



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월28일

(11) 등록번호 10-1942368

(24) 등록일자 2019년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 81/06 (2006.01) *C08J 3/20* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08K 9/04* (2006.01)
C09D 5/32 (2006.01) *H01B 1/24* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7017258
(22) 출원일자(국제) 2012년12월19일
심사청구일자 2017년11월10일
(85) 번역문제출일자 2014년06월23일
(65) 공개번호 10-2014-0105777
(43) 공개일자 2014년09월02일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/070472
(87) 국제공개번호 WO 2013/141916
국제공개일자 2013년09월26일
(30) 우선권주장
1122296.5 2011년12월23일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
EP2204403 A
US20060069199 A1

(73) 특허권자
사이텍 테크놀로지 코퍼레이션
미국 뉴저지 (우편번호 08540) 프린스턴 카네기
센터 504
(72) 발명자
레스투치아, 카멜로, 루카
영국 체스터 씨에이치14에이치제트 뉴 크레인 스
트리트 더 워프 35
렌지, 피오렌조
이탈리아 비톨라지오 (씨이) 81041 비아 루치아니
43
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
차윤근

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 전도성 나노필러를 포함하는 복합 재료

(57) 요약

본 발명은 1종 이상의 전도성 나노필러(들), 1종 이상의 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체(들)(A), 1종 이상의 비경화 열경화성 수지 전구체(들)(P) 및 임의로 이에 대한 1종 이상의 경화제(들)를 포함하는 조성물의 제조 방법으로서, 1종 이상의 전도성 나노필러(들) 및 1종 이상의 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체(들)(A)를 포함하는 제1 조성물을 1종 이상의 비경화 열경화성 수지 전구체(들)(P) 및 임의로 이에 대한 1종 이상의 경화제(들)와 함께 또는 이것 중에 혼합하거나 분산시키는 단계를 포함하는 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

프롤로니, 에밀리아노

영국 로제트 엘엘12 0이취 웨이버리 크레센트 5

조단, 나탈리, 데니스

영국 체스터 씨에이치4 7엔에프 라체 홀 크레센트
12

해리먼, 마크, 에드워드

영국 레드카 티에스10 4알에프 더 월튼 센터 알422

사이텍 엔지니어드 머티어리얼스

명세서

청구범위

청구항 1

1종 이상의 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체(A)의 1종 이상의 거대분자로 코팅되거나 랩핑된 1종 이상의 전도성 나노필러(들)을 포함하는 제1 조성물을 제조하는 단계; 및

상기 제1 조성물을 1종 이상의 비경화된 열경화성 수지 전구체(들)(P), 및 임의로 1종 이상의 경화제(들)을 포함하는 제2 조성물에 혼합하거나 분산시키는 단계

를 포함하고,

상기 제1 조성물은 비경화된 열경화성 수지 전구체를 포함하지 않는,

경화성 조성물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 조성물은 상기 전도성 나노필러(conductive nano-filler: CNF)를 질량비($w(\text{CNF})$)가 1% 내지 20%인 양으로 포함하고, 상기 $w(\text{CNF})$ 는 하기 식:

$$w(\text{CNF}) = m(\text{CNF}) / (m(\text{A}) + m(\text{CNF}))$$

(상기 식 중, $m(\text{CNF})$ 는 상기 제1 조성물 중의 전도성 나노필러의 질량이고, $m(\text{A})$ 는 상기 제1 조성물 중의 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체(A)의 질량이다)

으로 계산되며,

상기 열경화성 수지 전구체와 결합된 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체(A)의 양은 질량비($w(\text{A})$)로 0.5% 내지 40%인 양이고, 상기 $w(\text{A}) = m(\text{A}) / m$ 으로 계산되며, $m(\text{A})$ 은 질량(m)을 갖는 경화된 열경화성 수지 조성물 중에 존재하는 열가소성 중합체(A)의 질량인, 조성물의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1 조성물은 미분 미립자(micronized particulate) 형태이고, 상기 미분 미립자는 10 μm 내지 150 μm 범위의 평균 입자 크기를 나타내는, 조성물의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체(A)는 에테르 연결 반복 단위를 포함하고, 임의로 티오에테르 연결 반복 단위를 추가로 포함하며,

상기 연결 반복 단위는 $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ 또는 임의로 $-\text{[Ar]}_a-$ 로부터 선택되고,

상기 식 중, Ar은 페닐렌이고;

n은 1 내지 2이고 분수일 수 있으며;

상기 $-\text{[Ar]}_a-$ 가 존재할 때, a는 1 내지 3이고 분수일 수 있으며, a가 1을 초과할 때, 상기 페닐렌기는 단일 화학 결합 또는 $-\text{SO}_2-$ 이외의 2가 기를 통해 선형 연결되거나 함께 융합되되,

상기 반복 단위 $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ 은, 평균 2개 이상의 상기 $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ 단위가 각각의 중합체 사슬 내에 순서대로 (in sequence) 존재하도록, 상기 폴리아릴에테르설폰 중에 항상 존재하고,

상기 폴리아릴에테르설폰은 1종 이상의 반응성 펜던트 및/또는 말단기(들)를 갖는, 조성물의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 폴리아릴에테르설폰 중의 반복 단위는 하기 (I) 또는 (II):

(I): $-X-Ar-SO_2-Ar-X-Ar-SO_2-Ar-$

(II): $-X-(Ar)_a-X-Ar-SO_2-Ar-$

(상기 식 중, X는 O 또는 S이고, 단위마다 다를 수 있다)

인, 조성물의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 반응성 펜던트 및/또는 말단기(들)는 OH, NH₂, NHR^b 및 -SH로부터 선택되고, R^b는 8개 이하의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소기인, 조성물의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 하나 이상의 전도성 나노필러(들)은 탄소 나노-튜브인, 조성물의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제2 조성물은 1종 이상의 전도성 나노필러를 추가로 포함하고, 상기 제2 조성물의 전도성 나노필러는 제1 조성물의 나노필러와 동일하거나 상이할 수 있는, 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체(들)은 상기 열경화성 수지 전구체 제제 중에 용해되는, 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 1종 이상의 경화제(들)가 존재하고, 상기 경화제(들)는 1종 이상의 제1 조성물의 열경화성 수지 전구체(들)(P)의 혼합 후에 첨가되는, 조성물의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 열경화성 수지 전구체(들)(P)가 에폭시 수지 전구체(들)인, 조성물의 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 제1 조성물을 제조하는 단계는 전도성 나노필러(들)의 존재 하에서 열가소성 중합체(들)(A)를 중합하는 단계를 포함하는, 조성물의 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 제1 조성물은 1종 이상의 전도성 나노필러 및 1종 이상의 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체(들)(A)을 나사 압출기 내에서 혼합하여 혼합물을 형성하고 혼합물을 압출하여 형성되는 펠렛 형태, 또는 입자 형태, 또는 섬유 형태인, 조성물의 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 제1 조성물은 펠렛 형태, 또는 입자 형태, 또는 연속 또는 초핑 섬유 형태인, 조성물의 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 열경화성 수지 전구체(들)은 방향족 다이아민, 방향족 모노1차 아민, 아미노페놀, 다가 페놀, 다가 알콜, 및 폴리카복실산 에폭시 수지 전구체(들)로부터 선택되는 1종 이상의 화합물의 모노- 또는 폴리-글라이시딜 유도체인, 조성물의 제조 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중합체 매트릭스(특히 에폭시 수지 시스템) 중의 전도성 나노필러(특히 탄소계 전도성 나노필러)의 분산액 및 이로부터 제조된 복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 나노필러를 중합체 매트릭스로 전달하기 위한 가용성 열가소성 중합체를 사용하여 중합체 매트릭스 및 복합체 구조 중에 이러한 나노필러를 분산시키기 위한 개선된 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 전기 및 전자기 성능이 개선된 복합 재료 및 구조에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 중합체 수지 및 필러를 포함하는 복합 재료는 부하 및 응력을 흡수하는 이의 능력에 대한 구조 재료로서 널리 알려져 있고, 중합체 복합체가 가볍고 제조하기 쉬우며 특정 분야에 쉽게 맞춰지고 높은 비강성 및 비강도 및 낮은 열 팽창 계수를 나타낸다는 점에서 금속 및 세라믹에 비해 유리하다. 그러나, 현대 항공기 1차 및 2차 구조물에 대한 이 재료의 적용은 수지 매트릭스의 유전 성질로 인해 특별한 도전을 제시한다. 전기 및 전자기(electromagnetic: EM) 특성의 면에서 이러한 구성요소의 엄격한 기능 및 증명 요건을 충족시키기 위해 복합 재료 및/또는 구조 변형이 요구된다.
- [0003] 현대 항공기의 1차 구조물은 벉락 보호, 전위 방전, 정전 분산(electrostatic dissipation: ESD), 전자기 간섭(electromagnetic interference: EMI), 전기 접지(grounding) 및 전자기 차폐의 능력을 제공해야 한다. 탄소 섬유 보강 중합체 재료가 이러한 특성을 성취하기 위해, 전하 소산을 개선할 수 있는 균일한 전도성 재료를 성취할 필요가 있다. 더구나, 이러한 구조물에서의 "3세대 재료"의 가장 최근의 용도는 벉락 사건의 결과로서 항공기 현측 탱크에서의 연료 증기의 점화에 의해 발생하는 가능한 재앙적인 사고를 피하기 위해 복합체의 z 방향 전도도에 개선이 필요하다는 것을 의미한다. 본 명세서에 사용되는 "z 방향"은 복합체 구조물의 두께에 걸쳐 보강 섬유가 복합체 구조물 또는 축에 배치되는 면에 수직인 방향을 의미한다.
- [0004] 따라서, EM 방사선 전파, 반사, 흡수 및 투명도를 조절할 필요가 있는 몇몇 분야에는 맞춰진 전자기 특성을 갖는 복합체 구조물이 필요하다. 항공기 복합체 구조물은 선상 시스템에서 외부원, 예컨대 벉락, 고강도 방사장(high-intensity radiated field: HIRF) 및 전자기 펄스(electromagnetic pulse: EMP)에 의해 야기되는 방해를 감소시키기 위한 높은 전자기 차폐 효율을 요한다. 항공기 구조물에서 1차 차폐 기전은 반사이고 효율은 보통 전기 전도도의 함수이다. 항공기, 전함, 잠수함, 미사일 및 날개 터빈 블레이드에서 사용되는 덜 관찰될 수 있는 구조물 및 구성요소에 EM 방사선 흡수 특성을 갖는 복합체 구조물이 또한 필요하다. 최신 레이더 흡수 재료(radar absorbing material: RAM)는 일반적으로 높은 로딩의 비교적 무거운 금속 또는 합금을 포함하는 중합체 화합물에 기초한다.
- [0005] 대안적인 접근법은 파괴적 간섭 기전을 통한 EM 방사선 반사를 감소시키도록 설계된 단층 또는 다층 레이더 흡수 구조물(radar absorbing structure: RAS)에 기초할 수 있다. 이러한 유형의 구조물의 통상적인 예는 달렌바흐(Dallenbach) 층, 살리스버리 스크린스(Salisbury Screens) 및 야우만(Jaumann) 층이다.
- [0006] 복소 유전율(ϵ) 및 투과율(μ) 특성이 맞춰진 재료를 사용하여 특정 두께를 갖는 구조물을 설계하여 반사율을 감소시킬 수 있다.
- [0007] 에너지를 흡수하는 재료의 능력은 하기 표식에 따라 허수부와 실수부 사이의 비율 또는 동등하게 손실 탄젠트(loss tangent)의 함수이다:
- [0008]
$$\tan \delta_{\epsilon} = \epsilon''/\epsilon' \quad \tan \delta_{\mu} = \mu''/\mu'$$
- [0009] 전도성 필러에 의해 개질된 유전 재료의 경우, 마이크로파 주파수에서 전기 전도도와 밀접하게 관련된 이의 복소 유전율 개질을 통해 흡수 능력이 증대될 수 있다.
- [0010] 탄소 나노튜브(carbon nanotube: CNT)는 이의 낮은 밀도, 훌륭한 전기 전도도 및 훌륭한 기계적 특성, 높은 열 전도도 및 높은 열 안정성으로 인해 전기 및 전자기 특성을 개질하도록 사용되는 전도성 필러의 일 유형이다. 그러나, 복합 재료에서의 CNT의 사용은 복합체 매트릭스 중에 이를 효과적으로 분산시키는(매트릭스의 전도도를 개선하고 열기계적 성능을 위태롭게 하지 않고 그렇게 한다는 것에 중요함) 문제점으로 인해 제한된다. 중요한 필러 함량("퍼컬레이션 역치(percolation threshold)"라 칭함)이 도달되고 전도성 필러가 전도성 경로를 형성할 때 CNT 복합체 중의 전기 전도도 개시가 발생한다. 본 명세서에 사용되는, 퍼컬레이션 역치는 직류(DC) 조건에서 10^{-6} S/m 이상의 전도도 값을 성취하는 필러 함량이다.
- [0011] 중합체 매트릭스에서 CNT를 혼화성으로 만들고 분산시키기 위한 다양한 시도가 이루어졌다. US-2004/0186220-A는 용매 보조 절차를 이용하여 전기 절연 매트릭스 중에 높은 함량의 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT)를 혼화성으로 만들고 분산시키고, 중합체 코팅/랩핑 공정을 통해 복합체 섬유, 필름 및 고체를 제조하기 위한 방법을 개시하고 있다. US-2010/0009165-A, US-2008/0194737-A, US-2008/0187482-A 및 US-2006/0054866-A는 작용기화된 집합 중합체, 예컨대 폴리아릴렌 에티닐렌을 사용하여 "비랩핑" 방식으로 CNT를 작용기화(이후 이것은 열가소성 및 열경화성 재료 중에 분산됨)하는 것을 기술하고 있다. WO-2010/007163-A는 복합체 구조물에서 구조 섬유를

코팅하기 위한 CNT 개질 결합체의 용도를 보고하고 있는데, 이는 특히 투입 분야의 경우 고 CNT 로딩 시스템의 점도와 관련된 제조 문제를 해결한다고 주장되고 있다. US-2009/0298994-A는 나노필러 표면 위의 폴리올레핀의 인시츄 중합 및 매트릭스 중의 얻어진 재료의 후속 분산을 포함하는 폴리올레핀 매트릭스 중의 CNT 분산 공정을 개시하고 있다. US-2010/0189946-A는 중합체 매트릭스 중에 CNT를 혼화성이 되게 하는 선형 및 작용기화/그래프트화 불화 중합체의 조합의 용도를 보고하고 있다. US-2009/0176924-A는 다양한 중합체 중에 고농축 CNT 분체 마스터배치(masterbatch)를 제조하는 방법을 개시하고 있다. WO-2009/147415-A는 수지 중에 용해되고 경화 시 상 분리하는 적어도 1종의 열가소성 중합체 수지, 탄소 전도성 첨가제 재료 및 적어도 1종의 열경화성 수지를 포함하는 재료를 보고하고 있다. 또한, 다양한 상업적으로 구입 가능하지만 비교적 고가인 CNT 생성물이 존재하고, 여기서 CNT는 수지 전구체 시스템, 예를 들면 CNT/에폭시 마스터배치 중에 미리 분산되어, 에폭시 또는 에폭시 블렌드 수지 시스템 중에 최적 분산 수준을 성취하는 것으로 보고되어 있다.

[0012] 이러한 중합체 매트릭스의 특성, 특히 이의 전기 전도도 및 유전율을 개질하거나 개선하기 위해, 구조 중합체 매트릭스, 특히 에폭시 수지 및 다른 열경화성 수지 시스템 중에 전도성 탄소계 나노필러를 분산시키기 위한 효과적이고 경제적인 방법의 수요가 존재한다. 추가로, 공정 및 경화 동안 재응집 또는 편석(segregation) 없이 이러한 중합체 매트릭스 중에 이러한 나노필러를 분산시키기 위한 필요성이 존재한다. 또한, 가공성 및 열기계적 성능에 부정적으로 영향을 미치지 않고 이러한 구조 중합체 매트릭스 및 복합체에서의 전도성 탄소계 나노필러의 농도를 증가시키는 위한 필요성이 존재한다. 본 발명의 목적은 1 이상의 이러한 필요성을 만족시키는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명은 1종 이상의 전도성 나노필러(들), 1종 이상의 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체(들)(A), 1종 이상의 비경화 열경화성 수지 전구체(들)(P) 및 임의로 이에 대한 1종 이상의 경화제(들)를 포함하는 조성물의 제조 방법으로서, 1종 이상의 전도성 나노필러(들) 및 1종 이상의 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체(들)(A)를 포함하는 제1 조성물을 1종 이상의 비경화 열경화성 수지 전구체(들)(P) 및 임의로 이에 대한 1종 이상의 경화제(들)와 함께 또는 이것 중에 혼합하거나 분산시키는 단계를 포함하는 제조 방법을 제공한다.

[0014] 본 발명은 하기 기재된 다양한 조성물을 추가로 제공한다.

[0015] 따라서, 본 발명의 제1 양태에서, 1종 이상의 전도성 나노필러(들), 특히 탄소계 전도성 나노필러(들) 및 1종 이상의 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체(들)(A)를 포함하는 조성물이 제공된다.

[0016] 본 발명의 제1 양태의 조성물에서, 나노필러는 열가소성 중합체(A)의 1개 이상의 분자로 코팅되거나 랩핑된다. 나노필러와 폴리아릴에테르설폰 간의 상호작용은 이들 사이의 공유 또는 다른 화학 결합에 의존하지 않고, 이 결합을 포함하지 않는 것으로 생각된다. 대신에, 폴리아릴에테르설폰의 화학 골격 및 말단기는 나노필러의 전자 구조와 상호작용하여 비공유 회합을 제공할 수 있다. 본 발명자들의 개념은 분자 스케일에서 강한 전자 π 는 기($-SO_2-$) 및 강한 받개 기($-O-$)의 특정한 순서가 중합체와 나노필러 간의 전자 상호작용을 촉진하여, 나노필러 분산을 높이고, 전하 이동을 높이고 전도도를 높인다는 것이다. 중합체와 나노필러 간의 상호작용은 π -전자 상호작용에 의해 촉진되는 것으로 생각된다.

[0017] 용어 "코팅" 또는 "랩핑(wrapping)"은 나노필러의 표면과 접촉하거나 회합되는 폴리아릴에테르설폰 거대분자(들)를 의미하고, 표면의 전부 또는 일부를 커버하는 폴리아릴에테르설폰 거대분자(들)를 포함한다. 나노필러가 나노튜브인 실시양태에서, 폴리아릴에테르설폰 분자(들)로 코팅되거나 랩핑된 표면은 외면이다. 용어 "코팅" 또는 "랩핑"은 나노필러 표면에서 폴리아릴에테르설폰 거대분자(들)의 배치에 어떠한 규칙성 또는 대칭 구성을 부여하는 것으로 의도되지 않는다.

[0018] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 전도성 나노필러의 적어도 일부는, 열경화성 수지 전구체(들)를 혼합하거나 접촉시키기 전에, 열가소성 중합체 중에 분산되거나 이것으로 코팅되거나 랩핑되어야 한다. 따라서, 본 발명의 제1 양태의 조성물은 비경화 열경화성 수지 전구체(들)를 포함하지 않는다.

[0019] 폴리아릴에테르설폰 랩핑 나노필러를 포함하는 조성물은 특성이 개선된 복합 재료의 제조를 위해 열경화성 중합체 매트릭스로의 나노필러의 전달, 취급 및 분산이 가능하게 한다. 폴리아릴에테르설폰의 사용으로 나노필러의 재응집 없이 수지 중의 더 높은 수준의 나노필러의 가공성 및 분산을 얻고, 따라서 복합체 중의 더 높은 수준의 전기 전도도 및 유전율을 얻는다. 고해상 전계 방출 스캐닝 전자 현미경검사(Field Emission Scanning Electron Microscopy: FEG-SEM) 또는 전자 투과 현미경검사(Electron Transmission Microscopy: TEM)와 같은 현미경 기

술에 의해 분산 수준을 모니터링할 수 있다. 본 발명에서, 전도성 나노필러는 경화된 조성물 또는 복합체에 걸쳐 적합하게 분산되고, 여기서 열가소성 중합체 및 열경화성 수지 전구체(들)는 경화 동안 상 분리를 겪고, 전도성 나노필러는 열가소성 중합체 상 및 열경화성 수지 매트릭스 상 둘 다에 적합하게 존재(또는 그렇지 않으면 회합)된다. 본 명세서에 기재된 바대로, 열가소성 중합체는 경화 시 열경화성 수지 매트릭스로부터 적합하게 상 분리를 겪어 마이크로미터 또는 마이크로미터 이하의 미립자 형태를 생성시키고, 생성된 경화된 수지에서 전도성 나노필러는 열가소성 중합체 상 및 열경화성 수지 매트릭스 상에 걸쳐 균일하게 분산된다. 따라서, 본 발명의 경화된 수지는 상 분리 후 전도성 나노필러의 실질적으로 전부(즉, 적어도 90중량%)가 열경화성 수지 매트릭스 상(즉, 비열가소성 상)에 존재하는 시스템과 다를 수 있다.

[0020] 본 발명의 이점은 나노필러의 어떠한 중간 정제 또는 작용기화 또는 분산 단계 없이 높은 전기 전도도 및 유전율이 얻어질 수 있고, 즉 C 순도가 비교적 낮은(90%) 상업적으로 구입 가능한 산업용 등급의 나노필러가 전처리 없이 폴리아릴에테르설폰 열가소성 재료 중에 바로 분산될 수 있다는 점이다. 하기 기재된 바대로, 추가의 정제 및/또는 작용기화 공정의 필요 없이 순도가 90%의 C 순도로 낮은 다벽 CNT(MWCNT; 예컨대 나노실(Nanocyl)(벨기에)로부터 구입한 NC7000 등급)을 사용할 수 있다. 추가의 정제 단계는 통상적으로 순도를 95%의 C 순도 초과로 증가시킨다(예컨대, 나노실로부터 구입한 NC3100 MWCNT 등급). 작용기화 단계는 -COOH 작용기화, 예를 들면(예컨대, 순도가 또한 95% C 초과인 나노실로부터 구입한 NC3101 MWCNT 등급)를 포함할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 추가의 이점은 고가의 산업용 단일벽 또는 고순도(>95%) CNT 또는 CNT-에폭시 마스터배치에 기대지 않고 높은 전기 전도도 및 유전율을 얻을 수 있다는 점이다. 대신에, 본 발명은 더 낮은 순도 및 저렴한 산업용 다벽 CNT를 사용하여 높은 전기 전도도 및 유전율을 제공한다.

[0022] 따라서, 본 발명의 일 실시양태에서, CNT는 바람직하게는 비작용기화된 비교적 낮은 순도(95% C 이하의 순도, 바람직하게는 적어도 약 90% C의 순도)의 다벽 CNT이다.

[0023] 또한, 본 발명의 추가의 이점은 종래의 수지 혼합 및 프리프레그 형성 설비 및 공정을 이용하여 수지 시스템 및 복합체 중의 높은 CNT 함량의 더 안전한 취급 및 더 우수한 분산 제어를 허용한다는 점이다.

[0024] 본 발명의 제1 양태의 조성물은 바람직하게는 전도성 나노필러(conductive nano-filler: CNF)를 질량비 w (CNF)이 약 0.1% 내지 약 30%, 바람직하게는 약 0.1% 내지 약 20%, 약 0.1% 내지 약 19%, 약 0.1% 내지 약 15%, 바람직하게는 약 1% 내지 약 10% 및 통상적으로 약 3% 내지 약 8%인 양으로 포함하고, w (CNF)는 하기 식으로 계산된다:

$$w(\text{CNF}) = m(\text{CNF}) / (m(\text{A}) + m(\text{CNF}))$$

[0025] 식 중, m (CNF)는 상기 조성물 중의 전도성 나노필러의 질량이고, m (A)는 상기 조성물 중의 열가소성 중합체(A)의 질량이다.

[0027] 본 발명의 제1 양태의 조성물은 펠렛화 생성물, 미분 미립자 생성물, 연속 또는 초핑 섬유, 섬유 재료, 직조 및 부직 패브릭을 비롯하여 당해 분야에 통상적인 것처럼 다양한 물리적 형태를 취할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 제1 양태의 조성물은 분체 조성물이 아니고, 즉 이것은 분말 형태가 아니다.

[0028] 일 실시양태에서, 본 발명의 제1 양태의 조성물은 펠렛화 형태이고, 단일 또는 이중 나사 압출기 내에서, 예를 들면 종래의 용융물 압출 공정을 이용하여 나노필러를 용융된 열가소성 중합체로 혼합하여 펠렛을 제조한다. 열가소성 중합체 및 나노필러는 동시에 또는 순차적으로 압출기에 공급될 수 있고, 바람직하게는 나노필러 및 중합체의 균일한 물리적 블렌드이다. 압출기 내의 온도는 압출기 내의 열가소성 재료의 최적 레올로지에 적절해야 하고 통상적으로 약 230°C 내지 약 400°C 범위이다. 압출기 길이에 따라 변하는 온도 프로파일을 이용할 수 있다. 필터 유형 및 함량 및 중합체 레올로지 거동에 따라 종래의 저 또는 고 전단/혼합 프로파일 또는 이들의 조합을 갖는 나사가 압출기에 장착될 수 있다. 실시양태 중 하나에서, 종래의 일련의 저전단 혼합 나사 섹션을 사용하여 만족스러운 분산 수준을 성취할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 분산 수준을 최적화하는 배럴에서의 공압과 전단 사이의 최적 균형을 성취하기 위해 카오스 혼합 유닛(chaotic mixing unit)과 관련된 종래의 혼합 세그먼트를 포함하는 고전단 나사 프로파일이 압출기에 장착되고, LD 비가 40 내지 1인 24mm 동시회전 이중 나사 시스템이 구비된 프리즘(Prism) TS24HC 압출기를 사용하여 이러한 공정 조건을 성취할 수 있다. 상이한 재료(나노필러 또는 중합체 펠렛)를 모으기 위한 상이한 공급 나사를 갖는 상이한 2개의 공급 시스템을 사용할 수 있다. 최대 60 내지 95%의 토크를 성취하기 위해 소정의 블렌드에 대해 다중 가열 구역에서의 특정 온도 프로파일 및 대략 200 내지 300RPM의 나사 속도가 개발될 수 있다.

- [0029] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 제1 양태의 조성물은 미분 미립자 형태인데, 왜냐하면 이 조성물은 열경화성 수지 매트릭스에서의 분산성을 증가시키고 나노필러의 재응집을 감소시키기 때문이다. 조성물의 펠렛화 및/또는 압출 형태로부터 미분 미립자 형태를 통상적으로 얻는다. 당해 분야에 공지된 종래의 기술, 예를 들면 회전식 충격 밀링, 로토플렉스(rotoplex) 밀링, 회전식 분급기 밀링, 볼 밀링, 콘트라펙스(contrapex) 밀링, 유동층 반대 제트 밀링, 나선형 유동 제트 밀링, 극저온 밀링에 따라 미분화 수행할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 상이한 회전 분쇄 매체가 구비된 극저온 밀링 시스템(예를 들면, 알파인(Alpine) 시스템)을 사용한다. 약 5 μ m 내지 약 300 μ m, 바람직하게는 약 10 μ m 내지 약 150 μ m, 더 바람직하게는 약 20 μ m 내지 약 90 μ m 범위의 평균 입자 크기 분포(d50)를 나타내는 미분 미립자를 성취하기 위해 스테르드, 비터(beater), 스윙 비터 및 플레이트 비터 디스크를 사용하는 단계의 순서를 개발할 수 있다.
- [0030] 바람직한 다른 실시양태에서, 본 발명의 제1 양태의 조성물은 US-2006/0252334(이의 개시내용은 그 전문이 포함됨)에 개시된 바대로 섬유, 필름 또는 직조 또는 비직조 패브릭, 매트, 텍스타일 또는 베일 등의 형태이다. 섬유는 스펀 스트랜드, 압출 스트랜드, 캐스트 스트랜드, 연속 스트랜드의 모노-필라멘트, 연속 섬유, 이중 또는 다중 성분 섬유, 랜덤 섬유, 스타이플 섬유, 불연속 섬유, 초핑 섬유, 위스커(whisker), 중공 섬유 및 필라멘트 및 이들의 조합의 양(yarn) 형태일 수 있다. 섬유는 다중 모노-필라멘트 또는 단일 및 다중 모노-필라멘트 둘 다로 이루어진 양일 수 있다. 미세섬유는 시쓰(sheath)/코어, 면/면, 파이 세그먼트, 바다 내 섬(island-in-a-sea)과 같은 더 복잡한 구조를 가질 수 있고, 상이한 중합체 또는 이들의 블렌드로부터 제조될 수 있다. 중합체 미세섬유는 추가의 유기 또는 무기 필러 또는 개질제를 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 조성물은 리본, 테이프, 베일, 양털(fleece) 형태 및 이들의 조합, 및 상기 언급된 섬유 형태와의 조합일 수 있다. 바람직하게는, 섬유(또는 양)는 각각 직경이 약 100 μ m 이하인 섬유를 포함한다. 바람직하게는, 섬유 또는 필라멘트는 직경(d)를 갖거나 두께(t)를 갖는 필름, 테이프 또는 리본이고, d 또는 t는 약 100 μ m, 바람직하게는 약 1 μ m 내지 약 80 μ m, 더 바람직하게는 약 10 μ m 내지 약 50 μ m(포함)까지의 범위이다. 바람직하게는, 약 2cm 내지 약 500cm 폭, 바람직하게는 약 50cm 내지 약 200cm 폭의 치수를 갖는 베일이 제공된다. 본 발명의 제1 양태의 조성물로부터 제조된 베일은 프리폼, 특히 하기 추가로 기재된 수지 투입 기술에서 사용하기에 적합한 프리폼에서 구조 보강 섬유(예컨대, 탄소 섬유)의 인접한 파일 사이에 놓고 이와 관련하여 접촉시키기 위해 특히 적합하다. 이러한 섬유, 필름, 비직조 매트 및 베일 등을 제조하기에 적합한 방법은 US-2006/0252334(이의 개시내용은 그 전문이 포함됨)에 개시되어 있다.
- [0032] 본 발명의 제1 양태의 조성물로부터 제조된 섬유를 포함하는 직조 패브릭 또는 텍스타일은 보강재의 섬유, 예컨대 동시직조 보강 섬유를 비롯한 탄소 섬유를 추가로 포함하는 하이브리드 패브릭을 포함한다. 이러한 패브릭의 예는 프리폼(PRIFORM)(상표명)(사이텍 엔지니어드 머티어리얼즈(Cytec Engineered Materials))로 상업적으로 구입 가능한 수지 가용성 섬유 함유 텍스타일을 포함한다.
- [0033] 전도성 나노필러가 열가소성 중합체의 합성 동안 존재하는 공정(본 명세서에서 인시츄 중합이라 칭함)에 의해 본 발명의 제1 양태의 조성물을 또한 제조할 수 있다. 반응 혼합물은 중합 반응 개시 전에 또는 중합 반응 동안 나노필러와 함께 임의로 임의의 촉매의 존재 하에 간단히 접촉할 수 있다. 따라서, 나노필러를 간단히 중합 반응 용기에 도입할 수 있어서, 나노필러는 반응 시작 시 전부 존재할 수 있거나, 나노필러는 반응이 진행되면서 연속으로 또는 단계별로 반응 혼합물에 도입되거나 반응 혼합물과 접촉할 수 있다. 예를 들면, 인시츄 중합 공정은 (i) 불활성 용매 중에 전도성 나노필러의 현탁액을 제조하는 단계; 및 (ii) 단량체 반응물을 첨가하고 중합 반응을 수행하여 나노필러 현탁액 및 임의의 촉매로부터 반응 혼합물을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0034] 인시츄 중합 반응은 전도성 나노필러의 표면에서 또는 표면 위에 열가소성 중합체의 중합을 포함하고 열가소성 중합체에 의한 전도성 나노필러의 더 효과적인 코팅 또는 랩핑을 발생시킬 수 있다. 또한, 인시츄 중합은 열가소성 중합체에서의 나노필러의 분산을 개선하고 후속 재응집의 경향을 감소시킬 수 있다. 코팅된 나노필러 입자는 종래의 기술을 이용하여 반응 혼합물로부터 회수되고 펠렛화, 미분화되거나 그렇지 않으면 보통의 방식으로 공정처리될 수 있다.
- [0035] 따라서, 제2 양태에서, 본 발명은 본 명세서에 기재된 바대로 전도성 나노필러 및 1종 이상의 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체(들)(A)를 포함하는 조성물의 제조 방법을 제공한다. 바람직한 일 실시양태에서, 바람직하게는 고전단 및 카오스 혼합 프로파일을 이용하여, 예를 들면 이중 나사 압출기 내에서 나노필러 및 용융된 열가소성 중합체(A)를 혼합하고, 이후 임의로 열경화성 제제 중에 미분화하고 용해시켜 상기 조성물을 제조한다. 바람직한 실시양태에서, 폴리아릴에테르설폰은 경화 시 상 분리를 겪어 마이크로미터 또는 마이크로미터 이하의 미립자 형태를 생성한다. 놀랍게도, 생성된 수지의 기계적 및 열 특성이 유지되거나 심지어 개선된다.

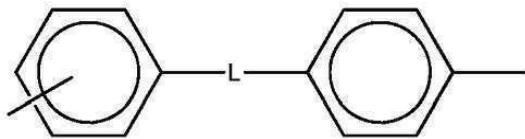
- [0036] 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체(A)
- [0037] 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체(A)는 에테르 연결 반복 단위를 포함하고, 임의로 티오에테르 연결 반복 단위를 추가로 포함하며, 상기 단위는 $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ 으로부터, 그리고 임의로 $-\text{[Ar]}_a-$ 로부터 선택되고, 상기 식 중,
- [0038] Ar은 페닐렌이고;
- [0039] n은 1 내지 2이고 분수일 수 있으며;
- [0040] a는 1 내지 3이고 분수일 수 있고, a가 1을 초과할 때, 상기 페닐렌기는 단일 화학 결합 또는 $-\text{SO}_2-$ 이외의 2가 기(바람직하게는 상기 2가 기는 $-\text{C}(\text{R}^0)_2-$ 기이고, R^0 는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, H 및 C_{1-8} 알킬(특히 메틸)로부터 선택됨)를 통해 선형 연결되거나 함께 융합되,
- [0041] 상기 반복 단위 $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ 은 상기 $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ 단위의 평균 적어도 2개가 각각의 중합체 사슬 내에 순서대로 (in sequence) 존재하도록 상기 폴리아릴에테르설폰 중에 항상 존재하고,
- [0042] 상기 폴리아릴에테르설폰은 1종 이상의 반응성 펜던트 및/또는 말단기(들)를 갖는다.
- [0043] "분수"란 지칭은 n 또는 a의 다양한 값을 갖는 단위를 포함하는 소정의 중합체 사슬에 대한 평균 값을 의미한다.
- [0044] 일 실시양태에서, 폴리아릴에테르설폰 내의 페닐렌기는 단일 결합을 통해 연결된다.
- [0045] 폴리아릴에테르설폰 내의 페닐렌기는 1개 이상의 치환기로 치환될 수 있고, 상기 치환기는 각각 독립적으로 C_{1-8} 분지쇄 또는 직쇄 지방족 포화 또는 불포화 지방족 기 또는 임의로 O, S, N 또는 할로(예를 들면, Cl 또는 F)로부터 선택되는 1개 이상의 이종원자를 포함하는 모이어티; 및/또는 활성 수소를 제공하는 기, 특히 OH, NH_2 , NHR^a 또는 $-\text{SH}$ (여기서, R^a 는 8개 이하의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소기임) 또는 다른 가교결합 활성을 제공하는 기, 특히 벤족사진, 에폭시, (메트)아크릴레이트, 사이아네이트, 아이소사이아네이트, 아세틸렌 또는 에틸렌(비닐, 알릴 또는 말레이미드에서처럼), 무수물, 옥사졸린 및 불포화물을 포함하는 단량체로부터 선택된다.
- [0046] 바람직하게는, 페닐렌기는 메타- 또는 파라-(바람직하게는 파라)이다. 입체형태(특히 메타- 및 파라-입체형태)의 혼합물이 중합체 골격을 따라 존재할 수 있다.
- [0047] 바람직하게는, 폴리아릴에테르설폰은 에테르 및/또는 티오-에테르 결합, 바람직하게는 에테르 결합에 의해 연결된 $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ 및 $-\text{[Ar]}_a-$ 반복 단위의 조합을 포함한다. 따라서, 바람직하게는, 폴리아릴에테르설폰은 폴리에테르설폰(PES) 및 폴리에테르에테르설폰(PEES) 에테르 연결 반복 단위의 조합을 포함한다.
- [0048] $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ 및 $-\text{[Ar]}_a-$ 반복 단위의 상대 비율은 평균 적어도 2개의 $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ 반복 단위가 존재하는 각각의 중합체 사슬에 바로 상호 연속으로 있는 비율이고, $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ 단위 대 $-\text{[Ar]}_a-$ 단위의 비율은 바람직하게는 1:99 내지 99:1, 더 바람직하게는 10:90 내지 90:10 범위이다. 통상적으로, $[\text{ArSO}_2\text{Ar}]_n:[\text{Ar}]_a$ 의 비율은 75:25 내지 50:50 범위이다.
- [0049] 일 실시양태에서, 폴리아릴에테르설폰 내의 바람직한 반복 단위는 하기와 같다:
- [0050] (I): $\text{X-Ar-SO}_2\text{-Ar-X-Ar-SO}_2\text{-Ar-}$ (본 명세서에서 "PES 단위"라 칭함) 및
- [0051] (II): $\text{X-(Ar)}_a\text{-X-Ar-SO}_2\text{-Ar-}$ (본 명세서에서 "PEES 단위"라 칭함)
- [0052] 상기 식 중,
- [0053] X는 0 또는 S(바람직하게는 0)이고, 단위마다 다를 수 있고;
- [0054] 단위 I:II의 비율은 바람직하게는 10:90 내지 80:20 범위, 더 바람직하게는 10:90 내지 55:45 범위, 더 바람직하게는 25:75 내지 50:50 범위이고, 일 실시양태에서, I:II의 비율은 20:80 내지 70:30 범위, 더 바람직하게는 30:70 내지 70:30 범위, 가장 바람직하게는 35:65 내지 65:35 범위이다.
- [0055] 폴리아릴에테르설폰의 반복 단위의 바람직한 상대 비율은, $(\text{SO}_2 \text{의 중량})/(\text{평균 반복 단위의 중량})$ 곱하기 100으

로 정의되는, SO_2 중량(%) 함량의 면으로 표현될 수 있다. 바람직한 SO_2 함량은 적어도 22, 바람직하게는 23 내지 25%이다. $a = 1$ 일 때, 이는 적어도 20:80, 바람직하게는 35:65 내지 65:35 범위의 PES/PEES 비율에 해당한다.

[0056] 폴리에테르에테르설폰의 유동 온도는 일반적으로 상응하는 Mn 폴리에테르설폰보다 낮지만, 둘 다 유사한 기계적 특성을 보유한다. 따라서, 상기 a 및 n에 대한 값을 결정하여 그 비율을 결정할 수 있다.

[0057] US-6437080은 원하는 바대로 선택된 분자량으로 단량체 전구체를 분리시키는 방식으로 단량체 전구체로부터 이 조성물을 얻은 방법을 개시하고 있고, 이의 개시내용은 본 명세서에서 그 전문이 포함된다.

[0058] 상기 비율은 오직 언급된 단위에 대한 것이다. 이러한 단위 이외에, 폴리아릴에테르설폰은 50몰(%) 이하, 바람직하게는 25몰(%) 이하의 다른 반복 단위를 포함할 수 있고: 바람직한 SO_2 함량 범위는 따라서 전체 중합체에 적용된다. 이러한 단위는, 예를 들면 하기 식을 가질 수 있다:

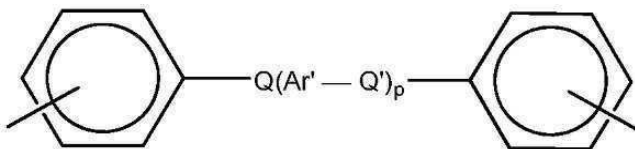


[0059]

[0060] 상기 식 중, L은 직접 연결, 산소, 황, $-\text{CO}-$ 또는 2가 기(바람직하게는 2가 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 2가 기는 $-\text{C}(\text{R}^{12})_2-$ 기이고, R^{12} 는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, H 및 C_{1-8} 알킬(특히 메틸)로부터 선택됨)이다.

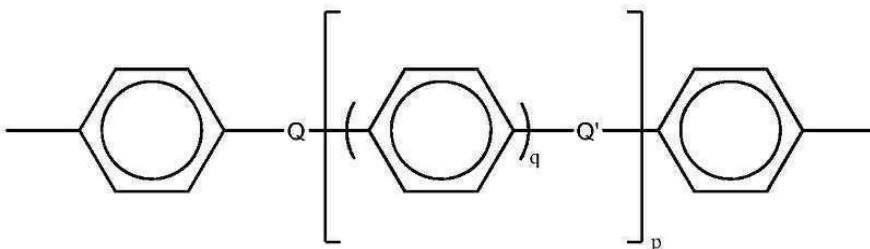
[0061] 폴리아릴에테르설폰이 친핵 합성의 생성물일 때, 이의 단위는 하이드로퀴논, 4,4'-다이하이드록시바이페닐, 레소르시놀, 다이하이드록시나프탈렌(2,6 및 다른 이성체), 4,4'-다이하이드록시벤조페논, 2,2'-다이(4-하이드록시페닐)프로판 및 -메탄으로부터 선택되는, 예를 들면 1종 이상의 비스페놀 및/또는 상응하는 비스-티올 또는 페놀-티올로부터 유도될 수 있다. 비스-티올을 사용할 때, 이는 인시츄 형성될 수 있고, 즉 다이할라이드는 알칼리 설파이드 또는 폴리설파이드 또는 티설파이트와 반응할 수 있다.

[0062] 이러한 추가의 단위의 다른 예는 하기 식을 가질 수 있다:



[0063]

[0064] 상기 식 중, 동일하거나 상이할 수 있는 Q 및 Q'는 CO 또는 SO_2 이고; Ar'는 2가 방향족 라디칼이며; p는 0, 1, 2 또는 3이되, p는 0이 아니고, Q는 SO_2 이다. Ar'는 바람직하게는 페닐렌, 바이페닐렌 또는 테르페닐렌으로부터 선택되는 적어도 1개의 2가 방향족 라디칼이다. 특정한 단위는 하기 식을 가질 수 있다:



[0065]

[0066] 상기 식 중, q는 1, 2 또는 3이다. 상기 중합체가 친핵 합성의 생성물일 때, 이 단위는, 예를 들면 4,4'-다이로벤조페논, 4,4'-비스(4-클로로페닐설폰)바이페닐, 1,4-비스(4-할로벤조일)벤젠 및 4,4'-비스(4-할로벤조일)바이페닐로부터 선택되는 1종 이상의 다이할라이드로부터 유도될 수 있다. 이 단위는 부분적으로 상응하는 비스페놀로부터 유도될 수 있다.

[0067] 폴리아릴에테르설폰은 할로페놀 및/또는 할로티오페놀로부터의 친핵 합성의 생성물일 수 있다. 임의의 친핵 합성에서, 염소 또는 브롬이 내의 할로젠이 구리 촉매의 존재에 의해 활성화될 수 있다. 할로젠이 전자 끄는 기에 의해 활성화되는 경우 이러한 활성화는 대개 불필요하다. 어떠한 경우에도, 불소는 염소보다 일반적으로 더 활

성이다. 바람직하게는 화학량론에 10몰(%) 이하만큼 초과와 1종 이상의 알칼리 금속 염, 예컨대 KOH, NaOH 또는 K_2CO_3 의 존재 하에 폴리아릴에테르설폰의 임의의 친핵 합성을 수행한다.

[0068] 상기 기재된 바대로, 폴리아릴에테르설폰은 1종 이상의 반응성 펜던트 및/또는 말단기(들)를 포함하고, 바람직한 실시양태에서 폴리아릴에테르설폰은 이러한 2개의 반응성 펜던트 및/또는 말단기(들)를 포함한다. 일 실시양태에서, 폴리아릴에테르설폰은 이러한 1개의 반응성 펜던트- 및/또는 말단기를 포함한다. 바람직하게는, 반응성 펜던트- 및/또는 말단기는 활성 수소를 제공하는 기, 특히 OH, NH_2 , NHR^b 또는 $-SH$ (여기서, R^b 는 8개 이하의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소기임) 또는 다른 가교결합 활성을 제공하는 기, 특히 벤족사진, 에폭시, (메트)아크릴레이트, 사이아네이트, 아이소사이아네이트, 아세틸렌 또는 에틸렌(비닐, 알릴 또는 말레이미드에서처럼), 무수물, 옥사잘린 및 포화물을 포함하는 단량체이다. 일 실시양태에서, 반응성 펜던트- 및/또는 말단기는 $-A'-Y$ 의 화학식(여기서, A' 는 결합 또는 2가 탄화수소기, 바람직하게는 방향족, 바람직하게는 페닐임)을 갖는다. Y 의 예는 활성 수소를 제공하는 기, 특히 OH, NH_2 , NHR^b 또는 $-SH$ (여기서, R^b 는 8개 이하의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소기임) 또는 다른 가교결합 활성을 제공하는 기, 특히 벤족사진, 에폭시, (메트)아크릴레이트, 사이아네이트, 아이소사이아네이트, 아세틸렌 또는 에틸렌(비닐, 알릴 또는 말레이미드에서처럼), 무수물, 옥사잘린 및 포화물을 포함하는 단량체이다. 다른 가교결합 활성을 제공하는 기는 상기 기재된 바대로 직접 결합 또는 에테르, 티오에테르, 설폰, $-CO-$ 또는 2가 탄화수소 라디칼 결합, 가장 통상적으로 에테르, 티오에테르 또는 설폰 결합을 통해 폴리아릴에테르설폰의 Ar 기에 결합될 수 있다. 추가의 실시양태에서, 말단기, 그러나 바람직하게는 이의 비교적 소량인 비율보다 적은 양이 할로기(특히 클로로)로부터 선택될 수 있다. 단량체의 반응 또는 분리 전에 또는 분리 후에 생성물 중합체의 후속 전환에 의해 반응성 말단기를 얻을 수 있다. 중합체에 대한 출발 재료로서, 예를 들면 활성화 방향족 할로겐화물(예를 들면, 다이클로로다이페닐설폰)을 사용하여 반응성 펜던트 및/또는 말단기를 도입하기 위한 일 방법에서, 합성 공정은 화학량론적 양보다 약간 더 많은 활성화 방향족 할로겐화물을 사용하고, 말단 할로게네이트기를 생성된 중합체를 이후 아미노페놀(예를 들면, m-아미노페놀)과 반응시켜 아미노 말단기를 생성한다.

[0069] 반응성 펜던트 및/또는 말단기(들)는 바람직하게는 활성 수소를 제공하는 기, 특히 OH 및 NH_2 , 특히 NH_2 로부터 선택된다. 바람직하게는, 상기 중합체는 이러한 2개의 기를 포함한다.

[0070] 폴리아릴에테르설폰의 수 평균 몰 질량(M_n)은 적합하게 약 2,000 내지 약 30,000, 바람직하게는 약 2,000 내지 약 25,000, 바람직하게는 약 2,000 내지 약 15,000g/mol 범위이고, 일 실시양태에서 약 3,000 내지 약 10,000g/mol 범위이다.

[0071] 폴리아릴에테르설폰의 합성은 추가로 US-2004/0044141 및 US-6437080에 기재되어 있고, 이들의 개시내용은 그 전문이 본 명세서에서 포함된다.

[0072] 전도성 나노필러

[0073] 본 명세서에 사용되는 용어 "전도성 나노필러"는 당해 분야에서 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT), 이중벽 탄소 나노튜브(DWCNT) 및 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT), 탄소 나노입자, 탄소 나노섬유, 탄소 나노로프, 탄소 나노리본, 탄소 나노피브릴, 탄소 나노니들, 탄소 나노시트, 탄소 나노봉, 탄소 나노콘, 탄소 나노스크롤 및 탄소 나노옴을 비롯한 탄소 나노튜브(CNT)라 불리는 구성요소, 및 상응하는 질화붕소 구성요소를 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다. 일 실시양태에서, 용어 "전도성 나노필러"는 탄소계 전도성 나노필러를 의미하고, 상기 기재된 탄소계 구성요소를 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다. 용어 "전도성 나노필러"는, 부분 또는 전체 금속성 코팅 또는 다른 풀러렌 재료 및 이들의 조합을 갖거나 갖지 않는, 흑연 나노튜브관 또는 나노도트, 효펍/짧은 탄소 섬유, 카본 블랙 또는 이들의 조합을 추가로 포함한다.

[0074] 탄소 나노튜브는 임의의 키랄성을 가질 수 있다. 탄소 나노튜브는 안락의자(armchair) 나노튜브일 수 있다. 나노튜브는 반전도성 나노튜브 또는 전기 전도도를 나타내는 임의의 다른 유형일 수 있다.

[0075] 탄소 나노튜브를 화학 증기 증착(CVD), 촉매 화학 증기 증착(CCVD), 탄소 촉매 증기 증착(CCVD), 고압 일산화탄소 공정(HiPco), 아크 방전, 레이저 기화에 의해 제조할 수 있고, 당해 분야의 당업자에게 공지된 다른 방법들 본 발명의 공정에 또한 사용할 수 있다.

[0076] 본 발명의 바람직한 나노필러는 탄소 나노튜브, 특히 다중벽 탄소 나노튜브이다. 통상적으로, 탄소 나노튜브는 외경이 약 0.4nm 내지 약 100nm 범위인 관형 스트랜드형 구조이다. 바람직하게는, 외경은 약 50nm 이하, 바람직

하계는 약 25nm 이하이고, 일 실시양태에서 약 15nm 이하이다. 바람직하게는 외경은 적어도 약 1nm이고, 일 실시양태에서 적어도 약 5nm이다.

[0077] 전도성 나노필러는 바람직하게는 중횡비가 10000:1 이하, 바람직하게는 1000:1 이하이다. 바람직하게는 전도성 나노필러는 중횡비가 적어도 100:1이다. 본 명세서에서 사용되는 중횡비는 3차원 물체의 가장 긴 치수 대 가장 짧은 치수의 비율을 의미하는 것으로 이해된다.

[0078] 열경화성 중합체 매트릭스

[0079] 본 명세서에 사용되는 "경화성 중합체 조성물"은 경화 전 조성물을 의미하고, "열경화성 수지 조성물"은 경화 후 조성물을 의미한다.

[0080] 본 발명의 제3 양태에서, 1종 이상의 전도성 나노필러(들), 1종 이상의 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체(들)(A) 및 1종 이상의 비경화 열경화성 수지 전구체(들)(P) 및 임의로 이에 대한 1종 이상의 경화제(들)를 포함하는 열경화성 수지 시스템 또는 경화성 중합체 조성물이 제공된다.

[0081] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 제3 양태의 열경화성 수지 시스템 또는 경화성 중합체 조성물은 본 명세서에 정의된 본 발명의 제1 양태에 따른 폴리아릴에테르설폰 랩핑 나노필러 조성물 및 1종 이상의 비경화 열경화성 수지 전구체(들)(P) 및 임의로 이에 대한 1종 이상의 경화제(들)를 포함한다.

[0082] 상기 기재된 바대로, 열경화성 수지 전구체(들)를 혼합 또는 접촉시키기 전에 전도성 나노필러의 적어도 일부를 열가소성 중합체 중에 분산시키거나 이것으로 코팅하거나 랩핑하는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 제3 양태의 조성물은,

[0083] (i) 전도성 나노필러를 1종 이상의 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체(들)(A) 및 1종 이상의 비경화 열경화성 수지 전구체(들)(P) 및 임의로 이에 대한 1종 이상의 경화제(들)를 포함하는 조성물과 또는 이것 내로 혼합하거나 분산시키는 단계; 또는

[0084] (ii) 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 제1 양태에 따른 조성물을 1종 이상의 비경화 열경화성 수지 전구체(들)(P) 및 임의로 이에 대한 1종 이상의 경화제(들)와 또는 이것 내로 혼합하거나 분산시키는 단계; 또는

[0085] (iii) 추가의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 제1 양태에 따른 조성물을 1종 이상의 비경화 열경화성 수지 전구체(들)(P)를 포함하고 본 명세서에 정의된 1종 이상의 폴리아릴에테르설폰(들)(제1 양태의 조성물 내의 폴리아릴에테르설폰(들)과 동일하거나 상이함) 및 본 명세서에 정의된 1종 이상의 전도성 나노필러(들)(제1 양태의 조성물 내의 나노필러와 동일하거나 상이함) 및 임의로 이에 대한 1종 이상의 경화제(들)를 추가로 포함하는 조성물과 또는 이것 내로 혼합하거나 분산시키는 단계에 의해 얻을 수 있다.

[0086] 경화제가 존재하는 경우, 본 발명의 제3 양태의 조성물은 바람직하게는 상기 1종 이상의 비경화 열경화성 수지 전구체(들)(P), 1종 이상의 폴리아릴에테르설폰(들) 및 전도성 나노필러(들)를 혼합한 후 경화제(들)를 첨가하여 얻는다.

[0087] 본 발명의 제4 양태에서, 1종 이상의 전도성 탄소계 나노필러(들), 1종 이상의 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체(들)(A) 및 1종 이상의 비경화 열경화성 수지 전구체(들)(P) 및 임의로 이에 대한 1종 이상의 경화제(들)를 포함하는 본 발명의 제3 양태에 정의된 바와 같은 조성물로부터 유도된 경화된 열경화성 수지 조성물(R)이 제공된다.

[0088] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 제4 양태의 조성물은 본 명세서에 정의된 폴리아릴에테르설폰 랩핑 나노필러 및 1종 이상의 비경화 열경화성 수지 전구체(들)(P) 및 임의로 이에 대한 1종 이상의 경화제(들)를 포함하는 조성물로부터 유도된다.

[0089] 공정처리 동안, 열가소성 재료는 수지 시스템 겔화점 전에 수지 시스템으로 용해되고 재융점 없이 분자 수준에서 나노필러의 훌륭히 분산된 네트워크를 제공한다. 이 네트워크는 수지 매트릭스 및 이 매트릭스를 사용하여 형성된 복합 재료의 전기 전도도 및 유전율의 상당한 증가를 제공한다.

[0090] 본 발명은 주로 1종 이상의 에폭시 수지 전구체(들)로부터 유도된 열경화성 에폭시 수지에 관한 것이다. 에폭시 수지 전구체는 바람직하게는 분자마다 적어도 2개의 에폭사이드기를 갖고, 분자마다 3개, 4개 또는 이것 초과에 에폭사이드기를 갖는 다작용기성 에폭사이드기일 수 있다. 에폭시 수지 전구체는 적합하게 주변 온도에서 액체이다. 적합한 에폭시 수지 전구체는 방향족 다이아민, 방향족 모노1차 아민, 아미노페놀, 다가 페놀, 다가

알콜, 폴리카복실산 등 또는 이들의 혼합물로 이루어진 화합물의 1개 이상의 그룹의 모노- 또는 폴리-글라이시딜 유도체를 포함한다.

[0091] 바람직한 에폭시 수지 전구체는,

[0092] (i) 비스페놀 A, 비스페놀 F, 다이하이드록시다이페닐 설펜, 다이하이드록시벤조페논 및 다이하이드록시 다이페닐의 글라이시딜 에테르;

[0093] (ii) 노볼락(Novolac)에 기초한 에폭시 수지; 및

[0094] (iii) m- 또는 p-아미노페놀, m- 또는 p-페닐렌 다이아민, 2,4-, 2,6- 또는 3,4-톨루일렌 다이아민, 3,3'- 또는 4,4'-다이아미노다이페닐 메탄의 글라이시딜 작용기 반응 생성물로부터 선택되고,

[0095] 특히 상기 에폭시 수지 전구체는 분자마다 적어도 2개의 에폭사이드기를 갖는다.

[0096] 특히 바람직한 에폭시 수지 전구체는 비스페놀 A의 다이글라이시딜 에테르(DGEBA); 비스페놀 F의 다이글라이시딜 에테르(DGEBF); O,N,N'-트라이글라이시딜-과라-아미노페놀(TGPAP); O,N,N'-트라이글라이시딜-메타-아미노페놀(TGMAP); 및 N,N,N',N'-테트라글라이시딜다이아미노다이페닐 메탄(TGDDM)으로부터 선택된다. 일 실시양태에서, 에폭시 수지 전구체는 DGEBA 및 DGEBF로부터 선택된다. 바람직한 실시양태에서, 에폭시 수지 전구체는 DGEBF 및 TGPAP 및 이들의 블렌드로부터 선택된다.

[0097] 에폭시 기 대 아미노 수소 당량 비율은 바람직하게는 1.0 내지 2.0 범위이다. 과량의 에폭시를 나타내는 제제가 정확한 화학량론에 바람직하다.

[0098] 본 발명에 사용하기에 적합한 상업적으로 구입 가능한 에폭시 수지 전구체는 N,N,N',N'-테트라글라이시딜 다이아미노 다이페닐메탄(예를 들면, 등급 MY 9663, MY 720 또는 MY 721; 헌츠만(Huntsman)); N,N,N',N'-테트라글라이시딜-비스(4-아미노페놀)-1,4-다이아미소-프로필벤젠(예를 들면, 에폰(EPON) 1071; 모멘티브(Momentive)); N,N,N',N'-테트라사이드릴-비스(4-아미노-3,5-다이메틸페닐)-1,4-다이아미소프로필벤젠(예를 들면, 에폰 1072; 모멘티브); p-아미노페놀의 트라이글라이시딜 에테르(예를 들면, MY 0510; 헌츠만); m-아미노페놀의 트라이글라이시딜 에테르(예를 들면, MY 0610; 헌츠만); 비스페놀 A계 재료의 다이글라이시딜 에테르, 예컨대 2,2-비스(4,4'-다이하이드록시 페닐) 프로판(예를 들면, DER 661(다우(Dow)) 또는 에폰 828(모멘티브) 및 25°C에서 바람직하게는 점도가 8 내지 20Pa인 노볼락 수지; 페놀 노볼락 수지의 글라이시딜 에테르(예를 들면, DEN 431 또는 DEN 438; Dow); 다이-사이클로펜타다이엔계 페놀 노볼락(예를 들면, 탁틱스(Tactix) 556, 헌츠만); 다이글라이시딜 1,2-나프탈레이트(예를 들면, GLY CEL A-100); 다이하이드록시 다이페닐 메탄의 다이글라이시딜 유도체(비스페놀 F)(예를 들면, PY 306; 헌츠만)를 포함한다. 다른 에폭시 수지 전구체는 지환족, 예컨대 3',4'-에폭시사이클로헥실-3,4-에폭시사이클로헥산 카복실레이트(예를 들면, CY 179; 헌츠만)를 포함한다.

[0099] 본 발명의 일 실시양태에서, 열경화성 수지 시스템 또는 경화성 중합체 조성물은 동일하거나 상이한 작용기화도(본 문맥에서 용어 "작용기화도"는 작용기 에폭사이드기의 수를 의미한다)를 갖는 에폭시 수지 전구체의 블렌드를 포함한다. 에폭시 수지 전구체의 블렌드는 분자마다 2개의 에폭사이드기를 갖는 1종 이상의 에폭시 수지 전구체(이하 전구체(들) P2라 칭함) 및/또는 분자마다 3개의 에폭사이드기를 갖는 1종 이상의 에폭시 수지 전구체(이하 전구체(들) P3이라 칭함) 및/또는 분자마다 4개의 에폭사이드기를 갖는 1종 이상의 에폭시 수지 전구체(이하 전구체(들) P4라 칭함)를 포함할 수 있다. 블렌드는 또한 분자마다 4개 초과인 에폭사이드기를 갖는 1종 이상의 에폭시 수지 전구체(이하 전구체(들) PP라 칭함)를 포함할 수 있다. 일 실시양태에서, 오직 P3 전구체(들)가 존재할 수 있다. 대안적인 실시양태에서, 오직 P4 전구체(들)가 존재할 수 있다. 일 실시양태에서, 에폭시 수지 전구체의 블렌드는,

[0100] (i) 약 0중량% 내지 약 60중량%의 에폭시 수지 전구체(들)(P2);

[0101] (ii) 약 0중량% 내지 약 55중량%의 에폭시 수지 전구체(들)(P3); 및

[0102] (iii) 약 0중량% 내지 약 80중량%의 에폭시 수지 전구체(들)(P4)를 포함한다.

[0103] 일 실시양태에서, 블렌드는 상기 기재된 비율로 소정의 작용기화도의 오직 1개의 에폭시 수지 전구체를 포함한다.

[0104] 본 발명의 열경화성 수지 시스템 또는 경화성 중합체 조성물은 열 경화성이다. 경화제(들) 및/또는 촉매(들)의 첨가는 임의이지만, 이의 사용은 원하는 경우 경화 속도 및/또는 온도를 증가시킬 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 임의로 1종 이상의 촉매(들)와 함께 1종 이상의 경화제(들)를 사용한다. 대안적인 실시양태에서, 본 명세

서에 기재된 열경화성 수지 시스템 또는 경화성 중합체 조성물은 경화제 또는 촉매의 사용없이 열 경화된다.

[0105] 그러나, 바람직하게는, 열경화성 수지 시스템 또는 경화성 중합체 조성물은 1종 이상의 경화제(들)를 포함한다. 경화제는 적합하게, 예를 들면 EP-A-0311349, EP-A-0486197, EP-A-0365168 또는 US-6013730(그 전문이 본 명세서에서 포함됨)에 개시된 바대로 공지된 경화제, 예컨대 아미노당 분자량이 500 이하인 아미노 화합물, 예를 들면 방향족 아민 또는 구아니딘 유도체로부터 선택된다. 방향족 아민 경화제, 바람직하게는 분자마다 적어도 2개의 아미노기를 갖는 방향족 아민 및 특히 바람직하게는 다이아미노다이페닐 설펜(예를 들면, 아미노기가 설펜기와 관련하여 메타- 또는 파라 위치에 있음)이 바람직하다. 특정한 예는 3,3'- 및 4,4'-다이아미노다이페닐설펜(DDS); 메틸렌다이아닐린; 비스(4-아미노-3,5-다이메틸페닐)-1,4-다이아이소프로필벤젠; 비스(4-아미노페닐)-1,4-다이아이소프로필벤젠; 4,4'-메틸렌비스-(2,6-다이에틸)-아닐린(MDEA; 론자); 4,4'-메틸렌비스-(3-클로로, 2,6-다이에틸)-아닐린(MCDEA; 론자); 4,4'-메틸렌비스-(2,6-다이아이소프로필)-아닐린(M-DIPA; 론자); 3,5-다이에틸 톨루엔-2,4/2,6-다이아민(D-ETDA 80; 론자); 4,4'-메틸렌비스-(2-아이소프로필-6-메틸)-아닐린(M-MIPA; 론자); 4-클로로페닐-N,N-다이메틸-유레아(예를 들면, 모누론(Monuron)); 3,4-다이클로로페닐-N,N-다이메틸-유레아(예를 들면, 다이우론(Diuron)(상표명)) 및 다이사이아노다이아마이드(아미큐어(Amicure)(상표명) CG 1200; 퍼시픽 앵커 케미컬(Pacific Anchor Chemical))이다. 비스페놀 사슬 중량제, 예컨대 비스페놀-S 또는 티오다이페놀은 에폭시 수지에 대한 경화제로서 또한 유용하다. 3,3'- 및 4,4'-DDS가 본 발명에서 사용하기에 특히 바람직하다. 적합한 경화제는 또한 무수물, 특히 폴리카복실산 무수물, 예컨대 나트산 무수물, 메틸나트산 무수물, 프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 메틸테트라하이드로프탈산 무수물, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산 무수물 또는 트라이멜리트산 무수물이다.

[0106] 일 실시양태에서, 열경화성 수지 시스템 또는 경화성 중합체 조성물은 경화 반응을 가속시키는 1종 이상의 촉매(들)를 포함한다. 적합한 촉매는 당해 분야에 널리 공지되어 있고, 루이스 산 또는 염기를 포함한다. 특정한 예는 삼불화붕소, 예컨대 에테레이트 또는 아민 이의 부가물(예를 들면, 삼불화붕소 및 에틸아민의 부가물)을 포함하는 조성물을 포함하고, 특히 에폭시 수지 전구체는 상기 언급된 아민 경화제와 함께 사용된다.

[0107] 경화성 중합체 조성물은, 예를 들면 US-6265491(이의 내용은 그 전문이 본 명세서에서 포함됨)에 개시된 바대로 경화제 및 촉매를 포함할 수 있다.

[0108] 수지 전구체와 조합되거나 이에 첨가되는 열가소성 중합체(A)의 양은 바람직하게는, $w(A) = m(A)/m$ 으로 계산된, 질량비(w(A))가 0.5% 내지 40%, 바람직하게는 1% 내지 35% 및 더 바람직하게는 2% 내지 30%인 양이고, $m(A)$ 는 질량(m)을 갖는 경화된 열경화성 수지 조성물 중에 존재하는 열가소성 중합체(A)의 질량이다.

[0109] 경화제는 통상적으로 조성물 중에 열경화성 수지 전구체(들) 및 경화제의 전체 중량 중 약 1-60중량%, 바람직하게는 약 20-50중량%, 통상적으로 약 25-40중량%로 존재한다.

[0110] 따라서, 본 발명은,

[0111] (i) 본 명세서에 기재된 열가소성 랩핑 나노필러를 제조하는 단계;

[0112] (ii) 상기 열가소성 랩핑 나노필러를 본 명세서에 기재된 1종 이상의 비경화 열경화성 수지 전구체(들)(P)와 혼합 및/또는 용해시키는 단계; 및

[0113] (iii) 예를 들면, 감온에서 경화제/촉매 중에 용해/분산시켜 경화를 수행하여 혼합물을 경화시키는 단계를 포함하는 경화된 열경화성 수지 조성물(R)을 제조하는 방법을 제공한다.

[0114] 분야

[0115] 본 명세서에 기재된 조성물은 캐스트 또는 성형 구조 재료를 제조하는 데 사용될 수 있고 섬유 보강 하중 지지 또는 내충격성 복합체 구조물의 제작에 특히 적합하다. 상기 조성물은 비처리(neat) 재료 또는 섬유 또는 필러로 보강된 복합 재료로서 사용될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 조성물은 복합체 z 방향 전기 전도도를 개선하는 데 사용될 수 있고; 다른 몇몇 실시양태에서 상기 조성물은 복합체 구조물에 서명 조절 특성을 부여하는 데 사용될 수 있다.

[0116] 따라서, 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 본 명세서에 정의된 열경화성 수지 조성물을 포함하거나 본 명세서에 정의된 경화성 중합체 조성물로부터 유도 가능한 성형 물품 또는 캐스트 물품이 제공된다.

[0117] 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 상기 기재된 열경화성 수지 조성물 또는 경화성 중합체 조성물을 포함하거나 이로부터 유도 가능한 복합 재료가 제공되고, 특히 복합 재료는 또는 프리프레그를 포함한다.

- [0118] 열가소성 랩핑 전도성 나노필러를 1종 이상의 비경화 열경화성 수지 전구체(들)(P)와 혼합하고, 필요한 만큼 경화제 및 촉매를 첨가하고, 이렇게 얻은 혼합물을 균질화하고, 혼합물을 금형에 캐스팅하여 성형 생성물을 얻고 성형 생성물을 적어도 100℃의 고온에서 경화하여 경화된 성형 생성물을 형성하는 일반적인 단계에 의해 본 발명의 조성물로부터 성형 생성물을 얻을 수 있다.
- [0119] 바람직한 일 실시양태에서, 특히 하중 지지 또는 내충격성 구조물의 제작을 위해, 상기 조성물은 보강제(들), 예컨대 섬유 또는 필러를 추가로 포함하는 복합 재료이다.
- [0120] 섬유는 통상적으로 약 2cm 이하 및 통상적으로 적어도 약 0.1mm, 예를 들면 약 6mm의 평균 섬유 길이로 짧게 첨가되거나 초핑될 수 있다. 대안적으로 및 바람직하게는, 섬유는 연속이고, 예를 들면 프리프레그를 형성하는 단일 방향으로 배치된 섬유 또는 직조 패브릭 또는 편조(braided), 편직(knitted) 또는 비직조 패브릭일 수 있다. 본 명세서에 사용되는 용어 "프리프레그"는 전함침 및 비경화 섬유 보강 복합 재료를 의미한다. 프리프레그는 통상적으로 연속 섬유를 포함하지만, 짧은 및/또는 초핑 섬유 및 연속 섬유 둘 다의 조합을 사용할 수 있다. 몇몇 분야의 경우, 프리프레그 섬유는 짧은 및/또는 초핑 단일 방향 섬유 단독으로부터 선택될 수 있다. 섬유 보강은 합성 또는 천연 섬유 또는 이들의 조합을 포함하는 하이브리드 또는 혼합 섬유 시스템으로부터 선택될 수 있다.
- [0121] 섬유는 사이징되거나 비사이징될 수 있다. 섬유는 통상적으로 5 내지 35중량%, 바람직하게는 적어도 20중량%의 농도로 첨가될 수 있다. 구조 분야의 경우, 특히 30 내지 70용적%, 더 특히 50 내지 70용적%에서 연속 섬유, 예를 들면 유리 또는 탄소를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0122] 섬유는 유기, 예컨대 아라마이드 섬유, 금속화 중합체 섬유(여기서, 중합체는 수지 매트릭스 중에 가용성 또는 불용성일 수 있음), 폴리 파라페닐렌 테레프탈아마이드 섬유 또는 무기 또는 이들의 조합일 수 있다. 무기 섬유 중에서, 유리 섬유, 예컨대 "E", "A", "E-CR", "C", "D", "R", "S" 또는 석영 섬유 또는 알루미늄, 지르코니아, 탄화규소, 금속화 유리, 다른 화합물 세라믹 또는 금속이 사용될 수 있다. 매우 적합한 보강 섬유는 특히 흑연으로서 탄소이다. 흑연 또는 탄소 섬유는 또한 (불연속 또는 연속 금속 층을 가지면서) 금속화될 수 있다. 본 발명에서 특히 유용한 것으로 밝혀진 흑연 섬유는 상표명 T650-35, T650-42 및 T300 하에 사이텍에 의해 판매되는 것; 상표명 T800-HB 하에 토레이(Toray)에 의해 판매되는 것; 및 상표명 AS4, AU4, IM 8 및 IM 7 하에 헥셀(Hexcel)에 의해 판매되는 것이다.
- [0123] 유기 또는 탄소 섬유는 바람직하게는 비사이징되거나, 불리한 반응 없이 액체 전구체 조성물 중에 가용성이거나, 섬유 및 본 명세서에 기재된 열경화성/열가소성 조성물 둘 다에 결합한다는 점에서 본 발명에 따른 조성물과 혼화성인 재료로 사이징된다. 특히, 비사이징되거나 수지 전구체 또는 폴리아릴에테르설폰으로 사이징된 탄소 또는 흑연 섬유가 바람직하다. 무기 섬유는 바람직하게는 섬유 및 중합체 조성물 둘 다에 결합하는 재료로 사이징되고; 예는 유리 섬유에 도포된 유기 실란 커플링제이다.
- [0124] 상기 정의된 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체(A)는 열경화성 수지 중의 전도성 나노필러에 대한 혼화제 및 열경화성 수지에 대한 강인화제(toughening agent) 둘 다로서 작용한다. 본 명세서에 기재된 조성물은 추가의 강인화제, 예컨대 단독중합체 또는 공중합체를 단독으로 또는 폴리아마이드, 코폴리아마이드, 폴리이미드, 아라마이드, 폴리케톤, 폴리에테르케톤(PEK), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르케톤케톤(PEKK), 폴리에스터, 폴리우레탄, 폴리설폰, 폴리설파이드, 폴리페닐렌 옥사이드(PP0) 및 개질 PP0, 폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO) 및 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리스티렌, 폴리뷰타다이엔, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴릭, 폴리페닐설폰, 고성능 탄화수소 중합체, 액체 결정 중합체, 엘라스토머 및 분절화 엘라스토머 및 상기 정의된 폴리아릴에테르설폰, 미립자 강인화제, 예를 들면 프리폼드 입자, 예컨대 중합체 입자, 세라믹 입자, 탄소 입자, 유리 비드, 금속 및 금속 합금 입자, 고무 입자 및 고무 코팅 유리 비드, 필러 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌, 알루미늄, 실리카, 탄산칼슘, 산화칼슘, 흑연, 질화붕소, 운모, 활석 및 질석, 안료/염료, 조색제, 습윤제, 점도 개질제/흐름 조절제, 난연제, 가소제, UV 흡수제, 향진균 화합물, 점착제, 억제제 및 안정화제, 예컨대 인산염과의 조합으로 추가로 포함할 수 있다. 반응성 기를 갖는 액체 고무를 또한 사용할 수 있다. 조성물 중의 이러한 재료 및 임의의 섬유 보강제의 총량은 통상적으로 상기 조성물의 전체 부피의 백분율로서 적어도 20부피%이다. 하기 정의된 온도에서 반응 또는 공정처리 후 전체 조성물에 대해 섬유 및 이러한 다른 재료의 백분율을 계산한다. 일 실시양태에서, 상기 조성물 중에 존재하는 강인화제는 고 Tg 조작 열가소성 재료, 바람직하게는 상기 정의된 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체를 포함하거나 바람직하게는 이것으로 이루어진다.
- [0125] 상기 정의된 경화성 중합체 조성물의 구성요소를 섬유 보강제 및/또는 다른 재료와 조합하여 제조된 경화성 중합체 조성물로부터 복합체를 얻는다. 예를 들면, 프리프레그의 제조는 통상적으로 열가소성 랩핑 나노필러 및

비경화 열경화성 수지 전구체(들)(P)를 혼합하는 단계, 필요한 만큼 경화제 및 촉매를 첨가하는 단계, 이렇게 얻은 혼합물을 균질화하는 단계 및 평형 정렬된 섬유 또는 섬유 위브 또는 편조 또는 편직 또는 비직조 패브릭의 번들 또는 스트랜드에 균질화된 혼합물을 도포하여 프리프레그를 형성하는 단계를 포함한다. 공정처리를 보조하도록 용매가 존재할 수 있다. 성분의 혼합물이 적어도 안정한 에멀션, 바람직하게는 안정한 명확한 단일상 용액을 형성하도록 용매 및 이의 비율을 선택한다. 통상적으로, 적합하게 99:1 내지 85:15 범위의 비의 예를 들면 할로젠화 탄화수소 및 알코올의 용매 혼합물을 사용한다. 편리하게는, 이러한 혼합물 내의 용매는 1atm 압력에서 100℃ 미만에서 비등해야 하고 사용되는 비율에서 상호 혼화성이어야 한다. 대안적으로, 성분은 고온 용융 및/또는 고전단에 의해 함께 제공될 수 있다. 혼합물이 충분히 균일할 때까지 교반한다. 이후, 증발에 의해 임의의 용매를 제거한다. 증발은 적합하게 50 내지 200℃에 있고, 적어도 이의 최종 단계에서 대기압 이하의 압력, 예를 들면 13.33Pa 내지 1333Pa(0.1 내지 10mm Hg) 범위의 압력에 있을 수 있다. 상기 조성물은 바람직하게는 섬유를 함침하기 위해 사용될 때 흐름을 보조하기 위해 5w/w(%) 이하의 휘발성 용매를 포함한다. 이 잔류 용매는 함침 기기의 핫 롤러와 접촉하여 제거된다.

[0126] 더 구체적으로, 본 발명의 조성물로부터의 물품 및 복합체의 제작은 하기와 같다. 수지 용액 형태의 조성물을 패널, 프리프레그 등의 제조를 위한 적합한 금형 또는 도구에 옮기고, 금형 또는 도구를 원하는 탈기 온도로 예열한다. 안정한 에멀션을 임의의 보강제, 강인화제, 충전제, 조색제 등과 합하고 온도를 상승시켜 이의 경화를 개시한다. 200℃, 바람직하게는 160 내지 200℃ 범위, 더 바람직하게는 약 170 내지 190℃의 고온 및 고압에서 적합하게 경화를 수행하여, 적합하게 10bar 이하의 압력, 바람직하게는 3 내지 7bar 범위의 절대 압력에서 가스 탈출의 변형 효과 또는 보이드 형성을 저지한다. 적합하게는, 5℃/분 이하, 예를 들면 2℃ 내지 3℃/분으로 가열하여 경화 온도를 얻고 9시간 이하, 바람직하게는 6시간 이하, 예를 들면 2 내지 4시간의 필요한 기간 동안 유지한다. 촉매의 사용은 심지어 더 낮은 경화 온도를 허용할 수 있다. 5℃/분 이하, 예를 들면 3℃/분 이하에서 가열하여 압력이 방출되고 온도가 감소된다. 생성물의 유리 전이 온도를 개선하기 위해 또는 다른 목적을 위해 적합한 가열 속도를 이용하여 190℃ 내지 200℃ 범위의 온도에서 대기압에서 후경화를 수행할 수 있다. 이용되는 형성 온도를 초과하여 내열성을 갖는 임의의 적합한 재료, 예를 들면 불포화 폴리에스터 또는 열경화성 수지, 예컨대 에폭시 또는 비스-말레이미드로부터 금형 또는 도구를 제작할 수 있다. 적합하게는 유리 섬유 형태의 보강제가 제공된다. 복합체 금형을 종래의 방식으로 제조할 수 있다.

[0127] 이미 존재하거나 새로 첨가되는 여러 휘발성 용매를 가능하게 포함하는 조성물은, 예를 들면 접착제로서 또는 표면을 코팅하기 위해 또는 가능하게는 형성된 형태로 캐스팅하여 고체 구조를 만들기 위해 사용될 수 있다. 단 섬유 보강제는 이의 경화 전에 조성물로 혼입될 수 있다. 바람직하게는, 실질적으로 연속 섬유를 이러한 수지 조성물과 접촉시키면서 통과시켜 섬유 보강 조성물을 만들 수 있다. 생성된 함침된 섬유 보강제는 단독으로 또는 다른 재료, 예를 들면 추가 분량의 동일한 또는 상이한 중합체 또는 수지 전구체 또는 혼합물과 함께 사용하여 성형 물품을 형성할 수 있다. 이 기술은 EP-A-56703, 102158 및 102159에 더 자세히 기재되어 있다.

[0128] 추가의 절차는, 예를 들면 압축 성형, 압출, 용융 캐스팅 또는 벨트 캐스팅에 의해 불완전하게 경화된 조성물을 필름으로 형성하는 단계, 이러한 필름을 혼합물이 흐르게 하고 섬유를 함침시키기에 충분한 온도 및 압력의 조건에서, 예를 들면 비교적 단섬유, 직조 천 또는 실질적으로 연속 섬유의 비직조 매트 형태의 섬유 보강제로 적층하는 단계 및 생성된 라미네이트를 경화시키는 단계를 포함한다.

[0129] 특히 EP-A 56703, 102158, 102159 중 1 이상의 절차에 의해 제조된 함침된 섬유 보강제의 파일은 열경화성 수지의 경화 온도보다 높은 온도에서, 예를 들면 오토클레이브에 의한 열 및 압력, 진공 또는 압축 성형 또는 가열 롤러에 의해 함께 적층되거나, 경화하는 경우 편리하게는 적어도 180℃ 및 통상적으로 200℃ 이하의 혼합물의 유리 전이 온도 초과에서, 특히 1bar 초과, 바람직하게는 1 내지 10bar 범위의 압력에서 이미 수행된다.

[0130] 생성된 다겹 라미네이트는 섬유가 연속이고 서로에 실질적으로 평행하게 단일 방향으로 배향된 이방성이거나 또는 섬유의 각각의 플라이가 일정 각도, 편리하게는 대부분의 준등방성 라미네이트에서처럼 상부 및 하부 파일의 것에 대해 45°, 그러나 가능하게는, 예를 들면 30° 또는 60° 또는 90° 로 또는 개재하도록 배향된 준등방성일 수 있다. 이방성과 준등방성 간의 배향 중간 및 조합 라미네이트를 사용할 수 있다. 적합한 라미네이트는 적어도 4겹, 바람직하게는 적어도 8겹을 포함한다. 겹의 수는 라미네이트의 분야, 예를 들면 필요한 강도에 따라 달라지고, 32겹 또는 심지어 이것보다 많은, 예를 들면 수백겹을 포함하는 라미네이트가 바람직할 수 있다. 층상간 구역에 상기 기재된 바대로 응집물이 존재할 수 있다. 직조 패브릭은 준등방성 또는 이방성과 준등방성 사이의 중간에 예이다.

[0131] 경화성 중합체 조성물은, 수지 조성물을 경화시키도록 의도되는 금형 또는 도구를 구성하는 재료가 어떠한 방식

으로든 감열성이 되는 온도보다 낮은 온도에서 경화되도록, 적합하게 조정된다.

- [0132] 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 본 명세서에 정의된 경화성 중합체 조성물을 적합한 금형 또는 도구 또는 이것이 형성되는 동등 상태에 내에 배치시키는 단계, 상기 조성물을 적합한 압력, 예를 들면 대기압에서 원하는 고온으로 처리하는 단계 및 온도를 상기 정의된 바대로 필요한 기간 동안 유지시키는 단계를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 제조 방법이 제공된다.
- [0133] 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 중합체 조성물의 경화 온도보다 높은 온도에서, 예를 들면 오토클레이브에 의한 열 및 압력, 압축 성형 또는 가열 롤러에 의해 함께 적층되는 본 명세서에 정의된 프리프레그를 포함하는 포합하는 복합체가 제공된다.
- [0134] 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 1 내지 40GHz 범위에서 1 이상의 레이더 주파수 밴드에서 흡수 능력을 갖는 레이더 흡수 복합체로서, 본 명세서에 정의된 수지 조성물을 포함하거나 본 명세서에 정의된 경화성 중합체 조성물로부터 유도 가능한 1개 이상의 층을 포함하는 레이더 흡수 복합체가 제공된다. 본 명세서에 정의된 바대로, 레이더 주파수 밴드는 L 밴드(1 내지 2GHz), S 밴드(2 내지 4GHz), C 밴드(4 내지 8GHz), X 밴드(8 내지 12GHz), Ku 밴드(12 내지 18GHz), K 밴드(18 내지 26.5GHz) 및 Ka 밴드(26.5 내지 40GHz) 중 하나 이상으로부터 선택된다. 본 발명의 일 실시양태에서, X 밴드에서 레이더를 흡수할 수 있는 레이더 흡수 복합체가 제공된다.
- [0135] 본 명세서에 정의된 바대로, 각각의 층은 상이한 경화성 중합체 조성물로부터 유도될 수 있거나, 상이한 섬유 보강제 또는 필러를 가질 수 있다. 각각의 층은 본 명세서에 기재된 바대로 단결 라미네이트 또는 다결 라미네이트일 수 있다.
- [0136] 레이더 흡수 복합체는 선택된 주파수 범위에서 전자기 반사율을 감소/최소화시키기 위해 맞춰진 복소 유전율 및 두께를 갖도록 설계된 단일 흡수제 층(1)일 수 있거나(도 1), 본 명세서에 정의된 수지 조성물을 포함하거나 본 명세서에 정의된 경화성 중합체 조성물로부터 유도될 수 있는 다층 흡수제, 예컨대 층(3, 4, 5)(도 2)일 수 있다. 다층 흡수제는, 예를 들면 유전 상수가 낮은 층(3) 및 일련의 층(4, 5)을 포함할 수 있고, 흡수제 각각 방향을 따라 복소 유전율 값이 증가한다. 흡수제의 각각의 층은 본 명세서에 정의된 열경화성 수지 조성물 및 상이한 나노필러 내용물을 포함할 수 있다.
- [0137] 상기 조성물은 비처리 또는 섬유 또는 필러로 보강된 복합 재료로서 사용될 수 있다. 섬유 보강은 바람직하게는 유전 상수가 낮은 섬유, 예컨대 석영 또는 유리 유형, 예컨대 "E", "A", "E-CR", "C", "D", "R" 및 "S" 유리를 포함한다. 섬유는 연속일 수 있거나, 예를 들면 프리프레그를 형성하는 단일 방향으로 배치된 섬유 또는 직조 패브릭 또는 편조, 편직 또는 비직조 패브릭일 수 있거나, 매트, 텍스타일 또는 베일 등의 형태일 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에서, 아스트로쿼츠(Astroquartz) 직조 패브릭을 사용할 수 있다.
- [0138] 상기 조성물은 개선된 흡수 능력을 제공하거나 레이더 흡수 재료 두께를 추가로 감소시키는 자기 필러를 추가로 포함할 수 있고, 상기 자기 필러는 금속성 자기 마이크로입자, 예컨대 카보닐 철 분말, 페라이트 및 핵사페라이트, 금속성 자기 나노입자 및 나노결정을 포함한다.
- [0139] 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 1 내지 40GHz 범위에서 1 이상의 레이더 주파수 밴드에서 레이더 단면이 감소된 레이더 흡수 패널로서, 본 명세서에 정의된 레이더 흡수 복합체 및 고 전도성 기재(2)를 포함하고, 이러한 고 전도성 기재가 바람직하게는 구조 탄소 섬유 보강 복합체인 레이더 흡수 패널이 제공된다. 이러한 구조는 서명 조절 특성 및 감소된 레이더 단면을 갖는 하중 지지 또는 내충격성 구성요소의 제작에 특히 적합하다.
- [0140] 본 발명은 종래의 프리프레그 기술 및 또한 (예를 들면, US-2004/0041128에 기재된 바와 같은) 수지 투입 기술에 의한 복합체의 제조에 적용 가능하다. 수지 투입은 수지 이송 성형(RTM), 액체 수지 투입(LRI), 진공 보조 수지 이송 성형(VARTM), 수지 투입과 함께 가요성 조작(RIFT), 진공 보조 수지 투입(VARI), 수지 필름 투입(RFI), 제어 대기압 수지 투입(CAPRI), VAP(진공 보조 공정) 및 단일 라인 주사(SLI)와 같은 공정처리를 포괄하는 일반 용어이다. 본 명세서에 기재된 복합체는 특히 US-2006/0252334(이의 개시내용은 그 전문이 본 명세서에 포함됨)에 기재된 수지 투입 공정에서 수지 가용성 열가소성 베일을 사용하여 형성된 복합체를 포함한다. 일 실시양태에서, 구조 보강 섬유(건조) 및 수지 가용성 열가소성 베일 부재를 포함하는 지지체 구조가 백, 금형 또는 도구에 위치하여 프리폼을 제공하는 수지 투입을 통해 복합체를 제조하고, 경화성 수지 매트릭스 조성물을 조합된 구조 보강 섬유 및 베일에 직접 주입/투입하고 이후 경화한다.
- [0141] 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 상기 정의된 조성물, 프리프레그 또는 복합체, 특히 상기 정의된 방법에 의해 얻어지는 것을 포함하거나 이로부터 유도된 열가소성 또는 열가소성 개질, 열경화성 수지 성형 생성물이 제공된

다.

[0142] 본 발명의 조성물은 복합 재료에 개선된 전도도를 부여하는 데 필요한 임의의 분야에서 유용성이 확인된다. 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 전도도 개선은 종래의 탄소 섬유 보강 재료에 비해 더 많고 1차수의 양이다. 더 큰 전도도 개선이 전도성 보강제를 포함하지 않는 복합 재료에 부여될 수 있다.

[0143] 본 발명의 조성물은 선택된 주파수 범위에서 유전율 값을 맞추는 데 필요하거나, 복합체 구성요소에 서명 조절 능력을 부여하는 데 필요하거나, 전자기 환경을 조절하는 데 필요한 임의의 분야에서 유용성이 확인된다. 예를 들면, 풍력발전용 터빈 블레이드의 넓은 레이더 단면 및 높은 선단 속도는 항공 교통 조절, 해양 운항 및 날씨 모니터링에 사용되는 레이더 시스템에 영향을 미칠 수 있다. 풍력발전용 터빈 블레이드의 레이더 단면을 감소시키는 것은 따라서, 예를 들면 공항 및 연안 시설물 근처의 풍력 발전 지역의 중요 요건이다. 또한, 레이더 단면이 감소된 항공기 복합체 구조물은 전자기파 전파를 조절하고, 선상 안테나에 의해 생성된 신호 교란 및 산란 현상을 감소시킨다. 더욱이, 본 발명의 조성물은 또한 덜 관찰될 수 있는 차량에 대한 복합체 구조물에서 유용성이 확인된다. 본 발명은 적은 레이더 단면을 요하는 레이더 흡수 복합 재료 및 구조의 제조가 가능하게 한다.

[0144] 본 발명은 예를 들면 1차 및 제2 항공기 구조물 및 우주 및 탄도 구조물을 포함하는 수송 용도에 사용하기에 적합한 구성요소(항공, 비행, 선박 및 지상 차량을 포함하고 자동차, 철도 및 버스(coach) 산업을 포함함)의 제조에 적용 가능하다. 이러한 구조 구성요소는 복합 날개 구조물을 포함한다. 본 발명은 또한 빌딩/건축 분야 및 다른 상업용 분야에서 유용성이 확인된다. 본 명세서에 기재된 바대로, 본 발명의 조성물은 하중 지지 또는 내충격성 구조물의 제작에 특히 적합하다.

[0145] 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 비제한 방식으로 기재되어 있다.

[0146] 실시예

[0147] 측정 방법

[0148] 본 발명의 조성물은 하기 기재된 방법을 이용하여 규명될 수 있다.

[0149] 전도도

[0150] 브릿지 방법에서 인가된 전압과 전류 사이의 비율로서 저항 값을 기록하는 부르스터-레지스토마트(Burster-Resistomat) 2316 밀리-옴계를 사용하여 경화된 플라크 및 복합체에 대해 전도도를 결정하였다. 켈빈 시험 프로브를 사용하여 2개의 샘플 표면 사이의 접촉을 생성하였다. 표준 습도 조건에서 실온에서 4 와이어 측정 방법에 따라 모든 측정을 수행하였다.

[0151] 편평하고 매끄럽고 균일한 플라크로부터 추출된 경화된 수지 쿠폰에서 수지 시스템 전도도를 측정하였다. 대략 3mm 두께의 사각형 쿠폰(측면 길이 = 40mm±0.1mm)을 규명하였다. 반대 쿠폰 표면 위의 2개의 전극을 생성하기 위해 상업용 은 페이스트를 사용하였다.

[0152] EN 2565 방법 B에 따라 제조된 무결함 패넬로부터 추출된 쿠폰에서 복합체 z 방향 전도도를 측정하였다. 대략 2mm 두께의 준등방성 사각형 샘플(측면 길이 = 40mm±0.1mm)을 규명하였다.

[0153] 전극과의 직접 접촉을 보장하도록 상부 수지 풍부 층을 제거하여 밀의 탄소 섬유를 노출시켜 복합체 시편 표면을 제조하였다. 이후, 상업용 은 페이스트를 사용하여 반대 쿠폰 표면 위에 2개의 전극을 생성하였다.

[0154] 재료 및 레이업마다 적어도 5개의 샘플을 시험하였다.

[0155] DC 전기 전도도를 하기 식에 따라 [S/m] 단위로 계산하였다:

$$\sigma_v = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$

[0156]

[0157] 상기 식 중, R은 측정된 저항[Ohm]이고;

[0158] l은 샘플 두께[m]이며;

[0159] S는 샘플 표면 면적[m²]이다.

[0160] 8 내지 12GHz 주파수 범위에서의 복소 유전율

- [0161] 경화된 수지 조성물에서 전자기 데이터를 결정하였다. 두께가 6mm인 표준 직사각형 알루미늄 WR90 플랜지에서 액체 수지를 캐스팅하고 경화시켰다. 이후, 경화된 수지 샘플을 포함하는 직사각형 플랜지를 도파관 ATM WR90-120 A-666에 의해 네트워크 분석기 안리츠(Anritsu) 37347C에 연결시키고 8 및 12GHz 주파수 범위에서 스캐닝하였다. 유효 복소 상대 유전율 ϵ_{eff} 는 일반적으로 이의 실수부 및 허수부(각각 ϵ' 및 ϵ'')의 면으로 표시된다. 샘플에 걸쳐 반사된 신호, S11 및 송신된 신호, S21의 측정으로부터 8 내지 12GHz 주파수 범위의 유전율의 실수부 및 허수부를 계산하였다.
- [0162] 자유 공간 조건에서의 레이더 흡수
- [0163] 40cmx40cm 사각형 시편에서 레이더 흡수 효율의 측정을 수행하였다. 시험 설정은 표준 직사각형 도파관 ATM WR90-120 A-666 내지 혼(horn) 안테나 ATM 90-441-6에 의해 연결된 네트워크 분석기 안리츠 37347C를 포함한다. 안테나를 패널 전면에 위치시키고, 자유 공간 조건에서 패널로부터 반사된 EM 신호의 에미터 및 수신기로서 사용하였다. 반사 계수를 하기 식을 이용하여 각각 계산하였다:
- [0164] $\Gamma_{dB}(f)=20*\log_{10}(\Gamma(f))$
- [0165] 상기 식 중, $\Gamma=|\Gamma_p(f)/\Gamma_m(f)|$ 는 시험 패널에서 측정된 반사 계수 $\Gamma_p(f)$ 와 기준 금속성 플레이트에서 측정된 반사 계수 $\Gamma_m(f)$ 사이의 비율이다.
- [0166] 8 내지 12GHz 범위의 주파수 범위를 스캐닝하였다.
- [0167] 형태학
- [0168] 전계 방출 총 - 스캐닝 전자 현미경검사(FEG-SEM)를 이용하여 형태를 결정하였다. SEM 분석 전에, 시편을 액체 질소 중에 5분 동안 컨디셔닝하고 파괴하여 깨끗한 파괴 표면을 얻었다. 이후, 시편을 퀴럼 테크놀로지(Quorum Technologies) SC7620 스퍼터 코팅기에 의해 금 필름으로 코팅하고 LE0152 제미니(Gemini) 1525 FEG-SEM에 의해 검사하였다. 분석된 관찰 형태를 균질 또는 상 분리로서 분류하였다. 상 분리된 경우, 형태를 하기와 같이 분류하였다:
- [0169] (i) **거대 상 분리**: 수지 시스템의 불균질성이 눈으로 확인 가능하다. 수지는 거대 스케일에서 불균질하였다.
- [0170] (ii) **마이크론 크기의 형태학**: 수지는 거대 스케일에서 균질하였지만 SEM에 의해 더 가까이 조사하면 마이크론 스케일(특히 1 μ m 내지 100 μ m)에서 불균질성을 나타냈다.
- [0171] (iii) **마이크로미터 이하의 형태학**: 수지는 거대 스케일에서 균질하였다. SEM에 의해 더 가까이 조사하면 20nm 초과 1 μ m 이하의 치수의 제2 상을 나타냈다.
- [0172] 마이크론 크기 및 마이크로미터 이하의 형태학을 이의 구조에 따라 하기로 분류하였다:
- [0173] (a) **동시연속**: 열경화성 매트릭스 2개의 완전 정교 연속 상(즉, 무한 클러스터)을 형성하는 제2 상을 기술한다. 이 시스템은 또한 관통 중합체 네트워크(interpenetrated polymer network: IPN)로 기술될 수 있다.
- [0174] (b) **반연속**: 연속 열경화성 매트릭스 내에 중단된 연속 네트워크(즉, 유한 클러스터)를 형성하는 제2 상을 기술한다. 이 시스템은 또한 반관통 중합체 네트워크(반-IPN)로 기술될 수 있다.
- [0175] (c) **미립자**: 제2 상이 입자 내로 분포된 형태를 기술한다. 연속 네트워크를 형성하는 입자가 분산되거나 응집될 수 있다. 미립자 형태는 또한 "바다 위의 섬" 구조로 기술되고, 바다는 연속 수지 매트릭스에 해당하고 섬은 입자에 해당한다.
- [0176] 입자 크기
- [0177] 0.02 μ m 내지 2000 μ m 범위에서 조작되는 맬버른 마스터사이저(Malvern Mastersizer) 2000을 사용하여 입자 크기 분포를 측정하였다.
- [0178] 유리 전이 온도
- [0179] 유리 전이 온도는 온도로서 정의되고, 샘플은 진동 배치로 놓일 때 온도 증가에 따라 기계적 및 감쇠 거동의 극적인 변화를 나타냈다. Tg 개시는 유리 전이 사건 개시 전에 및 후에 저장 모듈러스 곡선에서의 점에서 그린 외삽된 탄젠트의 온도 교차로서 온도로서 정의된다. 5 $\pm$ 0.2 $^{\circ}$ C/분의 가열 속도 및 1Hz 주파수로 약 50 $^{\circ}$ C 내지 300

℃의 온도 범위에서 단일 캔틸레버(cantilever) 벤딩 방식으로 TA Q800을 사용하여 시험을 수행하였다. 3개의 시편을 시험하고, Tg 결과는 이의 평균의 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 내에 있다.

[0180] 파괴 인성

[0181] ASTM D5045-99 표준에 따라 압축 인장(CT) 방법을 이용하여 경화된 에폭시의 파괴 인성을 측정하였다. CT 시편은 공칭 치수가 41.2x39.6x5mm였다. 날카로운 프리크랙(pre-crack)을 먼도칼 블레이드 탭핑 방법에 의해 각각의 CT 시편에 도입하여 크랙 선단 주위의 잔여 응력 및 플라스틱 변형의 효과를 최소화하였다. ASTM D5045-99에 의해 추천되는 바대로 10mm/분의 일정한 로딩 속도를 채택하였다. MTS 60484(최대 1.8mm) 신장계를 사용하여 크랙 개방 변위를 측정하였다.

[0182] 실험

[0183] I: CNT 개질 열가소성 중합체의 제조

[0184] 3의 상이한 농도의 나노실(등록상표) NC7000 다중벽 탄소 나노튜브(90%의 C 순도; 9.5nm의 평균 직경, 1.5 μm 의 평균 길이; 나노실(등록상표)(벨기에)로부터 구입 가능)를 이중 나사 압출기 내에서 용융 혼합 공정을 통해 아민 말단 폴리아릴에테르설폰 열가소성 재료(성분(A)에 대해 본 명세서에 정의된 분자량 9000 내지 12000의 PES:PEES 공중합체) 중에 분산시켰다. 동일한 폴리아릴에테르설폰의 순수한 샘플을 대조군으로서 사용하였다. 나노필러 통합성을 손상시키는 일 없이 분산 수준을 최적화하는 배럴 내에서 전단과 공압 사이의 최적 균형을 생성하기 위해 카오스 혼합 유닛과 관련된 종래의 혼합 세그먼트를 포함하는 고전단 나사 프로파일을 이용하였다. 이용된 온도 프로파일 및 공정 조건은 표 1.A에 보고되어 있다.

표 1.A PES/MWCNT 블렌드 분산 장비 및 상응하는 공정 조건

샘플 코드	온도 프로파일 [$^{\circ}\text{C}$]									나사 속도 [rpm]	토크 [%]
	구역 1	구역 2	구역 3	구역 4	구역 5	구역 6	구역 7	구역 8	구역 9		
1a	175	225	260	320	320	320	315	300	290	200	92
1b	175	225	260	320	320	320	315	300	290	200	88
1c	180	240	280	305	305	305	305	300	290	200	81

[0185] 생성된 화합물을 펠렛화하고 이후 콜린(Collin) P300 P 핫 평형 플레이트 프레스를 사용하여 원통형 금형(직경 = 5cm; 2mm 두께)에 캐스팅하였다. 이후, 블렌드마다 5개의 시편을 전에 기재된 바대로 시험하였다. 상응하는 전도도 결과가 표 1.B에 보고되어 있다.

표 1.B MWCNT 개질 PES:PEES 공중합체의 전도율

샘플 코드	MWCNT 함량 (w/w(%))	용적 전도율 [S/m]
대조군 1	-	<1.0 E-14
1a	1.5	5.0 E-03
1b	5	2.5 E+00
1c	10	2.5 E+01

[0187] 결과는 비교적 낮은 MWCNT 함량에서 폴리아릴에테르설폰의 전기 전도도를 극적으로 개선하는 데 있어서의 분산 방법의 효율을 나타낸다. 구체적으로, 10w/w(%) 나노필러 로딩에서 15차수 초과 양의 개선이 성취되었다.

[0188] II: CNT 개질 경화된 에폭시 수지의 제조

[0189] 따라서, 실시예 1b 및 1c의 샘플을 상이한 회전 분쇄 매체가 장착된 알파인 극저온 밀링 시스템을 이용하여 90 μm 미만의 평균 입자 크기로 극저온 분쇄하였다. 구체적으로, 표적 입자 크기 분포를 성취하기 위해 스톱, 비터, 스윙 비터 및 플레이트 비터를 사용한 다회 통과가 필요하였다. CNT 개질 열가소성 재료를 경화제(아라두르(Aradur) 9664; 헨즈만)의 첨가 전에 제제의 에폭시 성분(아랄다이트(Araldite) MY0510 및 아랄다이트 PY306; 헨즈만사제) 중에 용해시켰다. 이후, 샘플을 탈기시킨 후 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 동안 경화하여 실시예 2a 및 2b를 생

성하였다. 대조군 제제를 동일한 방식으로 경화시켰다. 추가의 2의 실험에서, 열가소성 재료(PES:PEES 공중합체) 용해 및 경화제(아라두르 9664; 헨츠만) 첨가 전에 고속 회전 임펠러 혼합기를 사용하여 에폭시 수지(아랄다이트 MY0510 및 아랄다이트 PY306; 헨츠만)로 직접 동일한 농도에서 동일한 MWCNT를 분산시켜 유사한 제제를 제조하였다. 이후, 생성된 제제를 동일한 방식으로 탈기시키고 경화시켰다. 10GHz에서의 DC 전기 전도도 및 유전율 결과가 표 2.A(여기서, "TP"는 "열가소성"을 나타냄)에 보고되어 있다.

표 2.A CNT 개질 경화된 에폭시 수지 시스템의 10GHz에서의 전도율 및 유전율

샘플 코드	아랄다이트 MY0510 (w/w(%))	아랄다이트 PY306 (w/w(%))	아라두르 9664 (w/w(%))	실시에 1b (w/w(%))	실시에 1c (w/w(%))	PES:PEES 공중합체 (w/w(%))	분산 기전	NC7000 MWCNT (w/w(%))	용적 전도율 [S/m]	ϵ'' [10 GHz]	ϵ''/ϵ' [10 GHz]
대조군 2	24.82	25.78	19.40	-	-	30	-	-	< 1.0 E-14	0.1	0.03
실시에 2a	24.82	25.78	19.40	30	-	-	TP 보조	1.5	2.7 E+00	5.9	0.66
실시에 2b	24.82	25.78	19.40	-	30	-	TP 보조	3.0	2.0 E+01	12.6	0.90
실시에 2c	24.82	25.78	19.40	-	-	30	혼합	1.5	0.3 E+00	5.0	0.58
실시에 2d	24.82	25.78	19.40	-	-	30	혼합	3.0	1.0 E+01	11.8	0.85

[0191]

[0192]

결과는 에폭시 수지로의 나노필러의 분산이 나노필러가 에폭시 제제 중에 직접 분산된 샘플과 비교할 때 나노필러가 열가소성 중합체로 전처리될 때 훨씬 더 효과적이라는 것을 나타낸다. 실시에 2b는 비변형 샘플과 비교하여 15차수 초과 양의 경화된 수지의 용적 전도도를 개선한다는 최고의 결과를 전달하였다. 실시에 2a 및 2b 제제의 경화된 샘플의 FEG-SEM 현미경사진을 나타낸 도 3 및 4는 평가된 MWCNT 농도 둘 다에서 성취된 훌륭한 분산 수준을 확인시켜준다.

[0193]

큰 나노튜브 클러스터(40 내지 70 μ m)가 동일한 농도에서 동일한 나노필러를 포함하는 실시에 2c 및 2d의 경화된 제제에 대해 대신에 명확히 보였다(도 5 및 도 6). 현미경 분석은 공정처리 및 경화 동안 재응집 없이 열경화성 수지 조성물에서 최적 나노필러 분산 수준을 성취하는 데 있어서의 폴리아릴에테르설폰 분산 방법의 효율을 추가로 나타낸다.

[0194]

본 명세서에 기재된 방법을 이용하여 복소 유전율을 결정하였다. 결과는 주파수의 함수로서 도 7a(유전율(ϵ')의 실수부) 및 7b(유전율(ϵ'')의 허수부)에 제시되어 있다.

[0195]

수지 중의 나노필러의 폴리아릴에테르설폰 보조 분산은 실수부 및 허수부 둘 다에서의 실질적인 개선을 결정한다. 에너지 소산과 직접 관련된 복소 유전율의 허수부가 나노필러가 에폭시 제제 중에 직접 분산된 샘플과 비교하여 폴리아릴에테르설폰/MWCNT 개질 시스템의 경우 필러 함량의 함수로서 훨씬 더 신속히 증가한다는 것이 관찰되었다. 이러한 결과는 본 발명에 개시된 분산 방법에 의해 성취된 더 우수한 분산 수준에 기초하여 설명될 수 있다. 비교적 더 낮은 CNT 함량에서 성취된 복소 유전율의 허수부의 더 높은 값은 두께 및 이에 따른 단층 및 다층 마이크로파 흡수제의 중량을 감소시키기 위한 강력한 도구를 설계자에게 제공할 수 있다.

[0196]

경화된 수지 조성물 열 특성에 미치는 MWCNT/PES:PEES 분산액의 영향을 동적 기계적 분석(DMA)에 의해 평가하였다.

[0197]

실시에 2b 및 대조군 2의 조성물을 탈기시키고 180 $^{\circ}$ C에서 3시간 동안 경화시켰다. 제제마다 3개의 쿠폰을 무결함 플라크로부터 추출하였다.

[0198]

폴리아릴에테르 설폰 MWCNT 분산액의 사용은 개질 경화된 수지의 유리 전이 온도에 실질적으로 영향을 미치지 않았다. 비개질 제제(대조군 2)와 CNT 개질 제제(실시에 2b) 사이의 1 $^{\circ}$ C 미만의 차이를 측정하였다.

[0199]

본 명세서에 기재된 압축 인장(CT) 방법에 따라 경화된 수지 조성물 파괴 인성(K_{Ic})에 미치는 MWCNT PES:PEES 분산액의 영향을 평가하였다. 실시에 2b에서처럼 폴리아릴에테르 설폰 MWCNT 분산액의 사용은 변형 시스템의 파괴 인성 값에 실질적으로 영향을 미치지 않았다. 대조군 2의 성능과 실시에 2b의 MWCNT 개질 제제의 성능 사이에 5% 미만의 차이가 관찰되었다.

[0200]

III: 섬유 보강 복합체 샘플의 제조

[0201]

실시에 2b에 사용된 수지 시스템은 실리콘 이형 종이에 필름 형성하였다. 생성된 수지 필름을 38%의 수지 함량에서 섬유 평량이 196g/m²인 프리프레그를 제조하는 파일렛 스케일 UD 프리프레그 형성기를 사용하여 단일 방향 중간 모듈러스 탄소 섬유에 함침하였다.

[0202] 오토클레이브 내에서 180℃에서 3시간 동안 프리프레그 8겹(준등방성 레이업)을 경화시키는 EN2565에 따라 시험 패널(본 명세서에서 실시예 3이라 칭함)을 제조하였다.

[0203] 비교 목적을 위해, **대조군 2**의 수지 시스템을 사용하여 그 외 동일한 단일 방향 테이프 및 시험 패널을 제조하였다(**대조군 3**). 이후, 생성된 복합체 샘플의 DC 전기 용적 전도도를 4 와이어 볼트-암페어 측정 방법에 따라 측정하였다. 결과가 표 3.A에 기재되어 있다.

표 3.A 복합체의 전도율 값

샘플 코드	MWCNT 함량 (w/w(%))	용적 전도율 [S/m]
대조군 3	-	3.9 E-01
실시예 3	3.0	5.0 E+00

[0204]

[0205] 다양한 기계적 시험을 실시예 3 및 **대조군 3**에 따라 배치 방식으로 수행하고, 결과가 표 3.B에 기재되어 있다.

표 3.B CNT 개질 탄소 섬유 강화 복합체의 기계적 성능

기계적 특성	대조군 3	실시예 3
<i>CSAI[MPa] EN6038</i>	226	258
<i>Gic[J/m²] EN6033</i>	334	310
<i>Giic[J/m²] EN6034</i>	751	787
<i>OHC[MPa] EN6036</i>	377	350
<i>OHC H/W EN6036/EN2823</i>	290	336
<i>O CM[GPa] EN2850</i>	147	148
<i>O CS[MPa] EN2850</i>	1516	1657
<i>O TM[GPa] EN2561B</i>	165	166
<i>O TS[MPa] EN2561B</i>	2627	2763
<i>ILSS[MPa] EN2563</i>	126	127
<i>Tg EN6032</i>	172	171

[0206]

[0207] 본 명세서에 달리 기재되지 않은 한 또는 기준 시험 방법 및 절차에 기재되어 있지 않은 한, 대기압 및 실온(즉, 20℃)에서 기재된 모든 시험 및 물리적 특성을 결정하였다. 분야에 개시된 접근법을 이용한 3% 이하의 NC 7000 MWCNT의 분산액이 구조 복합 재료의 기계적 특성에 명확한 영향을 미치지 않는 것으로 보일 수 있다.

[0208] IV: 단층 EM 흡수 패널의 제조

[0209] 4의 상이한 농도의 다중벽 탄소 나노튜브(98%의 C 순도, 15nm의 평균 직경, 퓨처 카본(Future Carbon)(등록상표)(독일)으로부터 구입 가능)를 실시예 I에 기재된 절차에 따라 용융 혼합 공정을 통해 아민 말단 폴리아릴에테르설폰 열가소성 재료(본 명세서에서 성분(A)에 정의된 분자량 9000 내지 12000의 PES:PEES 공중합체) 중에 분산시켰다.

표 4.A 폴리아릴에터설폰/MWCNT 분산액

샘플 코드	MWCNT 함량 (w/w(%))
4a	1,5
4b	3
4c	4
4d	6

[0210]

[0211]

생성된 화합물을 펠렛화하고 상이한 회전 분쇄 매체가 장착된 알파인 극저온 밀링 시스템을 이용하여 90 μ m 미만의 평균 입자 크기로 극저온 분쇄하였다. CNT 개질 열가소성 재료를 경화제(아라두르 9664; 헨츠만)의 첨가 전에 표 4B에 보고된 제제의 에폭시 성분(아랄다이트 MY0510 및 아랄다이트 PY306; 헨츠만사제) 중에 용해시켰다.

표 4.B CNT 개질 경화된 에폭시 수지 시스템의 예

샘플 코드	아랄다이트 MY0510 (w/w(%))	아랄다이트 PY306 (w/w(%))	아라두르 9664 (w/w(%))	실시에 4a (w/w(%))	실시에 4b (w/w(%))	실시에 4c (w/w(%))	실시에 4d (w/w(%))	PES:PEES 공중합체 (w/w(%))	MWCNT (w/w(%))
대조군 2	24.82	25.78	19.40	-	-	-	-	30	-
실시에 4e	24.82	25.78	19.40	30	-	-	-	-	0.45
실시에 4f	24.82	25.78	19.40	-	30	-	-	-	0.90
실시에 4g	24.82	25.78	19.40	-	-	30	-	-	1.2
실시에 4h	24.82	25.78	19.40	-	-	-	30	-	1.8

[0212]

[0213]

생성된 조성물을 탈기시키고 WR90 직사각형 플랜지 중에 캐스팅하고 180℃에서 3시간 동안 경화시켰다.

[0214]

실시에 4e, 4f, 4g 및 4h 및 대조군 2에 기재된 제제의 주파수의 함수로서의 유전율의 실수부(ϵ') 및 허수부(ϵ'')가 도 8a 및 도 8b(유전율의 허수부)에 각각 보고되어 있다. 실험 결과는 8 내지 12GHz 주파수 범위에서 다중벽 탄소 나노튜브 함량 증가시키면서 유전율의 제어 증가가 성취된다는 것을 나타낸다. 본 명세서에 개시된 중합체 분산 방법은 나노필러 농도를 미세하게 조절하고 이후 개질 수지 시스템의 복소 유전율을 미세하게 조절하는 강력한 도구를 제제업자에게 제공한다.

[0215]

실시에 4c에 보고된 수지 시스템은 처음에 실리콘 이형 종이에 필름 형성되고, 이후 아스트로퀴즈(등록상표) III 8-Harness Satin 패브릭을 함침하여 38w/w(%) 수지 함량에서 섬유 평량이 285g/m²인 프리프레그를 제조하도록 사용되었다. 12겹을 적층하고 오토클레이브 내에서 6atm의 압력 하에 180℃에서 3시간 동안 경화시켜 공칭 두께가 3.0mm인 복합체 패널을 제조하였다. 중간 모듈러스 섬유를 대조군 2 수지로 함침하여 제조된 실시에 3 (대조군 3)에 기재된 단일 방향 프리프레그의 8겹을 동일한 조건에서 경화하여 제2 섬유 보강 준등방성 [QI]_{2s} 복합체 패널을 제조하였다. 도 1의 계획에 따라 오토클레이브 내에서 121℃에서 90분 동안 FM(등록상표) 300-2M 0.030 psf 접착 필름(사이텍 엔지니어드 머티어리얼즈)을 사용하여 2개의 패널을 동시결합하여 단층 레이더 흡수 패널을 제조하였다.

[0216]

도 9는 본 명세서에 기재된 자유 공간 조건에서 측정된 복합체 패널의 반사 손실을 보고하고 있다. 복합체 패널은 10GHz에서 최대 약 30dB로 전체 8 내지 12GHz 밴드에 걸쳐 10dB 초과 흡수 효율을 나타냈다. 이 결과는 본 발명의 용도에 일반적으로 만족스러운 것으로 생각된다.

[0217]

비교 목적을 위해, 대조군 2의 수지 시스템을 사용하여 그 외 동일한 예비 함침 아스트로퀴즈 패브릭 및 시험 패널(대조군 5 패널)을 제조하였다. 이후, 대조군 5 패널을 상기 기재된 FM(등록상표) 300-2M 0.030 psf 접착 필름을 사용하여 동일한 준등방성 탄소 섬유 보강 패널과 동시결합하였다. 측정된 흡수 효율은 측정된 주파수 범위(8-12GHz)에서 2dB 미만이었다.

[0218]

기재된 본 발명의 구조의 성능은 두께 및 구조가 동일한 패널(대조군 6)로 성취될 수 없었다.

[0219]

수지 매트릭스 중의 CNT의 CNT 중합체 보조 분산은 경량의 구조적 EM 흡수 패널의 설계 및 제조를 허용하는 개질 수지 조성물 및 예비 함침 재료의 유전율 값의 정확히 제어하는 융통적인 도구를 제공한다.

[0220] V: 비교예 5: 에폭시 수지 전구체 중의 건조 CNT의 분산

[0221] 상업적으로 구입 가능한 탄소 나노튜브 생성물을 사용하여 에폭시 수지 시스템의 전기 전도도를 증대시키기 위한 가능성을 조사하였다. 나노튜브를 다양한 농도에서 수지 시스템의 에폭시 성분과 혼합하고 이후 음파처리 또는 고전단 3 롤 밀링을 이용하여 분산시켰다.

[0222] 비교예 5a 내지 5b

[0223] 비교 목적을 위해, 표적 나노필러 농도에 따라 실시예 1c의 폴리에테르설폰/CNT 예비 분산액의 상이한 함량을 이용하여 대조군 2 제제를 개질하였다.

[0224] 비교예 5c 내지 5d

[0225] 나노실(등록상표) NC3100(MWCNT; 외경 9.5nm; 95%의 순도)을 힐서(Hielscher) UP200S 음파처리기(24kHz에서 조작; 실온; 30분)를 사용하여 보고된 제제의 에폭시 수지 중에 분산시켰다.

[0226] 비교예 5e 내지 5f

[0227] 나노아모르(NanoAmor(등록상표) MWCNT(내경 5-10nm; 외경 50-100nm; 95%의 순도; 나노스트럭처드 앤드 아모포리스 머티어리얼즈 인크, 유에스에이(Nanostructured & Amorphous Materials Inc, US)사제)를 콜 파머(Cole Parmer) 750W 음파처리기(20kHz에서 조작; 진폭 = 37%; 펄스 = 3초 온, 1초 오프; 실온; 30 분)를 사용하여 보고된 제제의 에폭시 수지 중에 분산시켰다.

[0228] 비교예 5g 내지 5h

[0229] 나노아모르(등록상표) MWCNT를 2회 통과로 이그젝트(Exakt) 3중 롤 밀을 사용하여 보고된 제제의 에폭시 수지 중에 분산시켰다. 1회 통과시 초기 겹은 15 μ m이었고 제2 겹은 5 μ m였다. 제2 통과시 초기 겹은 5 μ m이고 힘을 가하여 1 μ m 미만에서 제2 겹을 유지시켰다.

[0230] 각각의 비교예 5a 내지 5h의 경우, 이후 경화제를 100℃에서 에폭시 예비 분산액에 첨가하고 생성된 시스템을 탈기시키고 180℃에서 3시간 동안 경화시켰다. 이후, 경화된 샘플의 전도도를 본 명세서에 기재된 시험에 따라 측정하였다. 동일한 방식으로 경화된 대조군 2 샘플의 전도도는 1x10⁻¹⁴ S/m 미만이었다.

표 5.A 상이한 분산 방법에 따라 상이한 상업용 MWCNT 유형 및 함량으로 개질된 경화된 수지 샘플의 전도율 값

샘플 코드	아랄다이트 MY0510 (w/w(%))	아랄다이트 PY306 (w/w(%))	아라두르 9664 (w/w(%))	실시예 1c (w/w(%))	NC7000 MWCNT (w/w(%))	NC3100 MWCNT (w/w(%))	나노아모르 MWCNT (w/w(%))	분산 기전	용적 전도율 [S/m]
대조군 2	35.4	36.8	27.7	-	-	-	-	-	< 1.0 E-14
5a	34.6	35.9	27.0	2.5	0.5	-	-	TP 보조	5.0 E-02
5b	33.7	35.0	26.3	5	1.0	-	-	TP 보조	1.4 E-01
5c	35.3	36.6	27.6	-	-	0.5	-	음파처리	6.0 E-03
5d	35.1	36.5	27.4	-	-	1.0	-	음파처리	1.5 E-02
5e	35.3	36.6	27.6	-	-	-	0.5	음파처리	1.5 E-09
5e	35.1	36.5	27.4	-	-	-	1.0	음파처리	1.5 E-03
5g	35.3	36.6	27.6	-	-	-	0.5	3 롤 밀링	3.0 E-010
5h	35.1	36.5	27.4	-	-	-	1.0	3 롤 밀링	3.3 E-04

[0231]

[0232] 고순도 나노실(등록상표) NC3100에 의해 개질된 샘플은 나노아모르(등록상표) MWCNT 샘플보다 우수한 전도도를 나타냈다. 동일한 공칭 탄소 순도(>95%) 분산 방법 및 조건이 이용되면서, 성능 차이는 상이한 나노필러 종횡비 및 합성 공정으로 인한 수 있다. 음파처리된 나노아모르(등록상표) 샘플은, 고전단 밀링 공정 동안 MWCNT에 대한 손상 또는 열악한 분산 수준의 결과일 수 있는, 밀링된 나노아모르(등록상표) 샘플보다 약간 더 우수한 전도도를 나타냈다. 그러나, 일반적으로 0.2w/w(%) 초과 MWCNT 농도에 대해 11차수와 12차수의 양의 전도도 증가가 관찰되었다. 성취된 최고의 전도도는 음파처리에 의해 에폭시 성분 중에 관찰된 1w/w(%)의 농도에서 고순도(>95%) 나노실(등록상표) 3100 MWCNT에 관찰된 약 1.5x10⁻² S/m이었다.

[0233] 본 발명에 따른 실시예에 대해 상기 표 5.A에 보고된 전도도는 비교예 5b에 비해 에폭시 수지 매트릭스에 CNT를

분산시키는 데 있어서의 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체의 효율을 나타낸다. 사실, 더 낮은 순도의 나노필러(90%)로 1w/w(%) CNT 로딩에서 $1.4 \times 10^{-1} \text{ S/m}$ 이하의 훨씬 더 높은 전도도 값이 성취되었다.

[0234] VI: 비교예 6: 에폭시 수지 전구체 중의 CNT의 예비 분산액

[0235] 에폭시 수지 전구체 중의 탄소 나노튜브의 여러 예비 분산액은 상업적으로 구입 가능하고 생성물을 사용하여 일련의 실험을 수행하였다:

[0236] (A): 비스페놀-A 에폭시 중의 에포실(EpoCy1)(등록상표) NC E128-02(NC7000 MWCNT(90%의 C 순도) 마스터배취; 나노실(등록상표));

[0237] (B): TGMDA(테트라글라이시딜 메틸렌다이아닐린) 에폭시 중의 에포실(등록상표) NC E1MY-02(NC7000 MWCNT(90%의 C 순도) 마스터배취; 나노실(등록상표));

[0238] (C): 비스페놀-A 에폭시 중의 그래피스트렝스(Graphistrength) CS1-25 펠렛(25w/w(%) MWCNT(90%의 C 순도) 마스터배취; 아르케마(Arkema)(등록상표)).

[0239] 이 분산액을 사용하여 대조군 2 수지 시스템 중의 에폭시 성분의 전부 또는 일부를 대체하였다. 비교예 6a의 경우, 에포실(등록상표) NC E128-02를 제제 중의 유일한 에폭시 성분으로 사용하여 생성물의 완전 가능성을 평가하였다. 비교예 6b의 경우, 예비 분산액은 시도된 어떠한 온도 및 진공 조건에서도 분리시 공정 처리될 수 없었고 그래서 비교예 6a의 비스페놀-A 에폭시 분산액과 조합(50:50 w/w)되어 사용되었다. 경화제를 모든 에폭시 블렌드에 대해 100℃에서 첨가하고 혼합물을 진공 하에 탈기시킨 후 180℃에서 3시간 동안 경화시켰다. 이후, 샘플을 본 명세서에 기재된 프로토콜에 따라 전도도에 대해 시험하였다.

표 6.A 상이한 상업용 에폭시/MWCNT 예비 분산액을 사용하여 개질된 경화된 수지 시스템의 전도율 값

샘플 코드	아랄다이트 MY0510 (w/w(%))	아랄다이트 PY306 (w/w(%))	아라두르 9664 (w/w(%))	에포실® NC E128-02 (w/w(%))	에포실® NC E1MY-02 (w/w(%))	그래피스트렝스® CS1-25 (w/w(%))	아르케마 MWCNT (w/w(%))	용적 전도율 [S/m]
6a	-	-	-	-	-	-	-	6.3 E-06
6b	-	-	-	-	-	-	-	3.9 E-11
6c.1	35.4	32.8	27.7	-	-	4	1.0	3.2 E-05
6c.2	35.4	30.8	27.7	-	-	6	1.5	2.2 E-04
6c.3	35.4	24.8	27.7	-	-	12	3.0	3.0 E-01

[0240]

[0241] 비교예 6a 및 6b의 경우, 얻은 최고의 전도도 값은 각각 $6 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 및 $3 \times 10^{-11} \text{ S/m}$ 이고, 그러므로 본 발명의 조성물보다 유의적으로 열악하였다.

[0242] 비교예 6c.1, 6c.2, 6c.3의 경우, 아르케마 그래피스트렝스(등록상표) CS1-25 에폭시 예비 분산액을 다양한 농도에서 사용하여 표적 MWCNT 함량에 따라 대조군 2 수지 시스템 중의 이작용성 에폭시 성분의 일부를 대체하였다. 에폭시 수지 중의 3w/w(%) CNT의 최종 농도를 갖는 샘플에 대해 관찰된 최대 0.3S/m로 우수한 전도도 개선이 측정되었다.

[0243] 도 10은 실시예 6c.2 제제의 경화된 샘플의 FEG-SEM 현미경사진을 나타낸다. 불연속 퍼컬레이션 네트워크가 관찰 가능하지만, 20 내지 40μm 범위의 큰 MWCNT 응집물이 명확히 보여, 에폭시 수지 조성물 중에 나노필러를 적절히 분산시키는 데 있어서의 CS1-25 에폭시/MWCNT 마스터배취의 비효율 나타낸다.

[0244] 결과는 본 발명의 조성물이 비교적 고가의 상업용 마스터배취에 의지할 필요 없이 선행 기술에서보다 훨씬 더 우수한 전도도 값의 성취에 작용한다는 것을 나타낸다. 개시된 기술은 고농도의 MWCNT로 인한 제제업자에 특별한 이점을 제공한다. 이것은 또한 표준 프리프레그 제조 공정 동안 종래의 혼합 장비를 사용하여 수지 제제 중의 MWCNT 도입을 효율적으로 조절하는 가능성과 함께 공정 이점을 제공한다.

[0245] VII: 비교예 7: 에폭시 수지로 CNT를 전달하기 위한 종래의 열가소성 중합체 중의 CNT의 예비 분산액

[0246] 그래피스트렝스(등록상표) C M13-30(아르케마, 프랑스)은 정전 방전(ESD) 보호 분야에 설계된 열가소성 삼원중합체(스티렌/뷰타다이엔/메틸메타크릴레이트) 중에 고로딩(대략 30w/w(%))의 MWCNT를 갖는 상업적으로 구입 가능한 마스터배취이다. 표에 보고된 수지 시스템의 에폭시 성분 중에 용해되면서 음파처리(130℃의 조작 온도를

제외하고 상기된 바대로 조작된 콜 파머 음파처리기)된 상이한 농도의 CM13-30 마스터배치를 사용하여 일련의 실험을 수행하였다. 전체 수지 시스템 조성물에 대한 MWCNT의 농도는 0.5 내지 3w/w(%) 범위였다.

[0247] 이후, 경화제를 첨가하고 생성된 시스템을 탈기시키고 180℃에서 3시간 동안 경화시켰다. 이후, 샘플을 본 명세서에 기재된 프로토콜에 따라 전도도에 대해 시험하였다.

표 7.A 상이한 함량의 그래피스트렙스(등록상표) CM13 30 으로 개질된 경화된 대조군 2 수지 시스템의 전도율 값.

실시예	아랄다이트 MY0510 (w/w(%))	아랄다이트 PY306 (w/w(%))	아라두르 9664 (w/w(%))	그래피스트렙스® CM 13-30 (w/w(%))	MWCNT 함량 (w/w(%))	용적 전도율 [S/m]
7a	34.9	36.2	27.2	1.7	0.5	5.5 E-12
7b	34.4	35.7	26.9	3.0	0.9	5.6 E-12
7c	34.0	35.3	26.6	4.0	1.2	5.1 E-06
7d	33.7	35.0	26.3	5.0	1.5	8.2 E-04
7e	31.9	33.1	24.9	10.0	3	2.4 E-01

[0248]

[0249] 퍼컬레이션 역치가 오직 약 1.2w/w(%) 초과인 MWCNT 농도에서 성취되었다. 성취된 가장 높은 전도도는 3w/w(%) CNT 로딩에서 오직 약 2×10^{-1} S/m이었다. 비교적 적은 전도도 증가는 나노필러와 메타크릴레이트 중합체 사이의 제한된 또는 무 상호작용의 결과이고 수지 체제 중의 마스터배치의 최적 이하의 상용성으로 인해 성취될 수 있는 불충분한 분산 수준에 대한 결과일 수 있다. 도 11은 실시예 8a 체제의 경화된 샘플의 FEG-SEM 현미경사진을 나타낸다. 경화된 시스템은 수지 매트릭스에 분포된 마이크로미터 열가소성 도메인을 갖는 미립자 형태를 제시한다. 크기가 3 내지 5μm 범위인 MWCNT 응집물은 수지 매트릭스 중의 나노필러의 제한된 분산 및 열악한 분포의 결과로서 명확히 보인다.

[0250] 본 발명에 따른 실시예에 대해 표 2에 보고된 전도도 값은 비교예 7에 비해 에폭시 수지 매트릭스에 CNT를 분산시키는 데 있어서의 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체의 효율을 나타낸다.

[0251] VIII: 비교예 8: 에폭시 수지로의 CNT의 전달을 위한 열가소성 중합체로의 CNT의 분산

[0252] 일련의 실험을 수행하여 실시예 1 내지 5에서 사용되는 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체를 에폭시 수지 시스템의 전도도를 증가시키는 능력에 대해 상업적으로 구입 가능한 열가소성 강인화제와 비교하였다. 사용된 열가소성 재료(TP)는 폴리이미드(마트리미드(Matrimid)(등록상표) 9725; 헨즈만) 및 폴리에테르이미드(울템(Ultem)(등록상표) 1000; 지이 플라스틱스(GE Plastics))이었다. 모든 실험에서 열가소성 재료 중에 10w/w(%) CNT 농도를 이용하였다. 나노실 NC7000 산업용 MWCNT(90%의 C 순도)를 LD 비가 40 내지 1인 24mm 동시회전 이중 나사가 구비된 프리즘 압출기를 사용하여 열가소성 중합체 중에 분산시켰다. 열가소성 매트릭스 중의 배럴 및 최적 나노필러 분산 수준을 따라 최적 전단/압력 값을 보장하기 위해 표 8.B에 보고된 온도 프로파일을 개발하였다.

표 8.A TP/MWCNT 분산액

블렌드 코드 코드	TP 유형	MWCNT 함량 (w/w(%))
8a	울템® 1000	10
8b	마트리미드® 9725	10

[0253] 표 8.B TP/MWCNT 블렌드 분산 조건

블렌드 코드	온도 프로파일 [℃]									나사 속도 [rpm]	토크 [%]
	구역 1	구역 2	구역 3	구역 4	구역 5	구역 6	구역 7	구역 8	구역 9		
8a	180	300	360	380	380	385	385	385	380	200	82
8b	200	320	380	400	400	405	405	405	400	150	90

[0255] CNT 개질 열가소성 재료를 경화제의 첨가 전에 상기 실시예 2에 기재된 수지 시스템의 에폭시 성분과 배합하였다. 이후, 샘플을 탈기시킨 후 180℃에서 3시간 동안 경화시켰다. 본 명세서에 기재된 방법에 따라 전도도를 측정하였다. 각각의 CNT 개질 경화된 에폭시 수지 시스템의 결과가 하기 표 8.C에 기재되어 있다.

표 8.C CNT 개질 경화된 에폭시 수지 시스템의 전도율 값.

실시예	아랄다이트 MY0510 (w/w(%))	아랄다이트 PY306 (w/w(%))	아라두르 9664 (w/w(%))	실시예 1c (w/w(%))	실시예 9a (w/w(%))	실시예 9b (w/w(%))	MWCNT 함량 (w/w(%))	용적 전도율 [S/m]
2b	24.82	25.78	19.40	30	-	-	3	2.0 E+ 01
8c	24.82	25.78	19.40	-	30	-	3	1.0 E-06
8d	24.82	25.78	19.40	-	-	30	3	6.6 E-06

[0256]

[0257] 결과는 상업적으로 구입 가능한 폴리이미드 및 폴리에테리미드 열가소성 강인화제에 비해 에폭시 수지 중에 CNT를 분산시키기 위해 폴리아릴에테르설폰이 사용되는 샘플의 전도도 증가를 나타낸다.

[0258] IX: 비교예 9: 에폭시 수지로의 CNT의 전달을 위한 열가소성 중합체로의 CNT의 분산

[0259] 일련의 실험을 수행하여 실시예 1 내지 5에 사용된 아민 말단 폴리아릴에테르설폰 열가소성 중합체를 에폭시 수지 시스템의 전도도를 증가시키는 능력에 대해 100% 비반응성 염소 말단 폴리에테르설폰 강인화제와 비교하였다. 적절한 광량의 활성화 방향족 할로젠화물을 이용하는 W09943731A2에 기재된 절차에 따라 열가소성 재료를 합성하여 100% 말단 할로게네이트기를 갖는 중합체를 제조하였다.

[0260] 2의 상이한 농도의 나노실(등록상표) NC7000 다중벽 탄소 나노튜브(90%의 C 순도; 9.5nm의 평균 직경, 1.5μm의 평균 길이; 나노실(등록상표)(벨기에)로부터 구입 가능)를 실시예 1에 기재된 바대로 용융 혼합 공정을 통해 염소 말단 폴리에테르설폰 열가소성 재료(분자량 15-18K의 PES 중합체) 중에 분산시켰다. 사용된 온도 프로파일 및 공정 조건이 표 9.A에 보고되어 있다.

표 9.A PES/MWCNT 블렌드 분산 장비 및 상응하는 공정 조건

샘플 코드	온도 프로파일[℃]									나사 속도 [rpm]	토크 [%]
	구역 1	구역 2	구역 3	구역 4	구역 5	구역 6	구역 7	구역 8	구역 9		
9a	175	225	260	320	320	320	315	300	290	200	94
9b	175	225	260	320	320	320	315	300	290	200	90

[0261]

표 9.B PES/MWCNT 분산액

블렌드 코드	TP 유형	MWCNT 함량 (w/w(%))
9a	100% CI 말단 PES	5
9b	100% CI 말단 PES	10

[0262]

[0263] CNT 개질 열가소성 재료를 경화제의 첨가 전에 실시예 2에 기재된 수지 시스템의 에폭시 성분과 배합하였다. 이후, 샘플을 탈기시킨 후 180℃에서 3시간 동안 경화시켰다. 본 명세서에 기재된 방법에 따라 전도도를 측정하였다. 각각의 CNT 개질 경화된 에폭시 수지 시스템의 결과가 하기 표 9.C에 기재되어 있다.

표 9.C CNT 개질 경화된 에폭시 수지 시스템의 전도율 값.

실시예	아랄다이트 MY0510 (w/w(%))	아랄다이트 PY306 (w/w(%))	아라두르 9664 (w/w(%))	실시예 1b (w/w(%))	실시예 1c (w/w(%))	실시예 9a (w/w(%))	실시예 9b (w/w(%))	MWCNT 함량 (w/w(%))	용적 전도율 [S/m]
2a	24.82	25.78	19.40	30	-	-	-	1.5	2.7 E+00
2b	24.82	25.78	19.40	-	30	-	-	3	2.0 E+01
9c	24.82	25.78	19.40	-	-	30	-	1.5	1.0 E-02
9d	24.82	25.78	19.40	-	-	-	30	3	1.0 E-01

[0264]

[0265]

결과는 비반응성 염소 말단 폴리에테르설폰에 비해 에폭시 수지 중에 CNT를 분산시키는 데 특히 청구범위에 기재된 반응성 폴리아릴에테르설폰이 사용되는 샘플의 전도도 증가를 나타낸다.

[0266]

X: 인시츄 중합 경로를 통한 폴리에테르설폰/CNT 분산액의 제조

[0267]

1g의 단일벽 탄소 나노튜브(토마스 스완(Thomas Swan)(영국))를 100ml의 설포란을 포함하는 용기에 첨가하고 음파처리를 사용하여 분산시켰다. 음파처리기 마이크로팁을 현탁액 중에 대략 1cm 액침시키고 37% 진폭으로 설정하였다. 프로브를 3초 동안 온 및 1초 동안 오프로 펄스 처리하였다. 4시간 동안 이를 수행하고; 따라서 전체 펄스 온 시간은 3시간이었다. 이 재료를 W09943731A2(본 명세서에서 포함됨)의 실시예 1.1에 기재된 합성 경로를 이용하여 PES:PEES 공중합체의 합성에 대해 200ml의 용매의 절반으로 사용하였다. 65.000g의 다이클로로다이페닐설폰, 21.741g의 비스페놀-S, 14.348g의 하이드로퀴논 및 2.002g의 메타 아미노페놀을 500ml들이 반응 용기에 첨가하였다. 100ml의 CNT/설포란 예비 분산액은 이 단계에서 추가의 100ml의 설포란과 함께 있었다. 단량체를 질소 하에 실온에서 밤새 교반하였다. 32.203g의 탄산칼륨을 추가의 50ml의 설포란과 함께 혼합물에 첨가하였다. 용기를 180℃로 가열하고 30분 동안 유지시킨 후, 210℃로 상승시키고 1시간 동안 유지시키고 마지막으로 230℃로 상승시키고 4시간 동안 유지시켰다. 생성된 검정색의 점성 액체 중합체가 물 중에 침전되었고 여러 열수 배척로 세척하였다. 세척 단계는 마지막으로 회색 분말을 생성시켰다.

[0268]

XI: 조합된 인시츄 중합/용융 압출 경로를 통한 폴리에테르설폰/CNT 섬유 제조

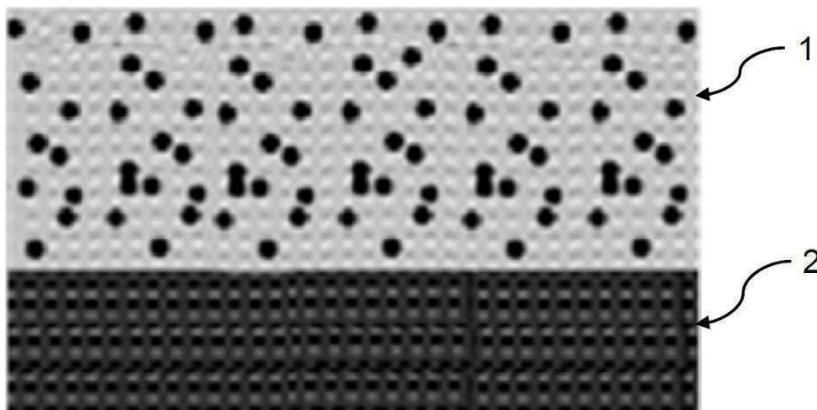
[0269]

생성된 폴리아릴에테르설폰/CNT 분산액을 LD 비가 40 내지 1인 24mm 동시회전 이중 나사가 장착된 프리즘 압출기 내에서 공급하였다. 열가소성 매트릭스 중의 배럴 및 최적 나노필러 분산 수준을 따라 최적 전단/압력 값을 보장하기 위해 표 1 실시예 1a/b에 보고된 동일한 온도 프로파일을 이용하였다. 대략 100 내지 200마이크론의 섬유를 제조하였다.

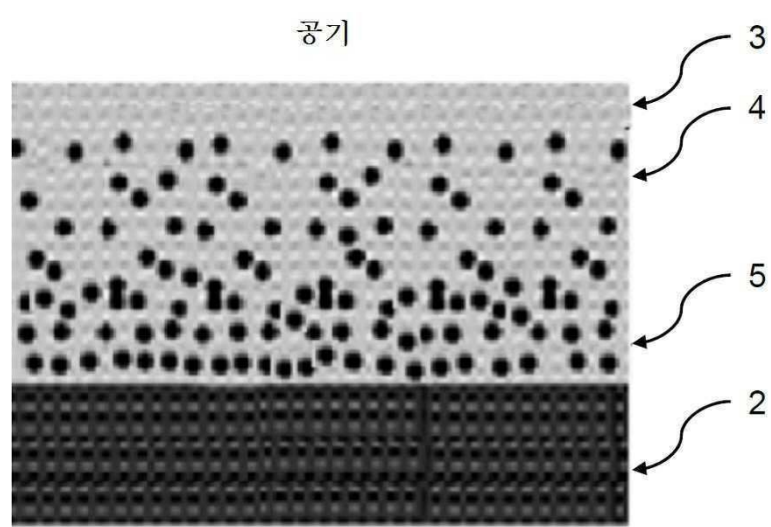
도면

도면1

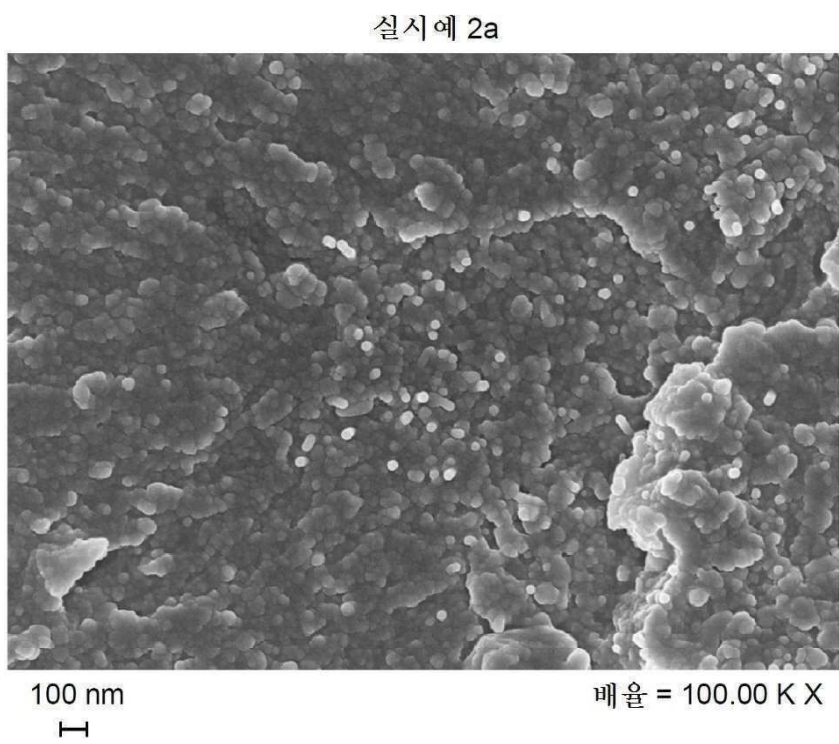
공기



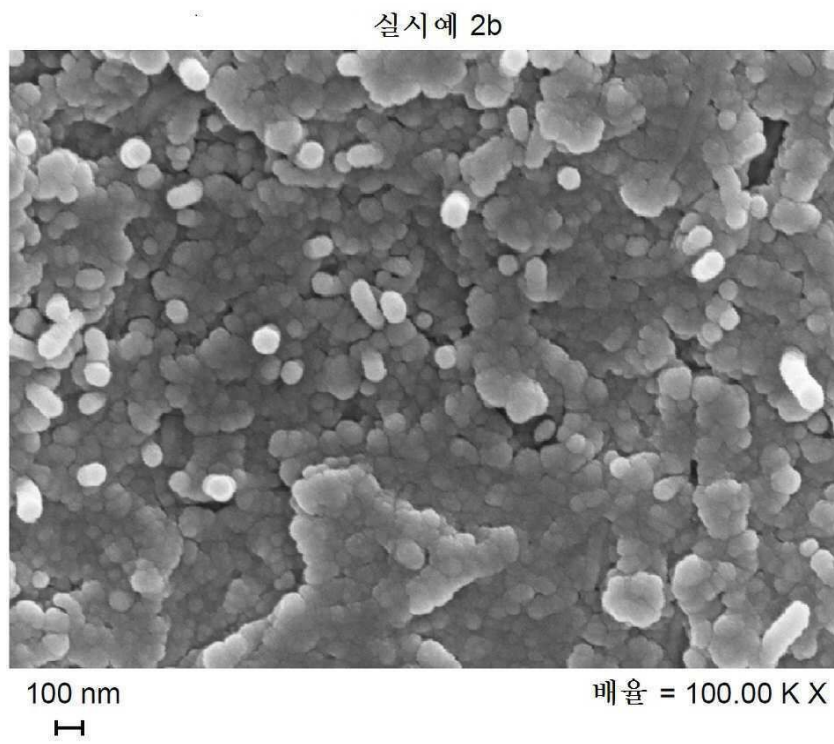
도면2



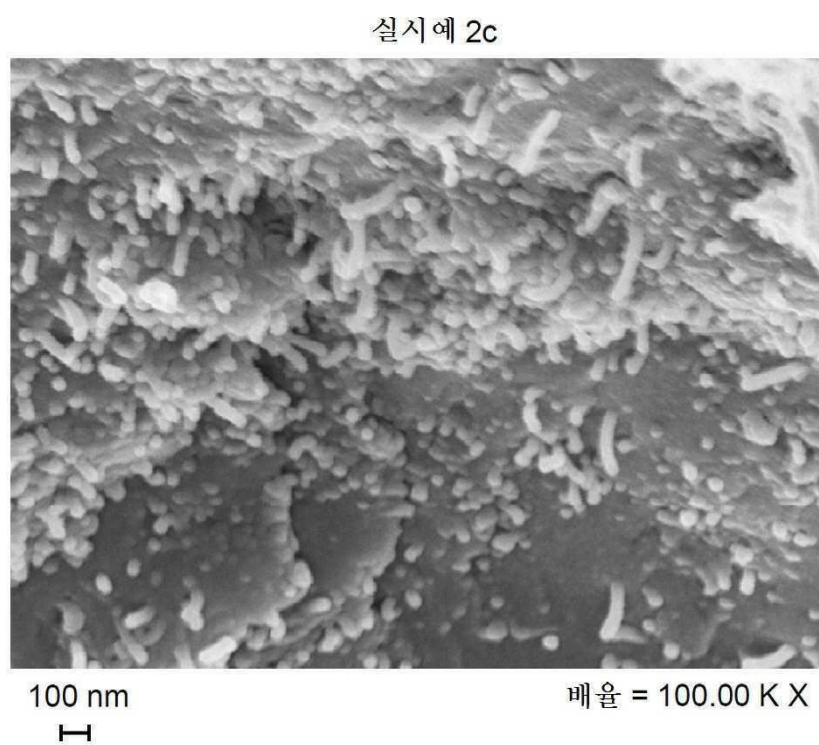
도면3



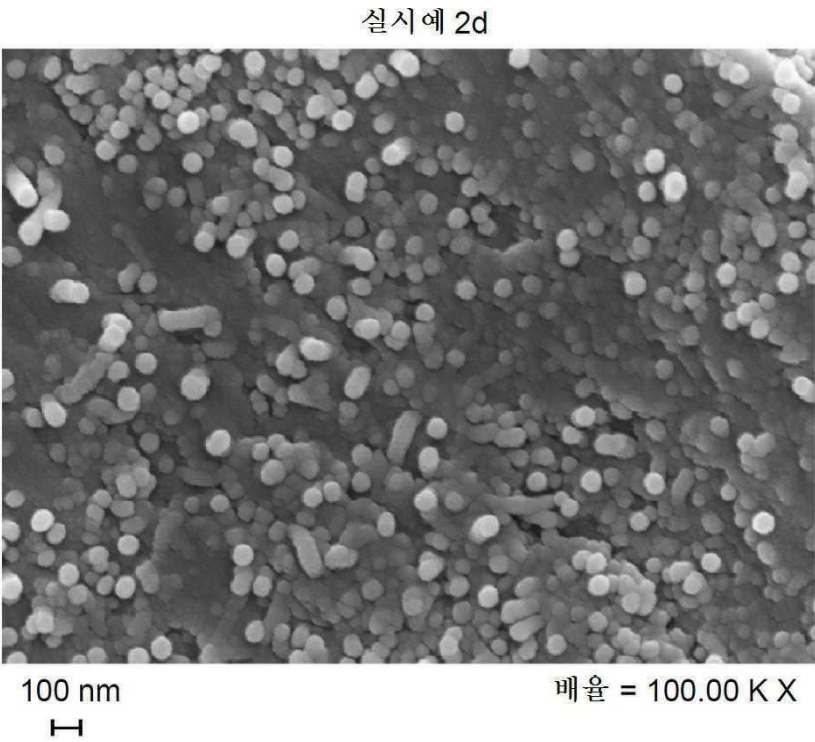
도면4



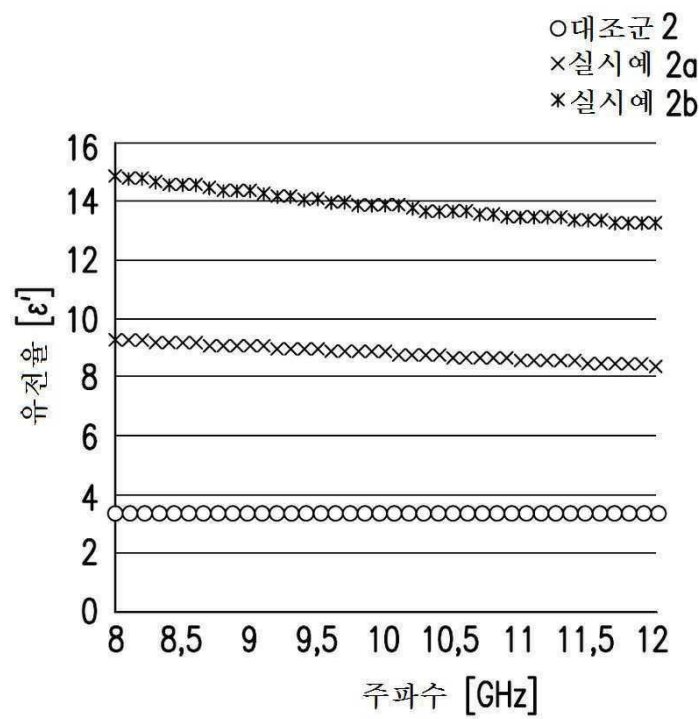
도면5



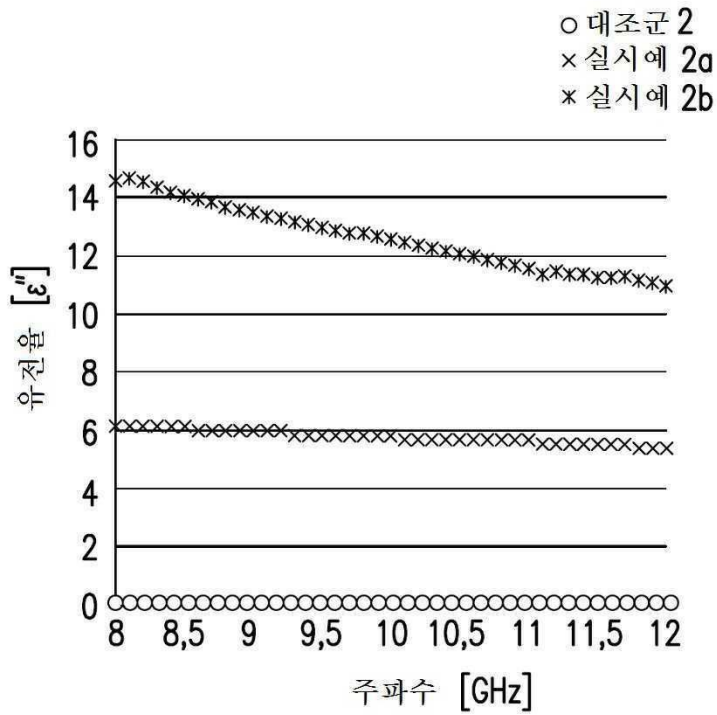
도면6



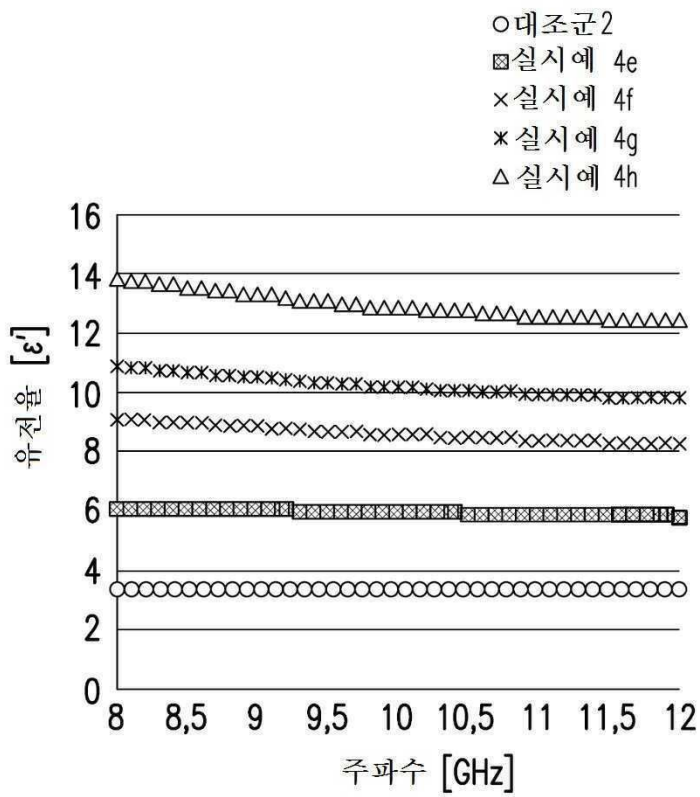
도면7a



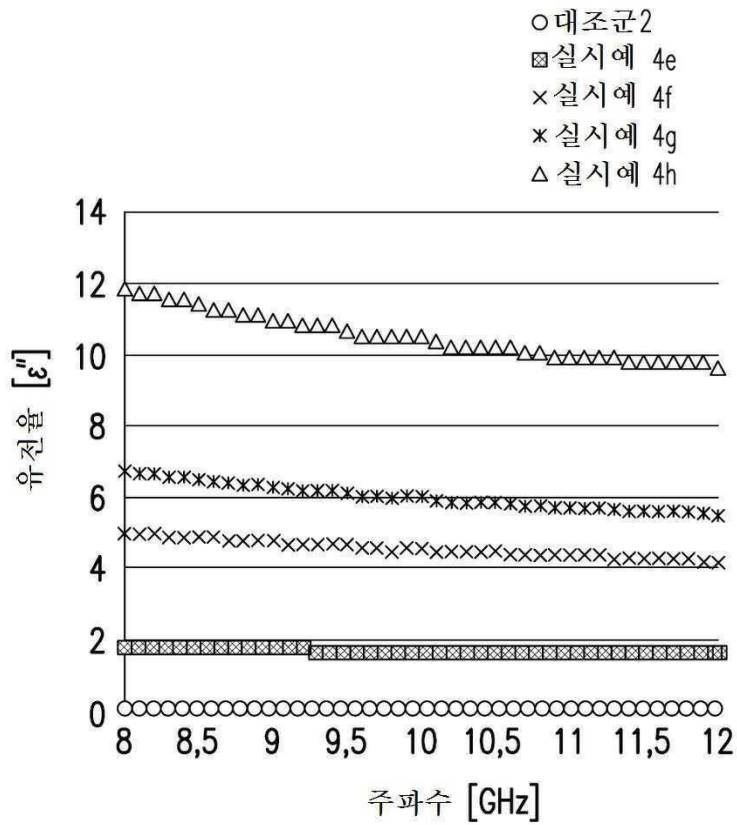
도면7b



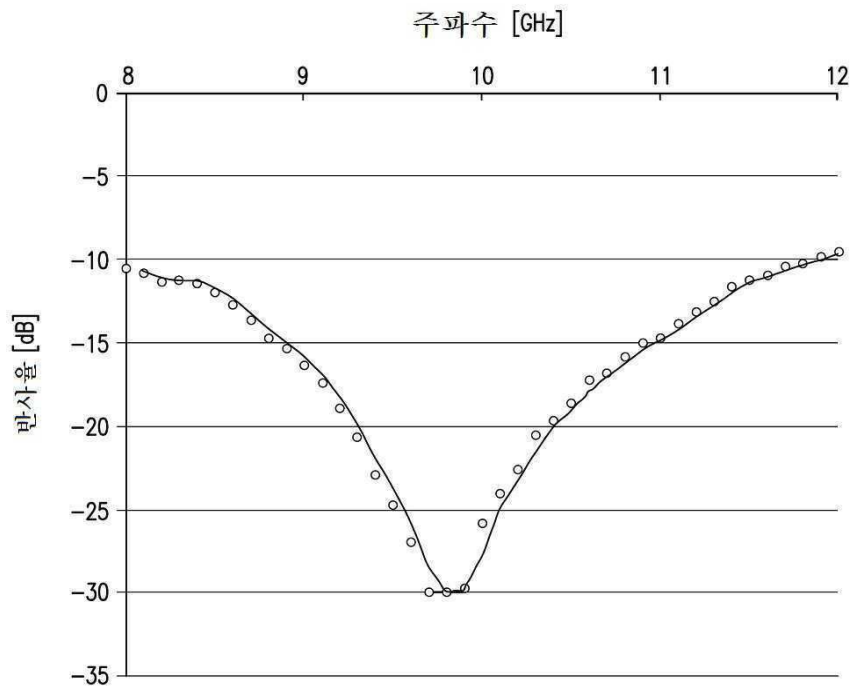
도면8a



도면8b

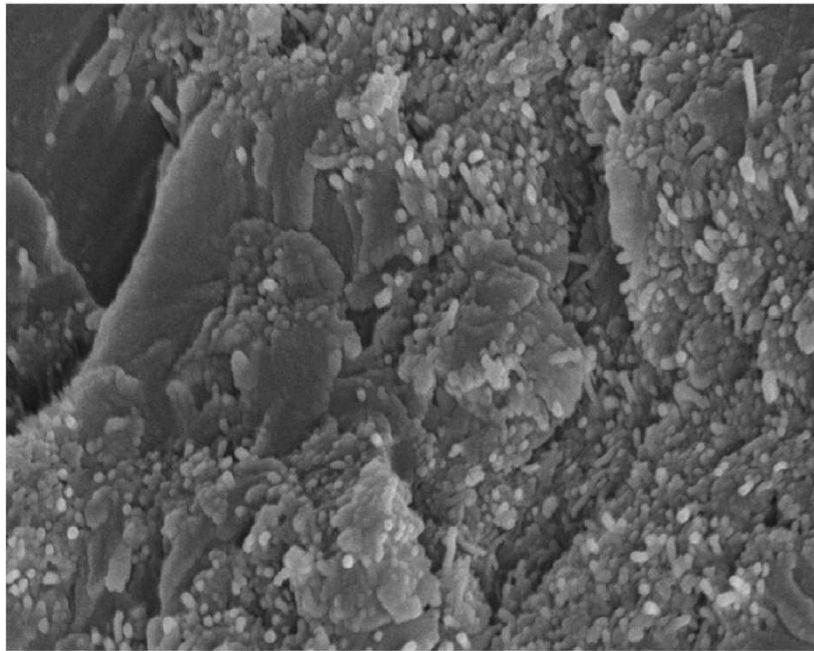


도면9



도면10

실시예 7c.2

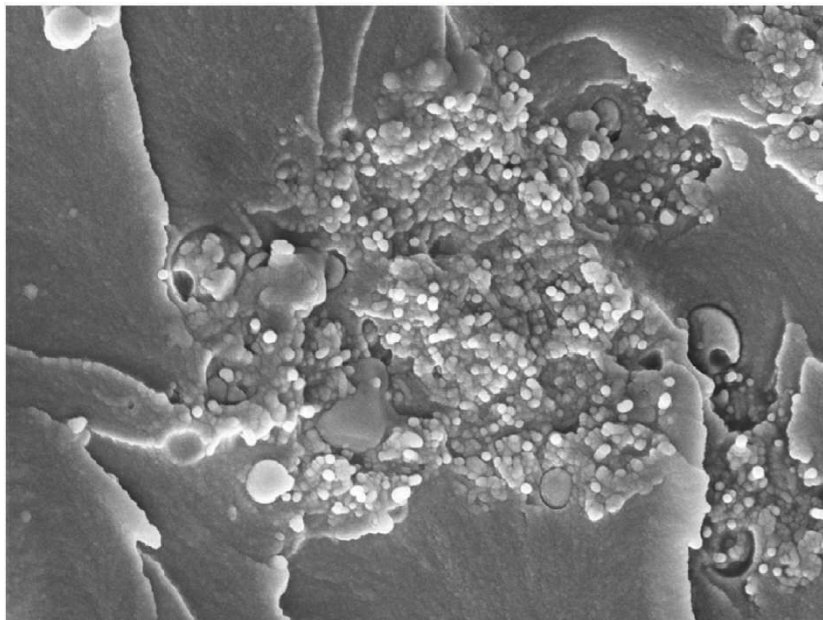


1 μm

배율 = 50.00 K X

도면11

실시예 8a



1 μm

배율 = 50.00 K X