 기, C1 내지 C16 불소화 직쇄형, 분지쇄형, 아릴 또는 사이클로알킬 기, 헥사플루오로프로필렌 옥사이드의 올리고머, 또는 테트라플루오로에틸렌 옥사이드의 올리고머이다.

[0093]

여기서, R5는 카복실산 ($\text{C}(\text{O})\text{OH}$), 알칼리 금속 카복실레이트 염 (COO^-M^+), 암모늄 카복실레이트 염 ($\text{COO}^-\text{NH}_4^+$), 알킬암모늄 카복실레이트 염 ($\text{COO}^-\text{N}(\text{Alk})_4^+$), 알코올 (OH), 아미드 ($\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$), 디알킬 아미드 ($\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Alk})_2$), 설폰산 ($\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OH}$), 알칼리 금속 설포네이트 염 ($\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$), 암모늄 설포네이트 염 ($\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{O}^-\text{NH}_4^+$), 알킬암모늄 설포네이트 염 ($\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{O}^-\text{N}(\text{Alk})_4^+$), 케톤 ($\text{C}(\text{O})$), 아세틸아세토네이트 ($\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})$)이다.

[0094]

F) 공단량체 (M6)으로서의 알릴옥시 화합물:



[0095]

여기서, R1, R2, 및 R3은 수소 또는 할로겐(F, Cl, Br, I)이다.

[0097]

여기서, R4는 C1 내지 C16 칙쇄형, 분지쇄형, 아릴, 또는 사이클로알킬 기, C1 내지 C16 불소화 칙쇄형, 분지쇄형, 아릴 또는 사이클로알킬 기, 헥사플루오로프로필렌 옥사이드의 올리고머, 또는 테트라플루오로에틸렌 옥사이드의 올리고머이다.

[0098]

여기서, R5는 카복실산 ($\text{C}(\text{O})\text{OH}$), 알칼리 금속 카복실레이트 염 (COO^-M^+), 암모늄 카복실레이트 염 ($\text{COO}^-\text{NH}_4^+$), 알킬암모늄 카복실레이트 염 ($\text{COO}^-\text{N}(\text{Alk})_4^+$), 알코올 (OH), 아미드 ($\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$), 디알킬 아미드 ($\text{C}(\text{O})\text{NAlk}_2$), 설피산 ($\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OH}$), 알칼리 금속 설피네이트 염 ($\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$), 암모늄 설피네이트 염 ($\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{O}^-\text{NH}_4^+$), 알킬암모늄 설피네이트 염 ($\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{O}^-\text{N}(\text{Alk})_4^+$), 케톤 ($\text{C}(\text{O})$), 또는 아세틸아세토네이트 ($\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})$), 또는 포스포네이트 ($\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$), 알칼리 금속 또는 암모늄 포스포네이트이다.

[0099]

G) 다수의 친수성 기 공단량체.

[0100]

2개 이상의 친수성 기를 갖는 단량체가 또한 본 발명에서 고려된다. 이는 이타콘산, 말레산, 글루타콘산, 푸마르산, 및 무수불, 알칼리 금속 염, 암모늄, 및 이들의 모노-, 디-, 트리-, 및 테트라알킬암모늄 염을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

[0101]

친수성 공단량체는 단량체 전체를 기준으로 예를 들면 약 0.01 내지 약 15중량%의 양으로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 이들은 단량체 전체를 기준으로 약 0.01 내지 약 5중량%의 양으로 사용된다. 다양한 양태에서, 친수성 단량체(들)의 총량은 단량체 전체를 기준으로 적어도 0.01중량%, 적어도 0.05중량%, 적어도 0.1중량%, 적어도 1.0중량% 또는 적어도 2.0중량%이다. 기타 양태에서, 친수성 단량체의 총량은 단량체 전체를 기준으로 13.0중량%, 10.0중량%, 9.0중량%, 7.0중량%, 6.0중량%, 5.0중량%를 넘지 않는다. 친수성 공단량체는 편리한 취급을 위해 수용액과 같은 용액 중에서 사용될 수 있다.

[0102]

일부 양태에서, 강화 섬유는, 적어도 하나의 작용성 기를 함유하는 제1 중합체를 임의로 포함하는 작용성 화학적 사이징제로 사이징된다. 이어서, 강화 섬유는 작용화된 PVDF로 사이징된다. 작용화된 PVDF 상의 적어도 하나의 작용화된 기는 화학적 사이징제 및/또는 이 사이징제의 제1 중합체의 적어도 하나의 작용성 기와 결합을 형성한다.

[0103]

일부 양태에서, 강화 섬유는 탄소 섬유이며, 이는 활성화되어, 산소 또는 아민 함유 작용성 기와 같은 작용성 기를 형성한다. 일부 양태에서, 산소 함유 작용성 기는 $\text{C}=\text{O}$ 기이다. 이어서, 탄소 섬유는 작용화된 PVDF로 사이징된다. 작용화된 PVDF 상의 작용화된 기는 탄소 섬유 상에서 작용성 기로의 부착을 형성하거나 상기 작용성 기와의 결합을 형성한다.

[0104]

일부 양태에서, 강화 섬유는 유리 섬유이고 불소중합체는 작용화된 PVDF이며, 작용화된 PVDF의 적어도 하나의 작용성 기는 유리 섬유에 결합된다. 일부 양태에서, 사이징된 강화 섬유는 실란 커플링제를 포함한다. 실란 커플링제는 실란을 유리 섬유에 결합할 수 있는 기 및 작용성 기를 포함한다. 일부 양태에서, 실란 커플링제의 작용성 기는 에폭시 기 또는 아미드 기이다. 실란 커플링제의 작용성 기는 작용화된 PVDF에 결합될 수 있다. 일부 양태에서, 실란 커플링제의 작용성 기는 제1 작용성 사이징제 중합체에 결합되고, 작용화된 PVDF는 제1 작용성 사이징제 중합체에 결합된다.

작용성 쇄 이동제

[0106]

작용화된 불소중합체는 긴(long) 불소중합체 또는 불소-공중합체 쇄, 및 하나 이상의 짧은(short) 작용성 말단 블럭을 갖는 블럭 공중합체일 수 있다. 작용성 말단 블럭은 작용성 쇄 이동제로부터 형성된다.

- [0107] 일부 양태의 작용성 쇄 이동체는 저분자량 작용성 중합체이다. 저분자량은 1,000 이하, 바람직하게는 800 미만의 중합도를 갖는 중합체를 의미한다. 바람직한 양태에서, GPC로 측정한 중합체성 쇄 이동체의 중량 평균 분자량은 20,000g/mol, 보다 바람직하게는 15,000g/mol, 보다 바람직하게는 10,000g/mol 미만이다. 일양태에서, 중량 평균 분자량은 5,000g/mol 미만이다. 저분자량 작용성 쇄 이동체는 2개 이상의 단량체 단위, 바람직하게는 적어도 3개 이상의 단량체 단위를 갖는 중합체 또는 올리고머이다. 일부 양태에서, 저분자량 작용성 쇄 이동체는 10개 이상의 단량체 단위를 갖는 중합체 또는 올리고머이다.
- [0108] 일부 양태에서 사용되는 작용성 중합체성 쇄 이동체는, 저분자량 중합체 쇄 이동체가 하나 이상의 상이한 작용성 기를 함유함을 의미한다. 쇄 이동체는 화학식 $(CH_2-CH-(X)-R)_y$ 를 가지며, 여기서 y는 2 내지 1000의 정수이고, X는 공유 결합 또는 이온 결합을 포함하지만 이에 한정되지 않는 연결 기, 알킬, 알켄, 알킨, 치환된 알킬, 치환된 알켄, 아릴, 에스테르, 에테르, 케톤, 아민, 아미드, 아미드, 오가노-실란이고, R은 작용성 기이다.
- [0109] 작용성 기(R)는 작용성을 제공하며, 이는 단일 단량체로서의 또는 공단량체로서의 작용성 단량체들의 중합에 의해 제공될 수 있다. 작용성은, 중합 이전에 및/또는 중합 반응 동안 중합 매체에 작용성 쇄 이동체를 도입함으로써 부가될 수 있다. 유용한 작용성 기는 카복실, 하이드록실, 실록산, 에테르, 에스테르, 설폰, 인, 포스폰, 황, 아미드 및 에폭시 기 또는 이들의 혼합물을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 일부 양태는 폴리아크릴산, 폴리락트산, 폴리포스폰산, 폴리실폰산 및 폴리말레산을 포함하지만 이에 한정되지 않는 작용성 쇄 이동체를 포함한다. 산 기의 경우, 작용성 기는 부분적으로 또는 완전히 중화 및/또는 에스테르화될 수 있다. 폴리아크릴산 쇄 이동체가 바람직한 양태이다.
- [0110] 저분자량 작용성 쇄 이동체는 단량체의 총량을 기준으로 0.1 내지 25중량%로 중합 반응 내에 존재한다. 이 수준은 바람직하게는 0.25 내지 15중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10중량%이다. 일양태에서, 쇄 이동체의 수준은 2중량% 초과 내지 10중량%, 심지어 2.2 내지 8중량%이다. 작용화된 쇄 이동체의 수준이 지나치게 낮은 경우, PVDF에 제공된 작용성은 임의의 유의적인 성능 이점을 제공하기에 충분하지 않고 목적하는 분자량을 얻기에도 충분하지 않다.
- [0111] 저분자량 작용성 쇄 이동체는 성장하는 중합체 쇄의 활성 중심과 반응하여, CH의 H를 분리시키고 또한 잔류하는 저분자량 작용성 기를 중합체 쇄에 부착시킨다. 이러한 중합체성 쇄 이동체는, PVDF 골격의 배열 분포 (sequencing distribution)를 방해하지 않는다는 점에서, 공단량체와는 상이하다. 잔류하는 저분자량 작용성 중합체 쇄 이동체의 존재는 작용화된 PVDF 중에서 NMR에 의해 검출될 수 있다.
- [0112] 일부 양태의 저분자량 작용성 쇄 이동체 이외에도, PVDF 중합시에 통상 사용되는 다른 쇄 이동체가 목적하는 분자량을 제공하는 수준으로 첨가될 수도 있다.
- [0113] 일반적으로, 극성 용매에 불용성이고 겔로서 존재하는 초고분자량 중합체의 형성을 방지하기 위해, 저분자량 쇄 이동체의 일부 또는 전부가 초기 충전물에 첨가된다. 이어서 쇄 이동체의 나머지는 연속으로 첨가되거나 또는 나머지 중합에 걸쳐 조금씩 첨가될 수 있다.
- [0114] 작용성 쇄 이동체는 불소중합체 블럭 및 작용성 비-불소중합체(non-fluoropolymer) 말단 블럭을 갖는 블럭 공중합체를 생성한다. 다른 양태에서, 친수성 작용기는 불소중합체 골격의 일부로서 낮은 수준의 작용성 단량체로서 존재하고 또한 친수성 비-불소중합체 말단 블럭으로서도 존재한다. 놀랍게도, 이러한 블럭 공중합체는 불소중합체 블럭에서 매우 낮은 친수성 단량체 수준으로도 상승 효과를 나타낸다. 불소중합체 블럭 내의 친수성 공단량체는 단량체 전체를 기준으로 예를 들면 약 0.0001 내지 약 10중량%의 양으로 사용될 수 있다. 불소중합체 블럭 내의 총 단량체를 기준으로 500ppm 미만, 250ppm 미만, 100ppm 미만, 50ppm 미만, 심지어 10ppm으로 낮은 친수성 단량체 수준은 부착 및 다른 특성에 있어서의 상승적인 개선을 제공한다.
- [0115] 불소중합체 블럭의 합성 과정에서 친수성 단량체는 중합체 골격에 무작위 분포되어 단독중합체를 형성하거나, 반응하지 않는다. 일양태에서 친수성 단량체는 (메트)아크릴 단량체이고, 비-불소중합체 블럭은 (메트)아크릴 단량체들의 중합체이다. 이 경우, 불소중합체 블럭에 무작위 분포된 (메트)아크릴 단량체 단위의 총량은 전체 블럭 공중합체 내의 (메트)아크릴 단량체 단위 전체의 40mol% 미만, 바람직하게는 30mol% 미만, 바람직하게는 25mol% 미만, 심지어 20mol% 미만, 15mol% 미만, 심지어 10mol% 미만이다. 블럭 공중합체의 불소중합체 블럭에 무작위 분포된 (메트)아크릴 단량체 단위의 몰 퍼센트는, 불소중합체 블럭 내의 (메트)아크릴 단량체의 낮은 몰 퍼센트 및 비-불소중합체 블럭 내에 혼입된 더 높은 수준의 (메트)아크릴 단량체 단위로 인해, 낮다. 불소중합체 블럭 내의 (메트)아크릴 단량체는 비-불소중합체 블럭 내의 (메트)아크릴 단량체와 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직한 일양태에서, 아크릴산 단량체 단위는 불소중합체 블럭 및 비-불소중합체 블럭 둘 다에 존재한다.

- [0116] 블럭 공중합체의 작용성 불소중합체 블럭은 고분자량을 가지며, 이때 화학식 $-CF_2H$ 및/또는 $-OSO_3H$ 및/또는 $-OH$ 의 말단 기는 비닐리텐 플루오라이드(VDF) 반복 단위 1kg당 30mmol 미만, 바람직하게는 VDF 1kg당 25mmol 미만, 보다 바람직하게는 VDF 1kg당 20mmol 미만의 양이다.
- [0117] 바람직한 양태에서, 쇄 이동체는 성장하는 중합체 쇄를 안정화시키기 위해 계면활성제와 함께 사용된다. 계면활성제는 불소중합체를 안정화시키는 것으로 공지된 임의의 계면활성제일 수 있으며, 하나 이상의 불소화 계면활성제, 하나 이상의 비-불소화 계면활성제, 또는 불소화 계면활성제와 비-불소화 계면활성제와의 혼합물일 수 있다. 바람직한 양태에서, 이전의 특히 출원들에서 출원인에 의해 나타낸 바와 같이, 중합은 불소화 계면활성제 없이 수행된다. 유용한 비-불소화 계면활성제는 50 내지 250nm 범위의 입자 크기를 갖는 안정한 에멀전을 생성할 수 있다.
- [0118] 일양태에서, 작용성 불소중합체는 불소중합체 블럭 및 작용성 비-불소중합체 말단 블럭을 갖는 블럭 공중합체이다. 다른 양태에서, 친수성 작용기는 불소중합체 골격의 일부로서 낮은 수준의 작용성 단량체로서 존재하고 또한 친수성 비-불소중합체 말단 블럭으로서 존재한다. 놀랍게도, 이러한 블럭 공중합체는 불소중합체 블럭에서 매우 낮은 친수성 단량체 수준으로도 상승 효과를 나타낸다. 불소중합체 블럭 내의 친수성 공단량체는 단량체 전체를 기준으로 예를 들면 약 0.0001 내지 약 10중량%의 양으로 사용될 수 있다. 불소중합체 블럭 내의 총 단량체를 기준으로 500ppm 미만, 250ppm 미만, 100ppm 미만, 50ppm 미만, 심지어 10ppm으로 낮은 친수성 단량체 수준은 부착 및 다른 특성에 있어서의 상승적인 개선을 제공한다.
- [0119] 불소중합체 블럭의 합성 과정에서 친수성 단량체는 중합체 골격에 무작위 분포되어 단독중합체를 형성하거나, 반응하지 않는다. 일양태에서 친수성 단량체는 (메트)아크릴 단량체이고, 비-불소중합체 블럭은 (메트)아크릴 단량체들의 중합체이다. 이 경우, 불소중합체 블럭에 무작위 분포된 (메트)아크릴 단량체 단위의 총량은 전체 블럭 공중합체 내의 (메트)아크릴 단량체 단위 전체의 40mol% 미만, 바람직하게는 30mol% 미만, 바람직하게는 25mol% 미만, 심지어 20mol% 미만, 15mol% 미만, 심지어 10mol% 미만이다. 블럭 공중합체의 불소중합체 블럭에 무작위 분포된 (메트)아크릴 단량체 단위의 몰 퍼센트는, 불소중합체 블럭 내의 (메트)아크릴 단량체의 낮은 몰 퍼센트 및 비-불소중합체 블럭 내에 혼입된 더 높은 수준의 (메트)아크릴 단량체 단위로 인해, 낮다. 불소중합체 블럭 내의 (메트)아크릴 단량체는 비-불소중합체 블럭 내의 (메트)아크릴 단량체와 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직한 일양태에서, 아크릴산 단량체 단위는 불소중합체 블럭 및 비-불소중합체 블럭 둘 다에 존재한다.
- [0120] 블럭 공중합체의 작용성 불소중합체 블럭은 고분자량을 가지며, 이때 화학식 $-CF_2H$ 및/또는 $-OSO_3H$ 및/또는 $-OH$ 의 말단 기는 비닐리텐 플루오라이드(VDF) 반복 단위 1kg당 30mmol 미만, 바람직하게는 VDF 1kg당 25mmol 미만, 보다 바람직하게는 VDF 1kg당 20mmol 미만의 양이다.
- [0121] 비닐리텐 플루오라이드 중합체
- [0122] 본원에 사용된 용어 "비닐리텐 플루오라이드 중합체" 또는 "PVDF계 중합체"는 이의 의미 내에서 통상적으로 고분자량 단독중합체 및 공중합체(2종 이상의 단량체 단위를 의미함)를 둘 다 포함한다. 상기 공중합체는, 하기의 것들과 같지만 이에 한정되지 않는 적어도 하나의 공단량체와 임의로 공중합된 비닐리텐 플루오라이드를 적어도 50mol%, 바람직하게는 적어도 65mol% 함유하는 공중합체를 포함한다: 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로-프로펜, 3,3,3-트리플루오로-프로펜, 비닐 플루오라이드, 펜타플루오로프로펜, 퍼플루오로메틸 비닐 에테르, 퍼플루오로프로필 비닐 에테르, 및 비닐리텐 플루오라이드와 용이하게 공중합될 수 있는 임의의 기타 단량체.
- [0123] 특히 바람직한 공중합체는 영국 특히 827,308에 개시된 바와 같이 적어도 약 70 내지 99mol% 이하의 비닐리텐 플루오라이드, 및 상응하게는 1 내지 30%의 테트라플루오로에틸렌; 약 70 내지 99%의 비닐리텐 플루오라이드 및 1 내지 30%의 헥사플루오로프로펜(예를 들면, 미국 특히 6,586,547 참조); 및 약 70 내지 99mol%의 비닐리텐 플루오라이드 및 1 내지 30mol%의 트리플루오로에틸렌, 2,3,3,3-테트라플루오로-프로펜, 및/또는 3,3,3-트리플루오로-프로펜으로 구성된 것이다. 미국 특히 2,968,649에 기재된 바와 같이 비닐리텐 플루오라이드와 헥사플루오로프로펜 및 테트라플루오로에틸렌의 삼원중합체가 또한 바람직하다.
- [0124] 중합 공정
- [0125] 일부 양태의 작용화된 PVDF의 바람직한 제조 방법과 관련하여, 우선, 탈이온수, 적어도 하나의 계면활성제(통상 단량체의 양을 기준으로 0.01 내지 2.0중량% 미만의 수준), 바람직하게는 비-불소화 계면활성제, 및 저분자량 작용성 중합체 쇄 이동체의 일부를 반응기에 도입한 후 탈산소화시킨다. 반응기가 목적하는 온도에 도달한 후,

비닐리텐 플루오라이드(VDF) 단량체 및 임의의 공단량체를 반응기에 부가하고 소정의 압력에 도달하게 한다. 이어서, 유리 라디칼 개시제를 적합한 유속으로 반응기에 도입하여 적절한 중합 속도를 유지한다. 반응이 개시되면 또는 반응의 개시와 동시에, 남아 있는 저분자량 작용성 중합체 쇄 이동체 및 비닐리텐 플루오라이드(VDF) 단량체를 목적하는 비로 반응기 내로 계속 공급한다. 바람직한 중합체 고형물 수준에 도달한 후, 단량체의 공급을 중단할 수 있지만, 반응기 내의 임의의 잔류 단량체를 소비시키기 위해 바람직하게는 개시제의 충전을 유지한다. 이어서, 개시제 충전을 중단할 수 있고, 반응기 압력을 강하시킬 수 있고 반응기를 냉각시킬 수 있다. 미반응 단량체를 배출할 수 있고, 작용화된 PVDF는 배출 포트 또는 기타 수집 수단을 통해 수집할 수 있다. 이어서, 작용화된 PVDF는 오븐 건조, 분무 건조, 전단 또는 산 응집에 이어 건조 등과 같은 표준 단리 기술을 사용하여 단리될 수 있거나, 작용화된 PVDF는 후속 적용을 위해 애벌전 형태로 유지될 수 있다.

[0126] 폴리비닐리텐 플루오라이드 및 작용성 아크릴 공중합체

일부 양태에서, 사이징된 강화 섬유는 강화 섬유; 및 폴리비닐리텐 플루오라이드, 및 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체(예를 들면 적어도 하나의 메타크릴산 또는 아크릴산 단량체 및 적어도 하나의 메틸 메타크릴레이트 단량체의 작용성 아크릴 공중합체)를 함유하는 폴리비닐리텐 중합체 블렌드를 포함한다. 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 폴리비닐리텐 플루오라이드와 상용성이다. 폴리비닐리텐 플루오라이드 및 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 용융 블렌드되어 폴리비닐리텐 중합체 블렌드를 형성한 다음 사이징제로서 첨가된다.

일부 양태에서, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 α , β 불포화 카복실산, 하이드록실 기 함유 아크릴 단량체, 에폭시 기 함유 단량체, 실란을 함유 단량체, 알테히드 함유 단량체, 알케닐 시아나이드, 및 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체를 포함한다.

일부 양태에서, α , β 불포화 카복실산 함유 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 크로톤산, 및 이타콘산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체이다.

일부 양태에서 하이드록실 기 함유 아크릴 단량체는 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 및 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

일부 양태에서, 에폭시 기 함유 단량체는 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

일부 양태에서, 실란을 함유 단량체는 γ -트리메톡시실란 메타크릴레이트 및 γ -트리에톡시실란 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

일부 양태에서, 알테히드 함유 단량체는 아크롤레인이다.

일부 양태에서, 알케닐 시아나이드 단량체는 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.

일부 양태에서, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 크로톤산, 이타콘산, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, γ -트리메톡시실란 메타크릴레이트, γ -트리에톡시실란 메타크릴레이트, 아크롤레인, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 및 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체를 포함한다.

일부 양태에서, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 적어도 하나의 메타크릴산 단량체 및 적어도 하나의 메틸 메타크릴레이트 단량체를 함유하는 작용성 아크릴 공중합체이다. 일부 양태에서, 상용성이고 작용성인 비-불소화 공중합체는 산 공중합체이며, 이때 산 기는 부분적으로 무수물 작용기로 전환된다.

일부 양태에서, 불소중합체는 작용성 기를 함유하지 않는다. 일부 양태에서, 불소중합체는 비닐리텐 플루오라이드 중합체, 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 중합체, 또는 에틸렌 클로로트리플루오로에틸렌 중합체이다.

일부 양태에서, 불소중합체는 작용화된다. 작용화된 불소중합체는 작용화된 비닐리텐 플루오라이드 중합체, 작용화된 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 중합체, 또는 작용화된 에틸렌 클로로트리플루오로에틸렌 중합체일 수 있다. 일부 양태에서, 작용화된 불소중합체의 적어도 하나의 작용성 기는 강화 섬유에 결합된다. 일부 양태에서,

기존의 사이징제는 강화 섬유에 결합되며, 작용화된 불소중합체의 적어도 하나의 작용성 기는 강화 섬유의 기존의 사이징제에 결합된다. 일부 양태에서, 작용화된 불소중합체의 적어도 하나의 작용성 기는 강화 섬유에 부착되며, 작용화된 불소중합체의 적어도 하나의 작용성 기는 강화 섬유의 기존의 사이징제에 부착된다.

[0139] 일부 양태에서, 폴리비닐리덴 중합체 블렌드는 약 1 내지 약 20중량%의 작용성 아크릴 공중합체를 포함한다. 일부 양태에서, 폴리비닐리덴 중합체 블렌드는 5중량% 미만의 작용성 아크릴 공중합체를 포함한다. 이론에 한정되지 않고, 과량의 작용성 아크릴 공중합체는 폴리비닐리덴 플루오라이드 함유 폴리비닐리덴 중합체 또는 공중합체 및 작용성 아크릴 공중합체를 포함하는 사이징된 강화 섬유의 내약품성을 저하시킬 수 있다.

[0140] 작용성 아크릴 공중합체는 약 1.5 내지 약 15중량%의 메타크릴산 단량체를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 작용성 아크릴 공중합체는 약 5 내지 약 15중량%의 메타크릴산 단량체를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 작용성 아크릴 공중합체는 약 6 내지 약 11중량%의 메타크릴산 단량체를 포함할 수 있다.

[0141] 전술된 바와 같이, 일부 양태에서, 폴리비닐리덴 중합체 블렌드는 PVDF 및 작용성 아크릴 공중합체를 포함한다. 메타크릴산 단량체의 총 함량은 전체 폴리비닐리덴 중합체 블렌드의 일부로서 또는 작용성 아크릴 공중합체의 일부로서 서술될 수 있다. 달리 명시되지 않는 한, 메타크릴산 단량체는 폴리비닐리덴 중합체 블렌드의 분획으로서 서술된다.

[0142] 폴리비닐리덴 중합체 블렌드는 중량 기준으로 약 50ppm 내지 약 30,000ppm의 메타크릴산 단량체를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 폴리비닐리덴 중합체 블렌드는 중량 기준으로 약 500ppm 내지 약 10,000ppm의 메타크릴산 단량체를 포함할 수 있다.

[0143] 일부 양태에서, 폴리비닐리덴 중합체 블렌드는 중량 기준으로 적어도 약 100ppm, 약 200ppm, 약 300ppm, 약 400ppm, 약 500ppm, 약 600ppm, 약 700ppm, 약 800ppm, 약 900ppm, 약 1000ppm, 약 2000ppm, 약 3000ppm, 약 4000ppm, 또는 약 5000ppm의 메타크릴산 단량체를 포함할 수 있다.

[0144] 일부 양태에서, 폴리비닐리덴 중합체 블렌드는 중량 기준으로 최대 약 10,000ppm, 약 5000ppm, 약 2800ppm, 약 2600ppm, 약 2500ppm, 약 2400ppm, 약 2300ppm, 약 2200ppm, 약 2100ppm, 약 2000ppm, 약 1900ppm, 약 1800ppm, 약 1700ppm, 약 1600ppm, 약 1500ppm, 약 1400ppm, 약 1300ppm, 약 1200ppm, 약 1100ppm, 또는 약 1000ppm의 메타크릴산 단량체를 포함할 수 있다.

작용화된 PVDF

[0145] 작용화된 PVDF는 적어도 하나의 작용성 기를 포함하는 PVDF이다. 작용화된 PVDF는 전술된 폴리비닐리덴 중합체 또는 공중합체를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 작용화된 PVDF는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 저분자량 작용성 중합체 쇄 이동제를 함유하는 폴리비닐리덴 중합체 또는 공중합체이다. 일부 양태에서, 다른 작용화된 PVDF가 고려될 수 있다.

[0146] 일부 양태에서, 다른 작용화된 PVDF는 특정 작용성 기로 그래프트된 PVDF를 포함한다. 유용한 작용성 기는 카복실, 하이드록실, 실록산, 에테르, 에스테르, 설폰, 인, 포스폰, 황, 아미드 및 에폭시 기 또는 이들의 혼합물을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 일양태에서, 말레산 무수물 그래프트(graft)는 존재하지 않는다.

[0147] 일부 양태에서, 다른 작용화된 PVDF는, PVDF 골격에 그래프트된 작용성 기를 갖는 PVDF와 순수 PVDF와의 블렌드에 의해 제조될 수 있다

[0148] 일부 양태에서, 작용성 기는 산, 에폭사이드, 무수물 등과 같은 작용성 공단량체로 공중합된 PVDF이다.

작용화된 PVDF로 사이징된 탄소 섬유

[0149] 일부 양태에서, 강화 섬유는 탄소이다. 일부 양태에서, 사이징된 탄소 섬유는 약 0.15 내지 약 8중량%의 작용화된 PVDF를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 사이징된 탄소 섬유는 약 0.15 내지 약 3중량%의 작용화된 PVDF를 포함할 수 있다.

[0150] 일부 양태에서, 사이징된 탄소 섬유는 중량 기준으로 적어도 약 0.15%, 약 0.25%, 약 0.3%, 약 0.4%, 약 0.5%, 약 0.6%, 약 0.7%, 약 0.8%, 약 0.9%, 약 1%, 약 1.2%, 또는 약 1.3%의 작용화된 PVDF를 포함할 수 있다.

[0151] 일부 양태에서, 사이징된 탄소 섬유는 중량 기준으로 최대 약 8%, 약 6%, 약 4%, 약 3%, 약 2.8%, 약 2.6%, 약 2.5%, 약 2.4%, 약 2.3%, 약 2.2%, 약 2.1%, 약 2%, 약 1.9%, 약 1.8%, 약 1.7%, 약 1.6%, 약 1.5%, 약 1.4%, 약 1.3%, 약 1.2%, 약 1.1%, 또는 약 1%의 작용화된 PVDF를 포함할 수 있다.

[0154] 사이징된 활성화된 탄소 섬유

[0155] 일부 양태에서, 사이징된 탄소 섬유는, 중합체 매트릭스 또는 사이징제에 대한 부착성을 향상시키기 위해, 표면에 작용성 기를 갖는 탄소 섬유의 활성화를 사용함으로써 제조된다.

[0156] 활성화된 탄소 섬유는 작용화된 PVDF에 의해 당업계에 알려진 임의의 방법으로 사이징될 수 있다. 사이징제는 수 분산액, 용매 용액, 미세 분말 도포 또는 당업계에 알려진 다른 기술들로부터 적용될 수 있다. 이론에 한정되지 않고, 작용화된 PVDF는 활성화된 탄소 섬유 표면에 부착 또는 결합을 형성한다.

[0157] 작용화된 상용성 비-불소화 중합체에 의한 탄소 섬유 사이징

[0158] 일부 양태에서, 탄소 섬유는 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체로 사이징된다. 전술된 바와 같이, 상용성이 고 작용성인 비-불소화 중합체는 불소중합체와 상용성이다. 일부 양태에서, 불소중합체는 PVDF 중합체 또는 공중합체이다. 일부 양태에서, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 적어도 하나의 메타크릴산 단량체 및 적어도 하나의 메틸 메타크릴레이트 단량체를 함유하는 작용성 아크릴 공중합체이다.

[0159] 일부 양태에서, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 메틸 메타크릴레이트와의 메타크릴산 공중합체이다. PVDF 및 PVDF 공중합체와 상용성이기 때문에, PVDF 매트릭스에 문자 스케일과의 상용성(compatibility)이 부가되면, 아크릴의 작용성에 의해 섬유와 PVDF 또는 PVDF 공중합체 매트릭스 사이의 우수한 계면 부착 강도가 촉진되어, 복합물 특성이 개선된다.

[0160] 상업적으로 입수 가능한 "사이징된 탄소 섬유"의 예

[0161] 비-불소화 사이징제로 사이징된 일부 탄소 섬유가 상업적으로 입수 가능하다 (표 1 및 표 2 참조). 이들 사이징제 중 어느 것도 PVDF와 상용성이거나 적합하지 않은 것으로 나타난다. 이는 현재 작용성 불소중합체 사이징제가 이용 가능하지 않음을 보여준다.

[0162] **Mitsubishi로부터의 탄소 섬유:** PYROFIL™ 쟁드 섬유(chopped fiber)는 Mitsubishi Rayon Co., Ltd로부터 구입할 수 있다. 표준 소형 토우(tow) PYROFIL™ 쟁드 섬유는 우레탄, 폴리아미드, 에폭시, 물, 또는 수 분산성 폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 사이징 제제(sizing agent)를 포함할 수 있다. 이들 중 어느 것도 PVDF 또는 불소중합체와 상용성이지 않다.

표 1

아이템	탄소 섬유	사이징 유형	사이징 비	섬유 길이	바람직한 매트릭스 수지
TR06U	표준 소형 토우	우레탄	2.5%	6 mm	ABS, PC, PBT 등
TR06NE		폴리아미드	3.0%	6 mm	PA, PPS, PEI, PES 등
TR06Q		에폭시	2.5%	6 mm	POM, PC, PPE 등
TR066A		에폭시	3.0%	6 mm	PPS, PC, PET, ABS, 열경화성 물질
TR03CM		물	12.0%	6 mm	무기물, 종이, 폐돌
TR03M		수분산성 폴리아미드	1.5%	3 mm	무기물, 종이, 폐돌
TR06UL	표준 대형 토우	우레탄	2.5%	3 mm	ABS, PC, PBT 등
TR06NL		폴리아미드	3.0%	6 mm	PA, PPS, PEI, PES 등
TR06YL		개질된 에폭시	4.2%	6 mm	PPS 등
TR06QL		개질된 에폭시	2.5%	6 mm	POM, PC, PPE 등
MR03NE	중간 모듈러스 토우	폴리아미드	3.0%	3 mm	PA, PPS, PEI, PES 등

[0163]

[0164] **Nippon으로부터의 탄소 섬유:** 쟁드 탄소 섬유는 또한 Nippon Polymer Sangyo Co., Ltd.로부터 구입할 수 있다. 우레탄, 에폭시와 우레탄, 에폭시, 올레핀, 아크릴, 또는 아크릴과 우레탄으로 이루어진 사이징 제제로 사이징된 탄소 섬유를 구입할 수 있다. 사이징 제제는 다양한 농도로 존재할 수 있다. Nippon Polymer Sangyo Co., Ltd.로부터의 사이징제는 사이징 제제의 1.5중량%, 3중량%, 또는 5중량%일 수 있다. 이들 중 어느 것도 PVDF 또는 불소중합체와 상용성이지 않다.

표 2

등급	유형	사이징 제제	함량%	절단 길이 (mm)	패키지 (kg/bag)	주요 용도			
CF-N	-	-	최대 0.5	3-50	20	카본지			
CFU	LC MC HC	우레탄	LC: 1.5	3-12		ABS, PBT, PP, PC, PA			
CFEPU		에폭시 + 우레탄				PBT, PC, PA, PPO			
CFEPP		에폭시	MC:3.0			PBT, PC, PA, POM			
CFOF		올레핀				PP, PPA, PPS, PI, PA6T			
CFA4		아크릴	HC: 5.0			PP, PPA, PPS, PI, PA6T, PEEK			
CFAU*		아크릴 + 우레탄				PP, PPA, PPS, PI, PA6T, PEEK			

* 개별증

[0165]

또 다른 사이징제에 의한 탄소 섬유 사이징

[0167]

작용성 기를 함유한 또 다른 중합체로 사이징된 탄소 섬유는 작용화된 PVDF에 의해 추가로 사이징될 수 있다.

[0168]

예를 들면, 아미드 사이징된 탄소 섬유는 무수불 작용성 PVDF와 같은 작용성 PVDF에 의해 추가로 사이징될 수 있다.

[0169]

또는, 에폭시 사이징제로 사이징된 탄소 섬유는 산 작용화된 PVDF 또는 하이드록실 작용화된 PVDF와 같은 작용성 PVDF에 의해 추가로 사이징될 수 있다.

[0170]

탄소 섬유 사이징

[0171]

탄소 섬유를 사이징하는 공정은 당업계에 알려진 임의의 방법일 수 있다. 이 예에서, 탄소 섬유는 릴(reel) 상에서 연장된다. 탄소 섬유는 해사되어, 롤러 세트 상에서 이동한다. 사이징제는 전술된 수준에서 수성 분산액, 용매 중의 용액 등의 형태로 적용될 수 있다. 각각의 경우, 섬유를 "사이징제"로 완전히 코팅하여 섬유 상에 다소 연속적인 코팅을 형성하기 위한 약간의 노력이 이루어졌다. 용매 또는 물은 표면에서 건조 제거되며, 온도는 사이징제 중합체 또는 중합체들의 용점보다 높은 지점으로 상승될 수 있다. 사이징제는 "하나" 이상의 중합체성 재료를 함유할 수 있다.

[0172]

용도

[0173]

일부 양태의 사이징된 탄소 섬유는 다수의 최종 용도를 찾을 수 있다. 당업자는 사이징된 탄소 섬유에 대한 많은 용도를 하기 비제한적 예에 근거하여 예측할 수 있다. 화학 플랜트, 석유 탐사, 자동차, 및 운송 산업에서 내약품성 및 고온 적용분야에서의 용도가 포함된다.

[0174]

작용화된 PVDF로 사이징된 아라미드 섬유

[0175]

일부 양태에서, 강화 섬유는 아라미드이다. 일부 양태에서, 사이징된 아라미드 섬유는 약 0.15 내지 약 8중량%의 작용화된 PVDF를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 사이징된 아라미드 섬유는 약 0.15 내지 약 3중량%의 작용화된 PVDF를 포함할 수 있다.

[0176]

일부 양태에서, 사이징된 아라미드 섬유는 중량 기준으로 적어도 약 0.15%, 약 0.25%, 약 0.3%, 약 0.4%, 약 0.5%, 약 0.6%, 약 0.7%, 약 0.8%, 약 0.9%, 또는 약 1%의 작용화된 PVDF를 포함할 수 있다.

[0177]

일부 양태에서, 사이징된 아라미드 섬유는 중량 기준으로 최대 약 8%, 약 6%, 약 4%, 약 3%, 약 2.8%, 약 2.6%, 약 2.5%, 약 2.4%, 약 2.3%, 약 2.2%, 약 2.1%, 약 2%, 약 1.9%, 약 1.8%, 약 1.7%, 약 1.6%, 약 1.5%, 약 1.4%, 약 1.3%, 약 1.2%, 약 1.1%, 또는 약 1%의 작용화된 PVDF를 포함할 수 있다.

[0178]

작용화된 상용성 비-불소화 중합체에 의한 아라미드 섬유 사이징

[0179]

일부 양태에서, 아라미드 섬유는 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체로 사이징된다. 전술된 바와 같이, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 불소중합체와 상용성이다. 일부 양태에서, 불소중합체는 PVDF 중합체 또는 공중합체이다. 일부 양태에서, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 적어도 하나의 메타크릴산 단량체 및

적어도 하나의 메틸 메타크릴레이트 단량체를 함유하는 작용성 아크릴 공중합체이다.

[0180] 일부 양태에서, 아라미드 섬유는 전술된 바와 같이 작용성 불소중합체로 사이징된다. PVDF 매트릭스에 부가되면, 상용성에 의해 섬유와 PVDF 또는 PVDF 공중합체 매트릭스 사이의 우수한 계면 부착 강도가 촉진되어, 복합물 특성이 개선된다.

[0181] 본원에 기재된 바와 같이 작용성 불소중합체로 추가로 사이징된다.

[0182] 또 다른 사이징제로 사이징된 아라미드 섬유 사이징

[0183] 작용성 기를 함유하는 또 다른 중합체로 사이징된 아라미드 섬유는 작용화된 PVDF로 추가로 사이징될 수 있다.

[0184] 예를 들면, 아미드 사이징된 아라미드 섬유는 말레산 무수물 또는 무수물 작용성 PVDF와 같은 작용성 PVDF로 추가로 사이징될 수 있다.

[0185] 아라미드 섬유 사이징

[0186] 아라미드 섬유를 사이징하는 공정은 당업계에 알려진 임의의 방법일 수 있다. 이 예에서, 아라미드 섬유는 릴상에서 연장된다. 아라미드 섬유는 해사되어, 롤러 세트 상에서 이동한다. 사이징제는 전술된 수준에서 수성 분산액, 용매 중의 용액 등의 형태로 적용될 수 있다. 각각의 경우, 섬유를 "사이징제"로 완전히 코팅하여 섬유 상에 다소 연속적인 코팅을 형성하기 위한 약간의 노력이 이루어졌다. 용매 또는 물은 표면에서 건조 제거되며, 온도는 사이징제 중합체 또는 중합체들의 용점보다 높은 지점으로 상승될 수 있다. 사이징제는 "하나" 이상의 중합체성 재료를 함유할 수 있다.

[0187] 용도

[0188] 일부 양태의 사이징된 아라미드 섬유는 다수의 최종 용도를 찾을 수 있다. 당업자는 사이징된 아라미드 섬유에 대한 많은 용도를 하기 비제한적 예에 근거하여 예측할 수 있다. 화학 플랜트, 석유 탐사, 자동차, 및 운송 산업에서 내약품성 및 고온 적용분야에서의 용도가 포함된다.

[0189] 작용화된 PVDF로 사이징된 유리 섬유

[0190] 일부 양태에서, 강화 섬유는 유리 섬유이다. 일부 양태에서, 사이징된 유리 섬유는 약 0.15 내지 약 8중량%의 작용화된 PVDF를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 사이징된 유리 섬유는 약 0.15 내지 약 2중량%의 작용화된 PVDF를 포함할 수 있다.

[0191] 일부 양태에서, 사이징된 유리 섬유는 중량 기준으로 적어도 약 0.15%, 약 0.25%, 약 0.3%, 약 0.4%, 약 0.5%, 약 0.6%, 약 0.7%, 약 0.8%, 약 0.9%, 또는 약 1%의 작용화된 PVDF를 포함할 수 있다.

[0192] 일부 양태에서, 사이징된 유리 섬유는 중량 기준으로 최대 약 8%, 약 6%, 약 5%, 약 4%, 약 3%, 약 2.8%, 약 2.6%, 약 2.5%, 약 2.4%, 약 2.3%, 약 2.2%, 약 2.1%, 약 2%, 약 1.9%, 약 1.8%, 약 1.7%, 약 1.6%, 약 1.5%, 약 1.4%, 약 1.3%, 약 1.2%, 약 1.1%, 또는 약 1%의 작용화된 PVDF를 포함할 수 있다.

[0193] 실란 커플링제를 사용한 유리 섬유 사이징

[0194] 일부 양태에서, 사이징된 유리 섬유는 적어도 하나의 실란 커플링제를 포함한다. 유리 섬유는 작용화된 PVDF 및 작용화된 PVDF 상의 적어도 하나의 작용성 기로 사이징되어, 유리 섬유에 결합된 적어도 하나의 실란 커플링제와 결합을 형성한다.

[0195] 일부 양태에서, 실란 커플링제는 아미노 실란 커플링제이고, 이때, 실란 기는 잘 알려진 화학작용을 통해 유리 표면에 결합하고 아미노 기는 이 양태에 기재되어 있는 사이징제 중합체 또는 매트릭스 중합체와 결합할 수 있다. 일부 양태에서, 실란은 에폭시 실란이고, 이때, 실란 기는 유리 표면과 반응하고 에폭시 기는 이 양태에 기재되어 있는 사이징제 중합체 또는 매트릭스 중합체와 반응할 수 있다.

[0196] 실란 처리된 유리 섬유는 작용화된 PVDF에 의해 당업계에 알려진 임의의 방법으로 사이징될 수 있다. 이론에 한정되지 않고, 작용화된 PVDF의 적어도 하나의 작용성 기는 유리 섬유에 결합된 실란 커플링제와 반응하기 때문에, 작용화된 PVDF는 유리 섬유와 결합을 형성한다.

[0197] 작용화된 상용성 비-불소화 중합체로 사이징된 유리 섬유

[0198] 일부 양태에서, 유리 섬유는 불소중합체 및 불소중합체 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체의 블렌드로 사이징될 수 있다. 전술된 바와 같이, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 불소중합체와 상용성이다. 일부 양

태에서, 불소중합체는 PVDF 중합체 또는 공중합체이다. 일부 양태에서, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 적어도 하나의 메타크릴산 단량체 및 적어도 하나의 메틸 메타크릴레이트 단량체를 함유하는 작용성 아크릴 공중합체이다.

[0199] 일부 양태에서, 상용성이고 작용성인 비-불소화 중합체는 메틸 메타크릴레이트를 갖는 메타크릴산 공중합체이다. PVDF 및 PVDF 공중합체와 상용성이기 때문에, PVDF 매트릭스에 상용성이 부가되면, 상용성에 의해 섬유와 PVDF 또는 PVDF 공중합체 매트릭스 사이의 우수한 계면 부착 강도가 촉진되어, 복합물 특성이 개선된다.

또 다른 사이징제로 사이징된 유리 섬유 사이징

[0201] 작용성 기를 함유하는 또 다른 중합체로 사이징된 유리 섬유는 작용화된 PVDF로 추가로 사이징될 수 있다.

[0202] 예를 들면, 아미드 사이징된 유리 섬유는 말레산 무수불 그래프트 PVDF와 같은 작용성 PVDF로 추가로 사이징될 수 있다.

유리 섬유 사이징

[0204] 유리 섬유를 사이징하는 공정은 당업계에 알려진 임의의 방법일 수 있다. 이 예에서, 유리 섬유는 릴 상에서 연장된다. 유리 섬유는 해사되어, 롤러 세트 상에서 이동한다. 사이징제는 전술된 수준에서 수성 분산액, 용매 중의 용액 등의 형태로 적용될 수 있다. 각각의 경우, 섬유를 "사이징제"로 완전히 코팅하여 섬유 상에 다소 연속적인 코팅을 형성하기 위한 약간의 노력이 이루어졌다. 용매 또는 물은 표면에서 건조 제거되며, 온도는 사이징제 중합체 또는 중합체들의 용점보다 높은 지점으로 상승될 수 있다. 사이징제는 "하나" 이상의 중합체성 재료를 함유할 수 있다.

[0205] 유리의 사이징제는 유리 섬유 제조 공정 과정에서 중합체 사이징 제제의 수성 분산액 또는 수용액을 사용하여 발생할 수 있다.

용도:

[0207] 일부 양태의 사이징된 유리 섬유는 다수의 최종 용도를 찾을 수 있다. 당업자는 사이징된 유리 섬유에 대한 많은 용도를 하기 비제한적 예에 근거하여 예측할 수 있다. 화학 플랜트, 석유 탐사, 자동차, 및 운송 산업에서 내약품성 및 고온 적용분야에서의 용도가 포함된다.

복합 재료

[0209] 일부 양태는 본원에 걸쳐 논의된 사이징된 강화 섬유들 중 임의의 것 및 매트릭스 재료를 포함하는 복합 재료를 포함한다.

작용성 PVDF 제조예

[0211] 일부 양태에서, 작용성 폴리비닐리덴 중합체를 하기 공정으로 제조한다. 우선, 탈이온수, 적어도 하나의 계면활성제(통상 단량체의 양을 기준으로 0.01 내지 2.0중량% 미만의 수준), 바람직하게는 비-불소화 계면활성제, 및 저분자량 작용성 중합체 쇄 이동제의 일부를 반응기에 도입한 후 탈산소화시킨다. 반응기가 목적하는 온도에 도달한 후, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 단량체 및 임의의 공단량체를 반응기에 부가하고 소정의 압력에 도달하게 한다. 이어서, 유리 라디칼 개시제를 적합한 유속으로 반응기에 도입하여 적절한 중합 속도를 유지한다. 반응이 개시되면 또는 반응의 개시와 동시에, 남아 있는 저분자량 작용성 중합체 쇄 이동제 및 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 단량체를 목적하는 비로 반응기 내로 계속 공급한다. 바람직한 중합체 고형물 수준에 도달한 후, 단량체의 공급을 중단할 수 있지만, 반응기 내의 임의의 잔류 단량체를 소비시키기 위해 바람직하게는 개시제의 충전을 유지한다. 이어서, 개시제 충전을 중단할 수 있고, 반응기 압력을 강하시킬 수 있고 반응기를 냉각시킬 수 있다. 미반응 단량체를 배출할 수 있고, 폴리비닐리덴 중합체는 배출 포트 또는 기타 수집 수단을 통해 수집할 수 있다. 이어서, 작용화된 폴리비닐리덴 중합체는 오븐 건조, 분무 건조, 전단 또는 산 응집에 이어 건조 등과 같은 표준 단리 기술을 사용하여 단리될 수 있거나, 작용화된 폴리비닐리덴 중합체는 후속 적용을 위해 에멀젼 형태로 유지될 수 있다.

특성

[0213] 이론에 한정되지 않고, 작용성 쇄 이동제 잔기는 작용화된 PVDF 쇄 말단에 작용성을 집중시켜, 잠재적으로, 다른 작용화 방법에서 발견되는 것보다 작용성이 덜 방해되는 것으로 여겨진다. 형성된 구조는, 하나 이상의 PVDF

블력 및 중합체성 쇄 이동제 잔기의 하나 이상의 블력을 갖는 블력 공중합체의 외관을 취할 수 있다.

[0214] 일부 양태의 작용화된 PVDF는 물과 조합된 작용성 기의 특성들(부착성, 가교성) 및 비닐리텐 플루오라이드 수지의 내약품성을 모두 가질 것이다.

[0215] 실시예

[0216] 하기 실시예들은 예시로서 간주되어야 하며 이에 제한되지 않는다.

[0217] 실시예 A:

[0218] 80갤런 스테인리스 스틸 반응기 내에, 탈이온수 345 lbs, Mn 약 3,000g/mol의 블력 폴리(프로필렌 글리콜)-폴리(에틸렌 글리콜) 비이온성 계면활성제 66그램, 및 쇄 이동제로서의 부분적으로 중화된 저분자량 수가용성 아크릴산 중합체의 10% 수용액(수성 GPC에 의한 중량 평균 분자량 2,000) 5.5 lbs을 충전시켰다. 배출 후, 23rpm에서 진탕을 시작하였고 반응기를 가열하였다. 반응기 온도가 원하는 설정점인 100°C에 도달된 후, 비닐리텐 플루오라이드(VDF) 충전을 시작하였다. 이어서, 반응기에 대략 35 lbs의 VDF를 충전함으로써 반응기 압력을 650psi로 상승시켰다. 반응기 압력이 안정화된 후, 1.0중량%의 과황산칼륨 및 1.0중량%의 아세트산나트륨으로 구성된 개시제 용액 4.5 lbs을 반응기에 첨가하여 중합을 개시하였다. 대략 시간당 60파운드의 최종 VDF 중합 속도를 얻고 이 속도를 유지하기 위해, 개시제 용액의 추가적인 첨가 속도를 조정하였다. 부분적으로 중화된 저분자량 (2,000g/mol) 수가용성 아크릴산 중합체의 10% 수용액 11.0 lbs와 함께 대략 165파운드의 VDF를 반응물에 도입 할 때까지, VDF 중합을 계속하였다. VDF 공급을 중단하였으며, 이 배치(batch)를 반응 온도에서 반응시켜, 개시제 공급을 유지하면서 감압에서 잔류 단량체를 소비하였다. 25분 후, 진탕을 중단하고 반응기를 냉각시키고, 통기시키고, 라텍스를 회수하였다. 회수된 라텍스 내 고형물은 중량측정 기술에 의해 판정하였으며, 이는 약 30중량%이었고, 5% NMP에서의 용액 점도는 10sec^{-1} 의 전단 속도에서 250cp인 것으로 측정되었다. 수지의 용융 온도 및 용해열은 ASTM 방법 D-3418에 따라 160°C인 것으로 측정하였다.

[0219] 탄소 섬유 강화된 PVDF 실험

[0220] 탄소 섬유 사이징제:

[0221] 본 특허를 위해 작용성 PVDF로 제조된 탄소 섬유의 모든 예들을 정확히 동일한 방식으로 제조하였다. 대조예를 제외한 모든 경우에 Hexcel AS4 12,000 토우(tow) 사이징되지 않은 탄소 섬유를 사용하였다. "작용성 PVDF"를 DMAC(디메틸 아세트아미드)에 용해시켜 5% 고체 용액을 제조하였다. 이 탄소 섬유를 연속으로 사이징하도록 실험실 규모 단위를 설정하고, 여기서 토우를 코팅한 후 과량을 압착제거하고, 용매를 제거하고, 사이징된 섬유를 릴 상에 권취하였다.

[0222] 습윤 트레이는 5% 고체 용액을 보유하였으며, 롤러를 사용하여 AS4 토우를 이 용액으로 통과시켜 표면 아래에 유지시켰다. 이어서, 섬유 토우를 2개의 비이동식 소프트 롤러들 사이로 통과시켜 과량의 용액을 압착제거하고, 탄소 섬유 주변의 사이징액으로부터의 양호한 습윤을 촉진시켰다. 이어서 "습식 사이징된" 토우를, 다양한 공기 유동 및 90초의 체류 시간으로, 150°C로 가열된 고온 챔버를 통과시켜 모든 용매를 제거하여, "건식" 사이징된 탄소 섬유 토우를 생성시켰다. 사이징 전과 사이징 후에 1미터의 탄소 섬유를 청량하여, 사이징제 양을 계산하였다. 이어서, Fiber Glast로부터의 유리 섬유용으로 설계된 공기 구동식 초퍼(chopper)를 사용하여, 이들 사이징된 탄소 토우를 6mm 길이로 슁드하였다.

[0223] 사이징된 탄소 섬유 예 및 대조군 탄소 섬유가 하기 표 1에 기재되어 있다. 이들 시험에 사용된 시판용 대조군 탄소 섬유 사이징제는 Teijin Toho Tenax로부터의 것이었다. 등급은 HT C702이었으며 이는 고온 열가소성 물질에 대해 사이징된 탄소 섬유이다. 이 섬유를 6mm 길이로 슁드하여 상업적으로 이용할 수 있다.

[0224] 하기 실시예 1은, 다른 곳에 기재된 바와 같이 중합에 2500ppm의 아크릴산을 혼입하여 100sec^{-1} 및 230°C에서 용융 점도가 14kpoise인 작용성 PVDF 단독중합체를 생성하는 단독중합체이다.

[0225] 하기 실시예 2는, 다른 곳에 기재된 바와 같이 중합에 2500ppm의 아크릴산을 혼입하고 또한 2500ppm의 산 작용성 쇄 이동제를 부가하여 용융 점도가 14kpoise인 작용성 PVDF 단독중합체를 생성하는 단독중합체이다.

[0226] 실시예 3에서, 본원에서 사용된 사이징제는 6kpoise 점도 단독중합체 90% 및 메틸 메타크릴레이트와 메타크릴산의 공중합체 10%로 이루어졌으며, 여기서 MAA 함량은 10%이다. 이러한 MMA-MAA 공중합체는 PVDF와 호환된다.

표 1
실시예 번호에 대한 사이징된 탄소 섬유

탄소 섬유	실시예 번호 및 사이징 제	건조 중량% 사이징 제
AS4 - 12,000	1: 아크릴산 작용성 PVDF (2500 ppm)	4.1
AS4 - 12,000	2: PVDF-AA 공중합체 (2500 ppm + 작용성 CTA (2500 ppm))	4.2
AS4 - 12,000	3: PVDF + MAA 작용성 아크릴성 (MMA = 메타크릴산), 90:10 중량 비	4.8
Toho Tenax HT C702	대조군 (상업적으로 공지되지 않은 사이징 제)	

[0227]

[0228]

화합물들을, 65그램의 화합물을 보유한 브라벤더 믹싱 볼(brabender mixing bowl)을 사용하여 제조하였다. 우선, 매트릭스 수지를 믹싱 볼 내에서 230°C 및 45rpm에서 (1분 동안) 용융시켰다. 달리 언급되지 않는 한, 100sec⁻¹에서 용융 점도가 대략 6kpoise인 PVDF 단독중합체를 이들 실험을 위한 매트릭스 수지에 대해 사용하였다. 이어서, 사전 계량된 양의 탄소 섬유(15중량%)를 볼에 첨가하고 또 다른 2분 동안 계속 혼합한다. 이 재료를 믹싱 볼로부터 수동 제거하고 60그램을 압축 몰드에 넣었다. 이 재료를 230°C에서 3인치×5인치×1/8인치 양변위 금형(positive displacement mold) 내에서 230°C에서 Carver 핫 프레스 내에서 1000psi에서 1분 동안, 5000psi에서 2분 동안, 그리고 10,000psi에서 1분 동안 압축 성형하였다. 몰드를 제거하고 냉각 프레스 내에서 10,000psi 가압하에 냉각시켰다. 이어서, 플라크(plaque)를 습식의 다이아몬드 그릿 타일 톱(diamond grit tile saw)을 사용하여 0.5인치×5인치 플렉스 바(flex bar)로 절단하였다. 이들 바를 50% RH, 73°F 온도 제어 실험실에서 밤새 건조 및 컨디셔닝한 다음, 1분당 0.05인치의 Instron 4201 굴곡 강도 구성에서 ASTM D790에 따라 시험하였다. 굴곡 강도(flex strength)는 표 2에 기록되어 있다.

표 2

탄소 섬유	사이징된 탄소 섬유 실시예 번호 (전술됨)	탄소 섬유 함량 (중량%)	매트릭스 6 kpoise PVDF 단독중합체	굴곡 강도 ASTM D790 (kpsi)
AS4 - 12,000	1	15	85	19.0
AS4 - 12,000	2	15	85	17.2
AS4 - 12,000	3	15	85	14.9
Toho Tenax HT C702	대조군	15	85	13.2

[0229]

[0230]

결과는 표 2에 나타낸다. 놀랍게도, 모든 경우에, 강화된 PVDF 탄소 섬유 복합물의 굴곡 강도는 작용성 PVDF 사이징 제를 이용하여 개선된다.

[0231]

이축 압출 시험:

[0232]

추가의 사이징된 탄소 섬유를 상기 표 1의 실시예에 언급된 것과 동일한 절차에 의해 제조하였다. 복합 제형은 15중량% 탄소 섬유와 이축(twin-screw) 컴파운딩하였다. 또한 대조군 제형은 전술된 HT C702 탄소 섬유로 제조하였다.

[0233]

실시예 5 및 또 다른 "대조예"를, 30mm ZSK 이축 압출기 상에서, 230°C에서, 감량형 측면 보급기(loss-in-weight side-stuffer)를 사용하여 부가된 출드 탄소 섬유와 컴파운딩하여, 6kpoise 점도의 PVDF 단독중합체 중의 15중량% 출드 탄소 섬유를 제조하였다. 압출된 스트랜드를 펠릿화한 다음 220°C에서 ASTM D790 플렉스 바 내로 사출 성형하였다. 플렉스 바를 24시간 동안 50% RH 및 73°F에서 24시간 동안 평형을 유지하고, 이어서 굴곡 강도에 대해 전술된 바와 같이 시험하였다.

[0234]

결과는 표 3에 나타낸다. 이들은 상업적으로 이용 가능한 사이징 제와 비교하여 작용성 PVDF 사이징 제에서 보여지는 강도 향상을 다시 보여준다(실시예 5).

표 3

실시예 번호	탄소 섬유 15 중량%	메트릭스 (85 중량%)	굴곡 강도 ASTM D790 (kpsi)
5	표 1로부터의 실시예 1	6 kpoise PVDF 단독종합체	19.3
대조예	Toho Tenax HT C702	6 kpoise PVDF 단독종합체	13.2

[0235]

시험 방법

[0236]

융점(T_m)은 DSC에 의해 측정될 때 용융 흡열의 피크 온도에 할당된다. 결정질 함량을 측정하는 DSC 스캔은 Intercooler II 부가물을 갖는 Perkin Elmer 7 DSC 장치를 사용하여 ASTM D 451-97에 따라 수행한다. 장비에는 드라이 박스에 걸쳐 N_2 퍼지가 있는 드라이 박스가 장착되어 있다. 9 내지 10mg의 시편을 사용하고 알루미늄 팬에 크립핑(crimping)한다. DSC 실행은 3단계 주기로 수행한다. 사이클을 -125°C 에서 시작하여 10분 동안 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 210°C 까지 승온시키고 10분 동안 유지시킨다. 이어서 샘플을 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 -125°C 까지 냉각시킨 다음 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 210°C 까지 가열한다.

[0237]

용융 점도 시험 방법. 용융 점도를 232°C 에서 100sec^{-1} 의 겉보기 전단 속도에서 Dynisco 모세관 용융 점도계에서 측정한다. 사용된 다이는 XYZ 직경 및 XZY의 L/D를 갖는다. (From Bryan Douglas).

[0238]

굴곡 강도 시험을 ASTM D790을 사용하여 수행한다.