(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월30일
(11) 등록번호 10-2196307
(24) 등록일자 2020년12월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/10 (2006.01) *B29C 70/02* (2006.01)
B29C 70/88 (2018.01) *C08J 5/00* (2006.01)
C08J 5/06 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01) *C08K 9/08* (2006.01)
B82Y 30/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/10 (2013.01)
B29C 70/025 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7036156
(22) 출원일자(국제) 2018년05월09일
심사청구일자 2019년12월06일
(85) 번역문제출일자 2019년12월06일
(65) 공개번호 10-2020-0005612
(43) 공개일자 2020년01월15일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2018/051236
(87) 국제공개번호 WO 2018/206938
국제공개일자 2018년11월15일
(30) 우선권주장
1707428.7 2017년05월09일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
US04285661 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 24 항

(73) 특허권자
어플라이드 그래핀 머티리얼즈 유케이 리미티드
영국 요크셔 티에스10 4알에프 레드카 윌튼 이노베이션 센터
(72) 발명자
블래더위크 나이젤 애슐리
영국 티에스10 4알에프 요크셔 레드카 윌튼 이노베이션 센터
샤프 매튜 데이비드
영국 티에스10 4알에프 요크셔 레드카 윌튼 이노베이션 센터
위버 윌리엄
영국 티에스10 4알에프 요크셔 레드카 윌튼 이노베이션 센터
(74) 대리인
리앤목특허법인

심사관 : 권오은

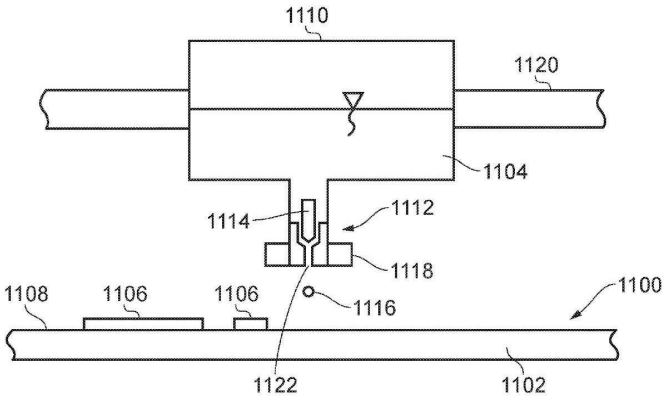
(54) 발명의 명칭 **복합 성형 재료**

(57) 요 약

복합 성형 재료(1100)의 제조 방법으로서, 복합 성형 재료(1100)는 섬유층(1102), 및 섬유층(1102)의 표면(1108) 위의 하나 이상의 국소 영역들(1106)에서 섬유층(1102)에 도포된 그래핀/흑연 분산액(1104)을 포함하고, 그래핀/흑연 분산액(1104)은 그래핀 나노플레이트, 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 환원된 그래핀 옥사이드 나노

(뒷면에 계속)

대 표 도



플레이트, 이중층 그래핀 나노플레이트, 이중층 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 이중층 환원된 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 소수층(few-layer) 그래핀 나노플레이트, 소수층 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 소수층 환원된 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 6 내지 14 개의 탄소 원자 층들을 갖는 그래핀/흑연 나노플레이트, 나노스케일 치수 및 40 개 이하의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크, 나노스케일 치수 및 25 내지 30 개의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크, 나노스케일 치수 및 25 내지 35 개의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크, 나노스케일 치수 및 20 내지 35 개의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크, 또는 나노스케일 치수 및 20 내지 40 개의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크로 이루어지며, 분산액(1104)은 적어도 하나의 밸브젯 인쇄 헤드(1112)를 사용하여 섬유층(1102)에 도포되는, 복합 성형 재료(1100)의 제조 방법.

(52) CPC특허분류
B29C 70/887 (2013.01)
C08J 5/005 (2013.01)
C08J 5/06 (2013.01)
C08K 3/04 (2013.01)
C08K 3/042 (2017.05)
C08K 7/02 (2013.01)
C08K 9/08 (2013.01)
C08K 2201/005 (2013.01)
C08K 2201/011 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
US20100136316 A1*
KR1020130033218 A
WO2016124756 A1
US20130291995 A1
KR1020050043433 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

복합 성형 재료의 제조 방법으로서,

상기 복합 성형 재료는 섬유층; 및 상기 섬유층의 표면 위의 하나 이상의 국소 영역들에서 상기 섬유층에 도포된 그래핀/흑연 분산액;을 포함하고,

상기 그래핀/흑연 분산액은 그래핀 나노플레이트, 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 환원된 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 이중층 그래핀 나노플레이트, 이중층 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 이중층 환원된 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 소수층(few-layer) 그래핀 나노플레이트, 소수층 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 소수층 환원된 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 6 내지 14 개의 탄소 원자 층들을 갖는 그래핀/흑연 나노플레이트, 나노스케일 치수 및 40 개 이하의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크, 나노스케일 치수 및 25 내지 30 개의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크, 나노스케일 치수 및 25 내지 35 개의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크, 나노스케일 치수 및 20 내지 35 개의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크, 또는 나노스케일 치수 및 20 내지 40 개의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크로 이루어지며,

상기 그래핀/흑연 분산액은 적어도 하나의 밸브젯 인쇄 헤드(valvejet print head)를 사용하여 상기 섬유층에 도포되는,

복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 밸브젯 인쇄 헤드는 50 ㎛ 내지 600 ㎛의, 또는 50 ㎛, 100 ㎛, 150 ㎛, 200 ㎛, 300 ㎛, 400 ㎛, 또는 600 ㎛의 노즐 직경을 갖는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 그래핀/흑연 분산액은, 상기 밸브젯 인쇄 헤드의 각각을 통한 도포 전에, 689.5 kPa 이하, 2757.9 kPa 이하, 또는 4826.3 kPa 이하의 압력으로 가압되거나 또는 저장되는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 밸브젯 인쇄 헤드의 하나 이상은 가열 수단을 갖는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 그래핀/흑연 분산액은 도포 전에 저장소에 저장되고, 상기 저장소에는 가열 수단이 제공되는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 밸브젯 인쇄 헤드의 각각은 상기 섬유층에 대해 상대적으로 이동하여 상기 그래핀/흑연 분산액을 상기 하나 이상의 국소 영역들에 도포하거나, 또는 상기 섬유층이 상기 밸브젯 인쇄 헤드의 각각에 대해 상대적으로 이동하여 상기 그래핀/흑연 분산액을 상기 하나 이상의 국소 영역들에 도포하는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 밸브젯 인쇄 헤드의 각각 및 상기 섬유층 둘 다 서로에 대해 상대적으로 이동하여 상기 그래핀/흑연 분산액을 상기 하나 이상의 국소 영역들에 도포하는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 밸브젯 인쇄 헤드의 각각 및 상기 섬유층의 이동 방향들이 서로에 대해 90° 인, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 그래핀/흑연 재료는 상기 섬유층의 표면 위의 적어도 하나의 미리 결정된 영역에 선택적으로(selectively) 위치되는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 영역들은 서로로부터 이격되고 분리된, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 영역들 중 적어도 하나는 0.01 mm^2 내지 1.5 mm^2, 0.01 mm^2 내지 1.0 mm^2, 0.5 mm^2 내지 1.5 mm^2, 0.5 mm^2 초과, 또는 1 mm^2 초과의 상기 섬유층 상의 표면을 덮는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 그래핀/흑연 재료는 상기 섬유층의 표면 위의 영역들에, 또는 이 영역들의 배열 또는 패턴 내에, 위치되는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 배열 또는 패턴은 규칙적인 배열, 불규칙적인 배열, 또는 일부분에서는 규칙적이고 또한 다른 부분에서는 불규칙적인 배열인, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 그래핀/흑연 재료는 복수개의 그래핀/흑연 층들 포함하는 소판(platelets)을 포함하고, 0.8 내지 12 나노미터, 1.3 내지 9.4 나노미터, 또는 2.5 내지 6 나노미터의 평균 두께를 갖는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 그래핀/흑연 재료는 25 개 이하의 그래핀 층들, 35 개 이하의 그래핀 층들, 5 내지 25 개의 그래핀 층들, 5 내지 35 개의 그래핀 층들, 5 내지 15 개의 그래핀 층들, 또는 25 내지 35 개의 그래핀 층들을 갖는 소판들을 포함하는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 상기 그래핀/흑연 재료는 캐리어 매질을 포함하고, 상기 캐리어 매질은 수지, 탈이온수, 또는 용매를 포함하는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 상기 수지는 열경화성 수지, 열가소성 수지 또는 생물기반 수지를 포함하는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 상기 열경화성 수지는 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 비닐 에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 실리콘 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 비스말레이미드 수지, 시아네이트 에스테르 수지, 또는 벤즈옥사진 수지를 포함하는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 19

제 17 항에 있어서, 상기 열가소성 수지는 폴리에틸렌(PE) 수지, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 수지, 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 수지, 폴리카보네이트(PC) 수지, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS) 수지, 폴리아미드 수지, 폴리프로필렌(PP) 수지, 폴리에테르에테르케톤(PEEK) 수지, 폴리에테르케톤(PEK) 수지, 폴리아미드

이미드(PAI) 수지, 폴리아릴술폰(PAS) 수지, 폴리에테르이미드(PEI) 수지, 폴리에테르술폰(PES) 수지, 또는 폴리페닐렌 술피드(PPS) 수지를 포함하는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 20

제 17 항에 있어서, 상기 생물기반 수지는 전분으로 이루어진 생물기반 수지, 전분 카프로락톤 블렌드로 이루어진 생물기반 수지, 폴리에스테르로 이루어진 생물기반 수지, 폴리알킬렌 숙시네이트로 이루어진 생물기반 수지, 폴리에스테르아미드로 이루어진 생물기반 수지, 폴리하이드록시 알카노에이트로 이루어진 생물기반 수지, 폴리비닐 부티랄로 이루어진 생물기반 수지, 폴리비닐 발레에이트로 이루어진 생물기반 수지, 폴리하이드록시산으로 이루어진 생물기반 수지, 폴리락트산으로 이루어진 생물기반 수지, 폴리글리콜산으로 이루어진 생물기반 수지, 셀룰로오스 아세테이트로 이루어진 생물기반 수지, 푸르푸랄 알코올로 이루어진 생물기반 수지, 푸란 수지로 이루어진 생물기반 수지, 오일 변성 폴리에스테르로 이루어진 생물기반 수지, 식물성 오일 변성체로 이루어진 생물기반 수지, 또는 캐슈넛 오일 변성체로 이루어진 생물기반 수지를 포함하는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 21

제 17 항에 있어서, 상기 용매는 헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 디에틸에테르, 1,4-디옥산, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, t-부틸 아세테이트, 에틸 에톡시 프로피오네이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 메틸 아세테이트, 디메틸카보네이트, 테트라하이드로푸란, 디클로로메탄, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 프로필 케톤, 메틸 이소아밀 케톤, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드, 디메틸술폭사이드, n-부탄올, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 글리콜류, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 또는 파라클로로벤조트리플루오라이드를 포함하는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 22

제 1 항에 있어서, 상기 그래핀/흑연 분산액은 0.001 wt% 내지 10 wt%, 0.001 wt% 내지 1 wt%, 0.01 wt% 내지 0.5 wt%, 또는 0.01 wt% 내지 5 wt% 범위의 그래핀/흑연 함량을 갖는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 23

제 1 항에 있어서, 상기 섬유층에 도포된 그래핀/흑연 분산액은 1 mg/m^2 내지 35,000 mg/m^2, 1 mg/m^2 내지 2,000 mg/m^2, 10 mg/m^2 내지 100 mg/m^2, 1,000 mg/m^2 내지 20,000 mg/m^2, 1,000 mg/m^2 내지 10,000 mg/m^2, 또는 10 mg/m^2 내지 20 mg/m^2 범위의 면적 밀도를 갖는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

청구항 24

제 1 항에 있어서, 상기 그래핀/흑연 분산액은, 10 라디안/초(radians/sec)로 23℃에서 측정되었을 때, 1 내지 75 센티포이즈, 1 내지 10,000 센티포이즈, 1 내지 7,500 센티포이즈, 10 내지 50 센티포이즈, 80 내지 10,000 센티포이즈, 80 내지 7,500 센티포이즈, 350 내지 10,000 센티포이즈, 350 내지 7,500 센티포이즈, 20 센티포이즈, 또는 300 센티포이즈의 점도를 갖는, 복합 성형 재료의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 복합 성형 재료, 특히 그래핀 및/또는 흑연을 포함하는 섬유 강화 복합 성형 재료의 제조에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 섬유 강화 복합재료(FRC)는 상대적으로 가벼운 중량과 높은 평면 내 비강도(in-plane specific strength) 및 강성(stiffness) 성질으로 인해, 많은 제조 분야, 특히 고강도/경량 구조체의 제조에 널리 사용된다.

[0003] FRC는 전형적으로 매트릭스 수지 내에 통합된 복수의 섬유 강화 층들로 이루어진 적층 구조체를 갖는다. 이것은 평면내 강도 및 강성이 발견되는 섬유 강화 층들의 면 내에 있다. 그러나, FRC의 유리한 평면내 특성과 비교하여, FRC의 평면외(두께 통과 방향) 특성은 약점을 나타내며, 가장자리로부터의 또는 외부 하중 또는 손상 및 후

속 전파로 인한 박리에 대한 취약성을 나타내고, 사용 가능성(serviceability), 및 전체적인 온전성을 위태롭게 하여, 치명적인 파괴를 초래할 수 있다.

[0004] 스티칭, Z-피닝(Z-pinning), 3D 직조 및 강화 열가소성 인터리브(interleave)의 삽입을 포함하여, FRC에서의 이러한 박리에 대한 내성을 향상시키기 위한 다양한 접근이 이루어졌다. 그러나, 이들 모두는 평면내 기계적 특성에 악영향을 미칠 수 있다.

[0005] 따라서, 평면내 강도 또는 중량 증가에 대한 상당한 결과적 손상없이 개선된 피로 성능을 달성하기 위해, 파괴 인성 및 층간 강도를 강화시키는 것은 여전히 과제로 남아있다.

발명의 내용

[0006] 본 발명의 일 측면에 따르면, 섬유층, 및 섬유층의 표면 위의 하나 이상의 국소 영역들에서 섬유층에 적용된 그래핀/흑연 분산액을 포함하는 복합 성형 재료의 제조 방법이 제공되며, 여기서, 그래핀/흑연 재료는 그래핀 나노플레이트, 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 환원된 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 이중층 그래핀 나노플레이트, 이중층 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 이중층 환원된 그래핀 옥사이드 나노플레이트(bilayer reduced graphene oxide nanoplates), 소수층(few-layer) 그래핀 나노플레이트, 소수층 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 소수층 환원된 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 6 내지 14 개의 탄소 원자 층들을 갖는 그래핀/흑연 나노플레이트, 나노스케일 치수 및 40 개 이하의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크, 나노스케일 치수 및 25 내지 30 개의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크, 나노스케일 치수 및 25 내지 35 개의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크, 나노스케일 치수 및 20 내지 35 개의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크, 또는 나노스케일 치수 및 20 내지 40 개의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크로 이루어지며, 분산액은 적어도 하나의 밸브젯 인쇄 헤드를 사용하여 섬유층에 도포된다.

[0007] 그래핀 나노플레이트, 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 환원된 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 이중층 그래핀 나노플레이트, 이중층 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 이중층 환원된 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 소수층 그래핀 나노플레이트, 소수층 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 소수층 환원된 그래핀 옥사이드 나노플레이트, 6 내지 14 개의 탄소 원자 층들을 갖는 그래핀/흑연 나노플레이트, 나노스케일 치수 및 40 개 이하의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크, 나노스케일 치수 및 25 내지 30 개의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크, 나노스케일 치수 및 20 내지 35 개의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크, 나노스케일 치수 및 25 내지 35 개의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크, 나노스케일 치수 및 20 내지 40개의 탄소 원자 층들을 갖는 흑연 플레이크는, 이하 총칭하여 "그래핀/흑연 소판(platelet)"이라 지칭한다. 그래핀, 그래핀 옥사이드, 및/또는 환원된 그래핀 옥사이드 나노플레이트는 전형적으로 1 내지 10 개의 탄소 원자 층들의 두께, 전형적으로 0.3 nm 내지 3 nm의 두께, 및 약 100 nm 내지 100 ㎛ 범위의 측면 치수(lateral dimensions)를 갖는다.

[0008] 밸브젯 인쇄는 알려진 드롭 온 디맨드 인쇄(drop on demand printing) 방식이다. 밸브젯 인쇄 헤드는 인쇄 헤드로의 또는 인쇄 헤드 내에서 인쇄에 사용되는 잉크 또는 분산액(이하 "분산액(dispersion)"이라 함)의 흐름을 제어하기 위해 적어도 하나의 니들 밸브를 포함한다. 니들 밸브는 압전 구동기(piezoelectric actuator) 또는 솔레노이드(solenoid)에 의해 개폐되도록 작동된다. 밸브젯 인쇄 헤드를 사용하여 인쇄될 분산액 또는 잉크는 양압(대기압을 초과하는 압력)하에 저장소내에 저장된다. 분산액은 분산액이 저장되는 압력의 결과로서 노즐을 통해 인쇄 헤드로부터 토출된다. 대안적으로, 분산액은 대기압에서 저장되고 노즐을 통해 인쇄 헤드로부터 토출되기 전에 가압될 수 있다.

[0009] 밸브젯 인쇄 헤드는 하나 또는 복수의 노즐을 포함할 수 있다. 복수의 밸브젯 인쇄 헤드가 함께 사용될 수 있다.

[0010] 분산액을 도포하기 위해 하나 이상의 밸브젯 인쇄 헤드를 사용하는 이점은 밸브젯 인쇄 헤드 중의 노즐 크기가 열 잉크젯 또는 압전 잉크젯에서 발견되는 것보다 상당히 클 수 있다는 것이다. 그 결과, 그래핀/흑연 소판과 같은 입자상 물질을 포함하는 분산액의 경우, 열 잉크젯 또는 압전 잉크젯 인쇄 헤드에 사용될 수 있는 것보다 더 큰 크기의 입자상 물질이 노즐 막힘없이 사용될 수 있음이 밝혀졌다. 더 큰 그래핀/흑연 소판의 사용은 완성된 복합 성형 재료에서 개선된 결과를 제공할 수 있다.

[0011] 대안적으로 또는 추가적으로, 열 잉크젯 또는 압전 잉크젯 인쇄 헤드를 사용하여 도포될 수 있는 분산액의 경우, 밸브젯 인쇄 헤드는 열 잉크젯 또는 압전 잉크젯 인쇄 헤드보다 막힐 가능성이 적다. 이는 밸브젯 인쇄 헤드가 열 잉크젯 또는 압전 잉크젯 인쇄 헤드보다 유지 보수 및 뚫기(unclogging)가 덜 필요하다고 예상되는

장점이 있다. 이는 잉크 사용의 효율성, 작동 효율성, 및 이익의 관점에 있어서 상당한 이점을 갖는다.

[0012] 본 발명의 일부 구현예에서, 하나 이상의 밸브젯 인쇄 헤드는 50 ㎛ 내지 600 ㎛, 50 ㎛, 100 ㎛, 150 ㎛, 200 ㎛, 300 ㎛, 400 ㎛ 또는 600 ㎛의 노즐 직경을 갖는다.

[0013] 본 발명의 일부 구현예에서, 그래핀/흑연 소판은 100 ㎛ 이하의 평균 소판 크기(평면 치수), 5 ㎛ 내지 25 ㎛의 d90 크기, 1 ㎛ 내지 60 ㎛의 d90 크기, 5 ㎛ 내지 12 ㎛의 d50 크기, 또는 1 ㎛내지 30 ㎛의 d50 크기를 가질 수 있다. Mastersizer 3000을 사용하여 입자 크기를 측정한다.

[0014] 분산액의 도포를 위해 밸브젯 인쇄 헤드를 사용하는 또 다른 이점은, 분산액이 밸브젯 인쇄 헤드의 노즐을 빠져나가게 하는 압력/힘이 열 잉크젯 또는 압전 인쇄 헤드보다 밸브젯 인쇄 헤드에 대해 더 크다는 것이다. 이는 열 잉크젯 또는 압전 잉크젯 인쇄 헤드보다 밸브젯 인쇄 헤드를 사용하여 더 높은 점도의 분산액이 도포될 수 있다는 결과를 갖는다.

[0015] 본 발명의 일부 구현예에서, 분산액은 10 라디안/초(radians/sec)로 23 ℃에서 측정시, 1 내지 75 센티포이즈, 1 내지 10000 센티포이즈, 1 내지 7500 센티포이즈, 10 내지 50 센티포이즈, 80 내지 10000 센티포이즈, 80 내지 7500 센티포이즈, 350 내지 10000 센티포이즈, 350 내지 7500 센티포이즈 범위, 대략 20 센티포이즈, 또는 대략 300 센티포이즈의 점도를 가질 수 있다.

[0016] 본 발명의 일부 구현예에서, 상기 또는 각각의 밸브젯 인쇄 헤드에는 인쇄 헤드를 가열하기 위한 수단이 제공될 수 있다. 인쇄 헤드는 인쇄 헤드를 사용하여 도포되는 분산액을 손상시키지 않는 온도로 가열될 수 있다. 본 발명의 일부 구현예에서, 상기 또는 각각의 인쇄 헤드는 120 ℃ 이하의 온도로 가열될 수 있다. 인쇄 헤드를 가열하는 능력은 분산액이 비교적 높은 점도이고 가열시 점도가 감소하는 경우에 특히 유리하다. 예를 들어, 30000 센티포이즈의 점도를 갖는 분산액은 80 ℃로 가열되어 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 충분히 낮은 점도의 분산액을 제공할 수 있다. 분산액이 저장되는 저장소도 또한, 가열될 수 있다. 저장소의 가열은 밸브젯 인쇄 헤드와 동일한 온도 또는 다른 온도일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일부 구현예에서, 분산액은 약 689.5 kPa(100 psi) 이하, 약 2757.9 kPa(400 psi) 이하, 또는 4826.3 kPa(700 psi) 이하의 압력에서 저장되거나 가압된다.

[0018] 본 발명에 따른 하나 이상의 밸브젯 인쇄 헤드의 사용의 또다른 이점은, 인쇄 헤드가 그래핀/흑연 분산액이 도포될 섬유층의 표면과 접촉할 필요가 없다는 것이다. 이는 그래핀/흑연 분산액이 거친 표면 또는 고르지 않은 표면에 도포될 수 있다는 이점을 갖는다.

[0019] 그래핀/흑연 분산액은 섬유층에 적용될 수 있는 액체인 것으로 이해될 것이다. 일단 도포되면, 분산액은 고체 또는 적어도 더 높은 점도의 액체가 되어 섬유층의 표면 상에 그래핀/흑연 재료를 형성할 수 있다. 분산액이 그래핀/흑연 재료가 되는 공정은 분산액의 성질에 의존하고, 용매의 증발, 화학 반응, 또는 열-화학 반응을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0020] 그래핀/흑연 재료는 섬유층의 표면 위의 적어도 하나 및 바람직하게는 복수의 미리 결정된 영역에 선택적으로(selectively) 위치될 수 있다.

[0021] 이 영역들은 이격되어 분리될 수 있다.

[0022] 상기 또는 각각의 영역은 0.01 mm^2 내지 1.5 mm^2, 0.01 mm^2 내지 1.0 mm^2, 0.5 mm^2 내지 1.5 mm^2, 및 0.5 mm^2 초과, 또는 1 mm^2 초과의 섬유층 상의 표면적을 덮을 수 있다.

[0023] 상기, 각각의 또는 적어도 하나의 영역(들)에서의 그래핀/흑연 재료는 영역(들) 내에서 단일 몸체(single body)의 재료를 포함할 수 있거나 또는 복수의 분리된 몸체들(discrete bodies)을 포함할 수 있다.

[0024] 그래핀/흑연 재료는 섬유층의 표면 상에 하나 이상의 섬(islands)을 형성할 수 있으며, 상기 또는 각각의 섬은 바람직하게는 그래핀/흑연 재료가 결핍된 하나 이상의 섬유 재료 영역으로 둘러싸여 있다. 그것은 그래핀/흑연 재료가 없는 곳이다.

[0025] 각각의 몸체는 그러한 섬 중 하나일 수 있다.

[0026] 그래핀/흑연 재료는 섬유층의 표면 위의 영역들에, 또는 이 영역들의 배열 또는 패턴 내에 위치될 수 있다.

[0027] 배열 또는 패턴은 규칙적일 수 있으며, 밴드, 스트라이프, 원, 점, 사각형, 블록, 열, 행, 또는 다면체 모양(예

를 들어 육각형, 오각형) 또는 다른 모자이크 모양(tessellating shape)의 공칭 정점을 따라 정렬된 배열과 같은 규칙적인 배열일 수 있다.

[0028] 대안적으로, 배열은 불규칙할 수 있으며, 또는 일부분에서는 규칙적이고 다른 부분에서는 불규칙적일 수 있다.

[0029] 영역들에서의 또는 적어도 하나의 영역(들)에서의 그래핀/흑연 재료의 몸체는 섬유층의 표면 위의 그래핀/흑연 재료의 배열 또는 패턴을 포함할 수 있다.

[0030] 배열 또는 패턴은 규칙적일 수 있으며, 밴드, 스트라이프, 원, 점, 사각형, 블록, 열, 행 또는 다면체 모양(예를 들어 육각형, 오각형) 또는 다른 모자이크 모양의 공칭 정점을 따라 정렬된 배열과 같은 규칙적인 배열일 수 있다.

[0031] 대안적으로, 배열은 불규칙할 수 있으며, 또는 일부분에서는 규칙적이고 다른 부분에서는 불규칙적일 수 있다.

[0032] 그래핀/흑연 재료는 그래핀/흑연 재료의 성질이 복합 성형 재료로부터 성형된 복합재료 부품에 유리할 하나 이상의 영역에 위치될 수 있다.

[0033] 그래핀/흑연 재료는 캐리어 매질에 분산된 그래핀/흑연 소판을 포함하는 분산액일 수 있다.

[0034] 그래핀/흑연 소판은 복수 층의 그래핀/흑연을 포함하는 소판을 포함할 수 있고, 0.8 내지 12 나노미터의 평균 두께를 가질 수 있으며, 1.3 내지 9.4 나노미터사이일 수 있으며, 2.5 내지 6 나노미터일 수 있다.

[0035] 그래핀/흑연 소판은 25개 이하 또는 35개 이하의 그래핀 층을 포함할 수 있고, 5 내지 25개 또는 5 내지 35개의 그래핀 층일 수 있으며, 5 내지 15개 또는 25 내지 35개의 그래핀 층일 수 있다.

[0036] 그래핀/흑연 소판은 통상적인 판상(소판)의 평면 형태를 갖는 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 흑연, 흑연 옥사이드, 또는 환원된 흑연 옥사이드 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0037] 그래핀/흑연 소판은 40 wt% 내지 99 wt%의 탄소 함량을 가질 수 있고, 그래핀 또는 흑연의 소판에 대해 97 wt% 내지 99 wt%일 수 있고, 환원된 그래핀 옥사이드 또는 환원된 흑연 옥사이드의 소판에 대해 80 wt% 내지 99 wt%일 수 있으며, 그래핀 옥사이드 또는 흑연 옥사이드의 소판에 대해 40 wt% 내지 60 wt%일 수 있다.

[0038] 그래핀/흑연 소판은 40 wt% 내지 98 wt%의 sp2 함량을 가질 수 있고, 그래핀 또는 흑연의 소판에 대해 95 wt% 내지 98 wt%일 수 있으며, 환원된 그래핀 옥사이드 또는 환원된 흑연 옥사이드의 소판에 대해 60 wt% 내지 95 wt%일 수 있고 그래핀 옥사이드 또는 흑연 옥사이드에 대해 40 wt% 내지 60 wt%일 수 있다.

[0039] 그래핀/흑연 소판은 1 wt% 내지 50 wt%의 산소를 포함할 수 있고, 그래핀 또는 흑연의 소판에 대해 1 wt% 내지 3 wt%의 산소일 수 있으며, 환원된 그래핀 옥사이드 또는 환원된 흑연 옥사이드의 소판에 대해 5 wt% 내지 10 wt%일 수 있고, 그래핀 옥사이드 또는 흑연 옥사이드의 소판에 대해 20 wt% 내지 50 wt%일 수 있다.

[0040] 그래핀/흑연 소판은 흑연 탄소에 매립된 그래핀, 그래핀 옥사이드 및/또는 환원된 그래핀 옥사이드의 복수의 층을 포함할 수 있다.

[0041] 캐리어 매질은, 에폭시, 폴리에스테르(불포화), 페놀, 비닐 에스테르, 폴리우레탄, 실리콘, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 비스말레이미드, 시아네이트 에스테르, 벤즈옥사진 중 하나 이상을 포함할 수 있는 열경화성 수지와 같은, 수지를 포함할 수 있다.

[0042] 대안적으로 또는 추가적으로, 캐리어 매질은, 폴리에틸렌(PE), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리카보네이트(PC), 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS), 폴리아미드(PA 또는 나일론) 및 폴리프로필렌(PP) 중 하나 이상을 포함할 수 있는 열가소성 수지를 포함할 수 있다. 고성능 열가소성 수지는 다음 중 하나 이상을 포함할 수 있다: 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르케톤(PEK), 폴리아미드-이미드(PAI), 폴리아릴술폰(PAS), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리에테르술폰(PES), 폴리페닐렌 술피드(PPS).

[0043] 대안적으로 또는 추가적으로, 캐리어 매질은, 전분, 전분 카프로락톤 블렌드, 폴리에스테르(예를 들어, 폴리알킬렌 숙시네이트, 폴리에스테르아미드), 폴리하이드록시 알카노에이트(예를 들어, 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 발레에이트), 폴리하이드록시산(예를 들어, 폴리락트산, 폴리글리콜산), 셀룰로오스 아세테이트, 푸르푸랄 알코올/푸란 수지, 오일 변성 폴리에스테르(예를 들어, 식물성 오일 변성체, 캐슈넛 오일 변성체) 중 하나 이상을 포함할 수 있는 생물기반 수지를 포함할 수 있다.

[0044] 대안적으로 또는 추가적으로, 캐리어 매질은 탈이온수 및/또는 용매를 포함할 수 있으며, 용매는 헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 디에틸에테르, 1,4-디옥산, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, t-부틸 아세테이트, 에틸 에

톡시 프로피오네이트, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 메틸 아세테이트, 디메틸카보네이트, 테트라하이드로푸란, 디클로로메탄, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 프로필 케톤, 메틸 이소아밀 케톤, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드, 디메틸술폭사이드, n-부탄올, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 글리콜류(예를 들어, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜), 파라클로로벤조트리플루오라이드 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0045] 대안적으로 또는 추가적으로, 캐리어 매질은 낮은 녹는점 결정질 재료 또는 낮은 녹는점 반결정질 재료, 예를 들어, 열가소성의 높은 분자량 선형 포화 코-폴리에스테르일 수 있다. 이러한 코-폴리에스테르는 VITEL(상표)이라는 이름으로 미국 Bostik, Inc.로부터 상업적으로 입수가능하다. 캐리어 매질이 그러한 재료이거나 그러한 재료를 포함하는 경우, 이러한 캐리어 매질를 포함하는 분산액을 도포하는 상기 또는 각각의 밸브젯 인쇄 헤드는 가열 수단을 사용하여 가열될 수 있다. 가열은 캐리어 매질의 녹는점 부근에서 또는 더 높은 온도의 미리 정해진 온도로 수행될 수 있다. 분산액이 저장되는 저장소도 또한 가열될 수 있다. 저장소의 가열은 밸브젯 인쇄 헤드와 동일한 온도로 또는 다른 온도로 수행될 수 있다.

[0046] 캐리어 매질은 섬유층에서의 수지와 동일하거나 그렇지 않으면 이와 상용성일 수 있다.

[0047] 분산액은, 0.001 wt% 내지 10 wt%, 0.001 wt% 내지 1 wt%, 0.01 wt% 내지 0.5 wt%, 0.01 wt% 내지 5 wt% 범위의 그래핀/흑연 재료 함량을 가질 수 있다.

[0048] 섬유층에 적용되는 그래핀/흑연 재료의 면적 밀도는 1 mg/m^2 내지 35000 mg/m^2, 1 mg/m^2 내지 2000 mg/m^2, 10 mg/m^2 내지 100 mg/m^2, 1000 mg/m^2 내지 20000 mg/m^2, 1000 mg/m^2 내지 10000 mg/m^2, 또는 10 mg/m^2 내지 20 mg/m^2의 범위일 수 있다.

[0049] 그래핀/흑연 재료는 액적으로 도포될 수 있고, 액적들 사이의 간격은 0.01 mm 내지 0.5 mm, 또는 0.3 mm 내지 2 mm일 수 있다.

[0050] 그래핀/흑연 재료의 액적들은 본 발명의 일부 구현예들에서 모두 동일한 크기일 수 있다. 다른 구현예에서, 액적들은 다른 크기일 수 있다. 다양한 크기는 그레이스케일 인쇄 헤드 기술로부터 공지된 기술에 의해 달성될 수 있다.

[0051] 섬유층을 포함하는 복합 성형 재료의 제조에 밸브젯 인쇄 헤드를 사용하면 그래핀/흑연 재료가 섬유층의 표면을 가로질러 하나 이상의 선택된 영역들에서 그래핀/흑연 재료의 정확한 위치를 가능하게 하는 임의의 방식으로 도포될 수 있는 결과를 갖게 되며, 상기 영역(들)은 복합 성형 재료로부터 성형된 복합재료 부품 내의 응력을 받는 또는 잠재적으로 응력을 받는 위치에 존재하도록, 또는 그러한 상태에 놓일 것으로 예상되는 위치에 존재하도록, 미리 선택될 수 있다.

[0052] 그래핀/흑연 재료의 도포는 인쇄 헤드의 단일 패스 또는 다중 패스에 의해 수행될 수 있다.

[0053] 본 발명의 일부 구현예에서, 상기 또는 각각의 밸브젯 인쇄 헤드는 그래핀/흑연 분산액이 도포될 섬유층에 대해 상기 또는 각각의 인쇄 헤드가 이동하는 메커니즘의 일부일 수 있다. 본 발명의 일부 구현예에서, 상기 또는 각각의 밸브젯 인쇄 헤드는 상기 또는 각각의 인쇄 헤드가 고정된 위치에 유지되고 그 위에 그래핀/흑연 분산액이 도포될 섬유층이 상기 또는 각각의 인쇄 헤드에 대해 이동하는 메카니즘의 일부일 수 있다. 본 발명의 일부 구현예에서, 상기 또는 각각의 밸브젯 인쇄 헤드는 상기 또는 각각의 인쇄 헤드 및 그 위에 그래핀/흑연 분산액이 도포될 섬유층이 서로에 대해 이동할 수 있는 메커니즘의 일부이다.

[0054] 섬유층은 경화성 매트릭스 수지로 부분적으로 또는 완전히 함침된 섬유 재료를 포함할 수 있고, 프리프레그(prepreg), 부분적으로 경화된 프리프레그, 미경화 섬유 프리폼(preform), 부분적으로 경화된 섬유 프리폼 중 하나 이상의 형태일 수 있다.

[0055] 섬유층은 하나 이상의 겹(ply)의 섬유 재료를 포함할 수 있다.

[0056] 대안적으로 또는 추가적으로, 섬유층은, 적어도 부분적으로, 건조 섬유 재료를 포함할 수 있다.

[0057] 섬유 재료는 섬유 강화 복합재료를 위한 하나 이상의 형태의 섬유 강화 재료를 포함할 수 있으며, 직조 매트, 부직포 매트, 연속 패브릭(continuous fabric), 단방향 패브릭, 브레이딩된 패브릭, 편직물, 제직물, 불연속 매트, 짧게잘린 섬유(chopped fibres), 3D 직조 재료, 단섬유 토우(single fibre tow), 단방향 프리프레그, 슬릿 테이프 프리프레그(slit tape prepreg), 토우 프리프레그(tow prepreg) 중 하나 이상을 포함한다.

[0058] 섬유 재료는 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 플라스틱 섬유, 나일론 섬유, 테릴렌(terylene) 섬유, 대마 섬유, 목재 섬유 및/또는 다른 유기 섬유 또는 무기 섬유 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0059] 섬유층의 경화성 매트릭스 수지는, 에폭시, 폴리에스테르(불포화), 페놀, 비닐 에스테르, 폴리우레탄, 실리콘, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 비스말레이미드, 시아네이트 에스테르, 벤조옥사진 중 하나 이상을 포함할 수 있는 열경화성 수지와 같은, 수지를 포함할 수 있다.

[0060] 대안적으로 또는 추가적으로, 섬유층의 경화성 매트릭스 수지는, 폴리에틸렌(PE), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리카보네이트(PC), 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS), 폴리아미드(PA 또는 나일론) 및 폴리프로필렌(PP) 중 하나 이상을 포함할 수 있는 열가소성 수지를 포함한다. 고성능 열가소성 수지는 다음 중 하나 이상을 포함할 수 있다: 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르케톤(PEK), 폴리아미드-이미드(PAI), 폴리아릴술폰(PAS), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리에테르술폰(PES), 폴리페닐렌 술피드(PPS).

[0061] 대안적으로 또는 추가적으로, 섬유층의 경화성 매트릭스 수지는, 전분, 전분 카프로락톤 블렌드, 폴리에스테르(예를 들어, 폴리알킬렌 숙시네이트, 폴리에스테르아미드), 폴리하이드록시 알카노에이트(예를 들어, 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 발레에이트), 폴리하이드록시산(예를 들어, 폴리락트산, 폴리글리콜산), 셀룰로오스 아세테이트, 푸르푸랄 알코올/푸란 수지, 오일 변성 폴리에스테르(예를 들어, 식물성 오일 변성체, 캐슈넛 오일 변성체) 중 하나 이상을 포함할 수 있는 생물기반 수지를 포함할 수 있다.

[0062] 캐리어는 경화성 매트릭스 수지와 실질적으로 동일하거나 또는 그렇지 않으면 경화성 매트릭스 수지와 상용성일 수 있다.

[0063] 섬유층은 적층 구조체를 포함할 수 있으며, 이는 복수의 겹들의 섬유 재료를 포함할 수 있으며, 여기서 겹들 사이에 있는 섬유 재료 및/또는 경화성 매트릭스 수지는 동일하거나 상이할 수 있다.

[0064] 복합 성형 재료는 복합 성형 재료에서 그리하지 않으면 외부에 노출될 임의의 그래핀/흑연 재료를 덮을 수 있는 하나 이상의 외층을 포함할 수 있다.

[0065] 외층(들)은 섬유층을 포함할 수 있다.

[0066] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 앞에서 언급된 단락 중 어느 하나에 기술된 바와 같이 제조된 복합 성형 재료의 복수의 층을 포함하는 성형 적층체의 제조 방법이 제공된다.

[0067] 제조에 사용된 복합 성형 재료는 일부 층들에서 및 바람직하게는 모든 층들에서 동일할 수 있다.

[0068] 대안적으로, 제조에 사용된 복합 성형 재료는 층들 간에 상이할 수 있고, 각각의 층은 성형 적층체 내의 다른 모든 층들과 상이할 수 있다.

[0069] 복합 성형 재료의 층들은 하나가 다른 것의 위에 적층될 수 있다.

[0070] 적어도 하나의 층 또는 일부 층들 상의 그래핀/흑연 재료가 평면외 방향으로 몰딩 재료 내의 적어도 하나의 다른 층 상의 그래핀/흑연 재료와 정렬되거나 실질적으로 정렬되도록, 상기 층들이 적층될 수 있다. 평면외 방향은 고려되는 그래핀/흑연 재료의 위치에서 층 또는 층들의 평면에 대략 수직인 방향이다.

[0071] 인접한 층들 또는 적어도 2개의 인접한 층들 상의 그래핀/흑연 재료의 일부 또는 전부가 면외 방향으로 중첩되거나 실질적으로 중첩되도록, 상기 층들이 적층될 수 있다.

[0072] 대안적으로, 인접한 층들 상의 그래핀/흑연 재료가 잘못 정렬되거나 실질적으로 잘못 정렬되지 않도록 또는 인접한 층들 상의 그래핀/흑연 재료 중 적어도 일부가 이들 층 사이에서 잘못 정렬되거나 실질적으로 잘못 정렬되지 않도록, 층들이 적층될 수 있다.

[0073] 성형 적층체는 성형 적층체에서 그리하지 않으면 외부에 노출될 임의의 그래핀/흑연 재료를 덮을 수 있는 하나 이상의 외부 적층체 층들을 포함할 수 있다.

[0074] 외부 적층체 층(들)은 성형 적층체에 있는 복합 성형 재료의 섬유층과 동일하거나 실질적으로 동일할 수 있다.

[0075] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 적어도 2개의 섬유층들 사이에 있는 하나 이상의 국소화된 영역들에서 경화된 매트릭스 수지 및 그래핀/흑연 재료 내에 보유된 복수의 섬유층들을 포함하는 섬유 강화 복합재료 부품의 제조 방법이 제공되며, 그에 따라, 상기 영역(들)에 층간 파괴 인성을 제공한다.

[0076] 본 발명에 사용하기 위한 분산액은 그래핀/흑연 소판(예를 들어, 영국의 Applied Graphene Materials UK Limited로부터 상업적으로 입수가능하고 6 내지 14 개의 원자 층 두께의 그래핀 소판을 포함하는) 및 Araldite® LY 556 에폭시 수지(미국의 Huntsman Advanced Materials Americas LLC에서 상업적으로 입수가능한)의 혼합물로 시작하여 제형화될 수 있다. 그 혼합물에 크실렌이 첨가된다. 혼합물을 크실렌과 결합하고 혼합물을 탈기시킨다. 생성된 혼합물은 본 발명에서 그래핀/흑연 분산액으로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0077] 본 발명의 바람직한 구현예는 이제 첨부 도면을 참조하여 단지 예로서 설명될 것이다.

도 1은 섬유층 및 그래핀/흑연 분산액을 포함하는 복합 성형 재료의 제조 방법의 개략적인 예이다.

도 2는 본 발명의 다른 구현예에 따른 복합재료의 도식적인 투시도이다.

도 3은 본 발명의 방법의 구현예를 사용하여 제조된 복합재료의 도식적인 투시도이다.

도 4는 본 발명의 방법의 다른 구현예를 사용하여 제조된 복합재료의 도식적인 투시도이다.

도 5는 본 발명의 다른 구현예에 따른 복합재료의 도식적인 투시도이다.

도 6은 본 발명의 다른 구현예에 따른 복합재료의 도식적인 투시도이다.

도 7은 본 발명의 다른 구현예에 따른 복합재료의 도식적인 투시도이다.

도 8은 본 발명의 다른 구현예에 따른 복합재료의 도식적인 투시도이다.

도 9는 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 복합 성형 재료의 도식적인 단면도이다.

도 10a는 본 발명에 따른 성형 적층체의 도식적인 투시도이다.

도 10b는 도 9a의 IXb 선을 따른 도식적인 단면도이다.

도 11a는 본 발명의 다른 구현예에 따른 성형 적층체의 도식적인 투시도이다.

도 10b는 도 10a의 Xb 선을 따른 성형 적층체의 도식적인 단면도이다.

도 12는 본 발명의 다른 구현예에 따른 다른 성형 적층체의 도식적인 단면도이다.

도 13은 본 발명에 따른 섬유 강화 복합재료 부품의 도식적인 단면도이다.

도 14는 패스너(fastener)(F)에 의해 고정된, 본 발명에 따른 2개의 섬유 강화 복합재료 부품들의 도식적인 단면도이다.

도 15는 성형되고 있는 도 10a의 성형 적층체의 도식적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0078] 본 발명은, 섬유층; 및 섬유층의 표면 상의 하나 이상의 국소 영역들에서 섬유층에 도포된 그래핀/흑연 재료;를 포함하는 복합 성형 재료를 제공하며, 여기에서 분산액은 하나 이상의 밸브젯 인쇄 헤드를 사용하여 도포된다.

[0079] 도 1은, 섬유층(1102); 및 섬유층(1102)의 표면(1108) 위의 하나 이상의 국소 영역들(1106)에서 섬유층에 도포된 그래핀/흑연 분산액(1104);을 포함하는 복합 성형 재료(1101)의 제조 방법을 실행하기 위한 개략적인 장치를 도시한다.

[0080] 그래핀/흑연 분산액(1104)은 약 689 kPa(100 psi)의 압력에서 밀봉된 저장소(1110)에 저장된다. 저장소(1110)는 밸브젯 인쇄 헤드(1112)에 연결되고 유체 연통된다. 밸브젯 인쇄 헤드(1112)는 압전 구동기 또는 솔레노이드(미도시) 및 노즐(1122)에 의해 개폐되도록 작동되는 니들 밸브(1114)를 포함한다. 니들 밸브(1114)의 개방은 그래핀/흑연 분산액(1104)이 저장소(1110) 내의 압력에 의해 구동되는 밸브를 통해 흐르도록 한다. 니들 밸브(1114)의 후속 폐쇄는 니들 밸브(1114)를 통한 그래핀/흑연 분산액(1104)의 흐름을 정지시키고, 밸브를 통과한 그래핀/흑연 분산액(1104)이 액적(1116)을 형성하게 한다. 액적(1116)의 관성은 액적이 노즐(1122)을 통해 밸브젯 인쇄 헤드(1112)를 빠져 나가 섬유층(1102)의 표면(1108)에 충돌하게 한다. 이어서 액적(1116)은 그래핀/흑연 분산액(1104)의 국소 영역(1106)의 전체 또는 일부를 형성할 것이다.

[0081] 밸브젯 인쇄 헤드(1112)에는 필요에 따라 밸브젯 인쇄 헤드(1112)를 가열할 수 있는 가열 수단(1118)이 제공된다. 저장소(1110)에는 마찬가지로 필요한 경우 저장소(1110) 및 그 안의 그래핀/흑연 분산액(1104)을 가열할 수 있는 가열 수단(미도시)이 제공된다. 히터는 제어 수단(미도시)에 의해 함께 또는 독립적으로 제어될 수 있다.

[0082] 저장소(1110)는 가이드 레일(1120) 상에 장착된다. 가이드 레일(1120) 상의 저장소(1110)의 장착은 저장소(1110)가 가이드 레일(1120)을 따라 이동할 수 있도록 한다. 장착부(미도시)는 그 이동에 동력을 공급하는 수단(미도시)을 포함할 수 있다.

[0083] 섬유층(1102)의 표면 상의 원하는 미리 결정된 위치에 그래핀/흑연 분산액(1104)의 국부 영역(1106)을 생성시키도록 니들 밸브(1114)의 작동 및 가이드 레일(1120)을 따른 저장소(1110)의 이동을 제어하는 제어 수단(미도시)이 제공된다.

[0084] 다른 구현예에서, 저장소(1110)는 밸브젯 인쇄 헤드(1112)로부터 분리될 수 있지만 적합한 도관을 통해 인쇄 헤드와 유체 연통할 수 있다.

[0085] 다른 구현예에서, 저장소(1110)는 2개 이상의 밸브젯 인쇄 헤드(1112)와 유체 연통할 수 있다. 이들은 저장소(1110)에 연결되거나 저장소로부터 분리될 수 있다.

[0086] 일부 구현예에서, 상기 또는 각각의 밸브젯 인쇄 헤드(1112)는 고정된 위치에 유지되고, 섬유층(1102)은 상기 또는 각각의 밸브젯 인쇄 헤드(1112)에 대해 이동된다.

[0087] 일부 구현예에서, 상기 및 각각의 밸브젯 인쇄 헤드(1112) 및 섬유층(1102) 둘 다는 서로에 대해 상대적으로 및 절대적으로(정지 지점을 기준으로 하며, 정지 지점은 본 발명의 일부를 형성하지 않음) 이동할 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 또는 각각의 밸브젯 인쇄 헤드(1112) 및 섬유층(1102)의 이동 방향은 대략 90° 로 상이하다. 제어 수단은 섬유층(1102)의 이동을 추가적으로 제어할 수 있다.

[0088] 본 발명의 일부 구현예에서, 상기 또는 각각의 밸브젯 인쇄 헤드는 제조되고 있는 복합 성형 재료에 적합한 대안적인 지지 수단 상에 장착될 수 있다. 하나의 대안적인 지지 수단은 하나 이상의 밸브젯 인쇄 헤드를 각각 지지하는 하나 이상의 로봇 팔로 이루어진다. 다른 대안적인 지지 수단이 사용될 수 있으며 본 발명의 범위 내에 속할 것이다.

[0089] 상기 또는 적어도 하나의 밸브젯 인쇄 헤드는 고정된 지향 방향으로 장착될 수 있다. 대안적으로, 상기 또는 적어도 하나의 밸브젯 인쇄 헤드는 상기 또는 적어도 하나의 밸브젯 인쇄 헤드의 지향 방향이 변경되도록 하거나 초래하는 수단을 통해 장착될 수 있다.

[0090] 도 2는 섬유층(12); 및 섬유층의 표면(16) 위의 4개의 국부 영역 R1, R2, R3, R4에서 섬유층(12)에 도포된 그래핀/흑연 재료(14);를 갖는 본 발명에 따라 제조된 복합 성형 재료(10)의 일 구현예를 보여준다. .

[0091] 그래핀/흑연 재료(14)는 섬유층(12)의 표면(16) 상의 각각의 미리 결정된 영역들(R1, R2, R3, R4)에 선택적으로(selectively) 도포되었다.

[0092] 도 2에 도시된 특정 구현예에서, 4개의 미리 결정된 영역들(R1, R2, R3, R4) 각각은 통상적으로 섬유층(12)의 표면(16)의 각각의 코너에 위치된다. 영역들(R1, R2, R3, R4)는 서로 이격되어 그래핀/흑연 재료(14)의 분리된 몸체들을 제공한다. 도 2에 도시된 구현예에서, 그래핀/흑연 재료(14)의 단일 몸체가 각각의 영역(R1, R2, R3, R4)에 제공된다.

[0093] 주어진 영역에서 섬유층에 도포되는 그래핀/흑연 재료의 양은 수많은 요인에 따라 결정되는데, 이러한 요인에는, 그래핀/흑연 재료 자체의 성질, 섬유층의 성질, 복합 성형 재료를 사용하여 제조되는 임의의 성형 적층체의 성질, 및 복합 성형 재료를 사용하여 형성되는 복합재료 부품에 대해 요구되거나 추구되는 목적하는 특성 및 특징(특히, 층간 인성 및 강도 특성)이 포함된다.

[0094] 예를 들어, 각 영역(R1, R2, R3, R4)에서의 그래핀/흑연 재료(14)는, 특정 구현예들에서는 0.01 내지 1.5 mm^2의, 다른 구현예들에서는 0.5 mm^2 내지 1.5 mm^2의, 다른 구현예들에서는 0.01 mm^2 내지 1.0 mm^2의, 0.5 mm^2 초과의, 또는 1 mm^2 초과의 섬유층 상의 표면을 덮을 수 있다. 적절한/필요한 경우 덮이는 면적은 1 mm^2보다 훨씬 더 클 수 있다.

[0095] 도 2의 구현예에서 그래핀/흑연 재료(14)의 각각의 몸체는 섬유층(12)의 표면 상에 그래핀/흑연 재료의 섬을 형성하고, 각 섬은 그래핀/흑연이 결핍된 섬유 재료에 의해 둘러싸인다.

[0096] 도 2의 구현예에서, 그래핀/흑연 재료(14)는 영역들의 규칙적인 배열 또는 패턴 내에 위치하며, 이때, R1, R2, R3, 및 R4는 사변형의 공칭 정점들을 따라 정렬되어 있다.

[0097] 도 3은 본 발명에 따라 제조된 복합 성형 재료의 다른 구현예를 도시하며, 여기서, 도 2의 구현예의 특징과 동일하거나 동등한 특징은 동일한 지시 번호를 갖되 그 앞에 '1'이 붙는다. 동일하거나 동등한 특징을 갖는 본 명세서에 설명된 다른 구현예와 관련하여, 이들은, 동일한 번호이지만 각각의 접두 번호(prefix number)가 붙어 있는 번호에 의해 참조된다.

[0098] 도 3의 구현예에서, 그래핀/흑연 재료(114)는 2개의 국소 영역들(R1, R2) 내에 도포되어 있고, 국소 영역들(R1, R2)은 통상적으로 두 개의 밴드 또는 스트라이프의 간단한 패턴의 형태이며, 이들 두 개의 밴드 또는 스트라이프는 표면(116)을 가로질러 연장하고, 서로에 대해 그리고 복합 성형 재료(210)의 섬유층(112)의 측면들에 대해 대체로 평행하다.

[0099] 그래핀/흑연 재료는 임의의 개수의 영역들 또는 임의의 구성(configuration)의 영역들 내에 도포될 수 있고, 그러한 영역들은 섬유층의 표면 위에 규칙적인 배열 또는 패턴(예를 들어, 밴드, 스트립, 원, 반점, 정사각형, 블록, 열, 또는 행의 규칙적인 배열 또는 패턴, 및/또는 다면체 모양(예를 들어, 육각형, 오각형) 또는 다른 모자이크 모양들의 공칭 정점들을 따라 정렬된 임의의 배열 또는 패턴)을 형성할 수 있다.

[0100] 특정 구현예에서, 그래핀/흑연 재료는, 그들 사이에 불규칙적인 패턴 또는 배열을 한정하는 국소화되고 미리 선택되었으며 미리 결정된 영역들에 제공된다.

[0101] 도 4는, 그래핀/흑연 재료(214)가 복합 성형 재료(310)의 섬유층(212)의 표면(216) 상에, 영역들(R1, R2, R3, R4, R5)의 불규칙적인 패턴 또는 배열로서, 제공되는 하나의 그러한 예시적인 구현예를 도시한다.

[0102] 추가의 구현예에서, 그래핀/흑연 재료는, 일부분에서는 규칙적이고 또한 다른 부분에서는 불규칙적인 배열 또는 패턴으로 섬유층의 표면에 도포된다.

[0103] 이러한 구현예들의 예시적인 예가 도 5에 나타나 있으며, 여기서, 영역들(R1, R2, R3, R4)은 배열 또는 패턴의 규칙적인 부분을 제공하고, 영역들(R5, R6, R7)은 불규칙적인 부분을 나타낸다.

[0104] 본 발명의 범위 내에서, 그래핀/흑연 재료는 섬유층의 표면 상의 임의의 구성의 국소화된 영역들에서 도포될 수 있으며, 본 발명의 이점은 그래핀/흑연 재료의 유리한 특징 및 특성을 제공하도록 재료가 제작되는 것을 가능하게 한다는 점, 그리고, 특히, 재료 내의 그래핀/흑연이 선택적이고(selective) 미리 결정된 방식으로 실현되는 것을 가능하게 한다는 점이며, 이는 나아가, 앞으로 논의되는 바와 같이, 수많은 관련된 이점들이 실현되는 것을 가능하게 한다.

[0105] 빈번히 발생하는 사례들에 있어서, 적층된 섬유 강화 복합재료를 사용하여 제조된 복합재료 부품 내에, 전형적인 층간 약점들(interlaminar weaknesses)이 문제가 되는(또는 부품 내의 다른 곳에서 보다 문제가 될 가능성이 더 높은) 특정 영역들 또는 구역들이 존재하고, 본 발명은 이러한 복합재료 부품을 제조하는데 사용될 수 있는 복합 성형 재료 내의 미리 결정된 국소 영역들에서의 그래핀/흑연 재료의 선택적(selective) 도포를 제공하며, 그 결과, 그래핀/흑연 재료가 그러한 영역들 또는 구역들 내에 존재하도록 복합재료 부품을 제작하는 것을 가능하게 하며, 그에 따라, 그래핀/흑연 재료가 제공하는 개선된 층간 파괴 인성 및 강도 특성들을 복합재료에 부여하되, 정확하게 필요한 곳에만 부여하고 필요하지 않은 다른 곳에는 부여하지 않는다.

[0106] 이러한 방식으로 복합재료를 정확하게 제작(engineer)하는 이러한 능력은 수 많은 이점들을 갖는다.

[0107] 우선, 이는 실제로 필요한 곳에만 그래핀/흑연 소판을 정확하게 배치하는 것을 가능하게 하며, 이는 비용 효율성 및 기타 제조 효율성을 갖는다.

[0108] 이는 또한 불필요한 무게가 추가되는 것을 방지하는 것을 돕고, 제형화된 수지, 필름, 프리프레그 테이프(prepreg tapes), 등과 같은 중간체의 제조 중에 높은 비표면적의 나노재료를 혼입할 때 발견되는 점도/입자 응집과 같은 가공 문제 및 비용을 방지하거나 줄이는 것을 돕는다. 이는 또한, 낮은 통합 압력(consolidating pressures) 및/또는 더 빠른 사이클 시간 하에서 섬유를 함침하기 위해 낮은 점도 및 비용 효율적 수지를 사용하는 것을 촉진하거나 가능하게 하며, 그에 따라, 폐기물 또는 스크랩의 수준을 감소시킨다. 이는 또한 다른 기계적 또는 물리적 특성에 대한 부정적인 영향을 줄이는 것을 도울 수 있고, 공정 또는 설계 점검(overhaul) 없이 기존 재료 및/또는 구조 설계를 업그레이드하는 것을 가능하게 할 수 있다.

[0109] 층간 경계 내로의 그래핀/흑연 재료의 정밀한 배치는 균열 가교(crack bridging) 및 편향(deflection) 메커니즘

을 통해 파괴 인성을 향상시킬 것이다. 이것은 균열 성장의 감소; 및 피로시(under fatigue) 복합재료 설계의 개선;을 가져올 것으로 예상된다. 층간 경계에서의 개선된 파괴 인성은 복합재료의 성능을 향상시키고, 복합재료 설계 방법론의 변경을 가능하게 한다. 이러한 그래핀/흑연 소판 개질 재료의 사용은, 복합재료 구조체가 오늘날과 동일한 안전 설계 고려 사항을 더 작은 개수의 복합재료 층으로 충족시키도록 개발되는 것을 가능하게 할 것이며, 그 결과, 사용된 재료 및 복합재료 부품의 중량에 상당한 이점을 가져올 것이다.

[0110] 특정 구현예들에서, 그래핀/흑연 재료의 몸체들은 영역 내에 제공되고, 이 몸체들은, 구역 내에서, 섬유층의 표면 상의 그래핀/흑연 재료의 배열 또는 패턴을 포함한다.

[0111] 도 6은, 그래핀/흑연 재료(414)의 3개의 개별 몸체들(B1, B2, B3)가 각각의 영역(R1, R2, R3, R4)에 제공되는, 본 발명에 따라 제조된 복합 성형 재료(410)의 그러한 일 구현예를 도시한다.

[0112] 영역들(R1, R2, R3, R4)은 서로 규칙적인 패턴으로 존재하고, 각 영역 내의 몸체들(B1, B2, B3)은 이와 유사하게 서로 규칙적인 패턴으로 존재한다. 도 6의 이러한 특정 구현예에서, 몸체들(B1, B2, B3) 각각은, 각각의 영역(R1, R2, R3, R4) 내에서 서로 평행하게 연장하는 스트립이다.

[0113] 다른 구현예들에서, 영역 내의 또는 하나 이상의 영역들 내의 그래핀/흑연 재료의 몸체들의 패턴 또는 배열은 다른 방식으로 규칙적이다(예를 들어, 밴드, 원, 반점, 정사각형, 블록, 열, 또는 행의 규칙적인 배열 또는 패턴, 및/또는 다면체 모양(예를 들어, 육각형, 오각형) 또는 다른 모자이크 모양들의 공칭 정점들을 따라 정렬된 임의의 배열 또는 패턴).

[0114] 다른 구현예에서, 영역 내의 몸체들은, 도 7에 구현된 복합 성형 재료(510)내의 몸체들(B1, B2, B3)에 의해 도시된 바와 같이, 불규칙한 배열 또는 패턴으로 적용된다.

[0115] 다른 구현예에서, 하나 이상의 영역들은 규칙적이고, 다른 영역 내의 또는 적어도 하나의 다른 영역들 내의 몸체들은 불규칙적이다.

[0116] 이러한 구현예에 따른 본 발명에 따라 제조된 성형 재료(610)의 예시적인 예가 도 8에 도시되어 있는데, 여기서, 영역 R1 내의 그래핀/흑연 재료(614)의 몸체들(B1, B2, B3)은 불규칙적인 패턴 또는 배열로 존재하며, 영역 R2 내의 그래핀/흑연 재료(614)의 몸체들(B1, B2, B3)는, 표면(612) 상의 3개의 서로 평행한 스트립들 또는 라인들의 규칙적인 배열로 존재한다.

[0117] 그래핀/흑연 재료는 캐리어 매질에 분산된 그래핀/흑연 소판들의 분산액을 포함한다.

[0118] 그래핀/흑연 소판은 복수 개의 그래핀(단일층) 층들을 포함하는 판상 입자 또는 소판을 포함하며, 이때, 각각의 소판은, 특정 구현예들에서는 0.8 내지 12 나노미터의, 다른 구현예에서는 1.3 내지 9.4 나노미터의, 또 다른 구현예에서는 2.5 내지 6.0 나노미터의, 대략적인 두께(소판의 평면을 가로질러 대체로 수직인 소판의 두께를 통해 측정됨)를 갖는다.

[0119] 본 발명에서 특히 유용성을 갖는 것으로 밝혀진 그래핀/흑연 소판은 25 개 이하의, 또는 35 개 이하의 그래핀/흑연 층들을 포함한다. 특정 구현예들에서, 그래핀/흑연 소판은 5 내지 25 개 또는 5 내지 35 개의 그래핀/흑연 층들을 가지며, 다른 구현예들에서는 5 내지 15 개 또는 25 내지 35 개의 그래핀/흑연 층들을 갖는다.

[0120] 특정 구현예들에서, 그래핀/흑연 소판은 40 wt% 내지 99 wt%의 탄소 함량을 갖지만, 화학적 함량은 소판의 조성에 따라 달라질 수 있다.

[0121] sp2 함량이 60% 내지 98%인 그래핀/흑연 소판이 본 발명에서 특히 유용성을 갖는 것으로 밝혀졌지만, sp2 함량 역시 소판의 조성에 따라 달라질 수 있다.

[0122] 전형적으로, 그래핀/흑연 소판의 산소 함량은 1% 내지 50%이지만, 소판의 조성에 따라 달라질 수 있다.

[0123] 표 1은, 그래핀, 환원된 그래핀 옥사이드, 및 그래핀 옥사이드의 소판들의 전형적인 백분율 탄소 함량, sp2 함량, 및 산소 백분율을 중량 백분율로 보여준다.

표 1

[0124]

	그래핀	환원된 그래핀 옥사이드	그래핀 옥사이드
% 탄소	97-99	80-99	40-60
sp^2 함량	98-95	60-95	40-60
% 산소	1-3	5-10	20-50

[0125] 본 발명에 따라 제조된 복합 성형 재료의 특정 구현예에서, 그래핀/흑연 소판은 100 ㎛ 이하, 30 ㎛ 내지 60 ㎛의 d90 크기 및 5 ㎛ 내지 12 ㎛의 d50 크기 또는 60 ㎛ 내지 100 ㎛의 d90 크기 및 10 ㎛ 내지 30 ㎛의 d50 크기의 평균 소판 크기(소판의 일반 평면을 가로질러 가장 긴 치수로 측정했을 때)를 갖는다. Mastersizer 3000을 사용하여 입자 크기를 측정한다.

[0126] 그래핀 소판은 그래핀, 그래핀 옥사이드, 및 환원된 그래핀 옥사이드(이것은 전형적으로 흑연 탄소 내에 매립됨) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0127] 특정 구현예들에서, 캐리어 매질은 에폭시, 폴리에스테르(불포화), 페놀, 비닐 에스테르, 폴리우레탄, 실리콘, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 비스말레이미드, 시아네이트 에스테르, 및 벤조옥사진 중 하나 이상을 포함하는 열경화성 수지를 포함한다.

[0128] 다른 구현예들에서, 캐리어 매질은 열가소성 수지를 포함하고, 이는, 특정 구현예들에서는, 다음 중 하나 이상으로부터 선택된다: 폴리에틸렌(PE), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리카보네이트(PC), 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS), 폴리아미드(PA 또는 나일론), 및 폴리프로필렌(PP). 고성능 열가소성 수지는, 특정 구현예들에서는, 다음 중 하나 이상으로부터 선택된다: 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르케톤(PEK), 폴리아미드이미드(PAI), 폴리아릴술폰(PAS), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리에테르술폰(PES), 폴리페닐렌술피드(PPS).

[0129] 특정 구현예들에서, 캐리어 매질은 다음 중 하나 이상을 포함할 수 있는 생물기반 수지를 포함한다: 전분, 전분 카프로락톤 블렌드, 폴리에스테르(예를 들어, 폴리알킬렌 숙시네이트), 폴리에스테르아미드, 폴리하이드록시 알카노에이트(예를 들어, 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 발레에이트), 폴리하이드록시산(예를 들어, 폴리락트산, 폴리글리콜산), 셀룰로오스 아세테이트, 푸르푸랄알코올/푸란 수지, 오일 변성 폴리에스테르(예를 들어, 식물성 오일 변성체, 캐슈넛 오일 변성체).

[0130] 캐리어 매질은 탈이온수, 및/또는, 예를 들어 다음 중 하나 이상과 같은, 용매를 포함할 수 있다: 헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 디에틸에테르, 1,4-디옥산, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, t-부틸 아세테이트, 에틸 에톡시 프로피오네이트, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 메틸 아세테이트, 디메틸카보네이트, 테트라하이드로푸란, 디클로로메탄, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 프로필 케톤, 메틸 이소아밀 케톤, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드, 디메틸술폭사이드, n-부탄올, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 글리콜류(예를 들어, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜), 파라클로로벤조트리플루오라이드.

[0131] 특정 구현예들에서, 캐리어 매질은 열경화성 수지, 열가소성 수지, 생물기반 수지, 용매, 및 물 중 하나 이상을 포함한다.

[0132] 특정 구현예에서, 캐리어 매질은 낮은 녹는점 결정질 재료 또는 낮은 녹는점 반결정질 재료, 예를 들어 열가소성의 높은 분자량 선형 포화 코-폴리에스테르일 수 있다. 이러한 코-폴리에스테르는 VITEL(상표)이라는 이름으로 미국의 Bostik, Inc.로부터 상업적으로 입수 가능하다. 캐리어 매질이 그러한 재료이거나 그러한 재료를 포함하는 경우, 이러한 캐리어 매질를 포함하는 분산액을 도포하는 상기 또는 각각의 밸브젯 인쇄 헤드는 가열 수단을 사용하여 가열될 수 있다. 가열은 캐리어 매질의 녹는점 부근의 또는 더 높은 온도의 미리 정해진 온도로 수행될 수 있다. 분산액이 저장되는 저장소도 또한, 가열될 수 있다. 저장소의 가열은 밸브젯 인쇄 헤드와 동일한 온도로 또는 다른 온도로 수행될 수 있다.

[0133] 바람직한 구현예들에서, 캐리어 매질은 섬유층의 수지와 상용성이고, 특정 구현예들에서 캐리어 매질은 섬유층의 수지와 동일하다.

[0134] 특정 구현예에서, 분산액은 0.001 wt% 내지 10 wt%, 0.001 wt% 내지 1 wt%, 0.01 wt% 내지 0.5 wt%, 또는 0.01 wt% 내지 5 wt% 범위의 그래핀/흑연 소판 함량을 가질 수 있다.

[0135] 특정 구현예들에서, 섬유층에 도포된 그래핀/흑연 재료의 면적 밀도는 1 mg/m^2 내지 35,000 mg/m^2, 1 mg/m^2 내지 2,000 mg/m^2, 10 mg/m^2 내지 100 mg/m^2, 1,000 mg/m^2 내지 20,000 mg/m^2, 1,000 mg/m^2 내지 10,000 mg/m^2, 또는 10 mg/m^2 내지 20 mg/m^2의 범위이다.

[0136] 특정 구현예에서, 특히 도포시에 분산액은 1 내지 75 센티포이즈, 1 내지 10000 센티포이즈, 1 내지 7500 센티

포이즈, 10 내지 50 센티포이즈, 80 내지 10000 센티포이즈, 80 내지 7500 센티포이즈, 350 내지 10000 센티포이즈, 350 내지 7500 센티포이즈 범위의, 약 20 센티포이즈, 또는 약 300 센티포이즈의 점도를 갖는다. 이러한 구현예들에서, 분산액은 전형적으로, 크실렌과 같은 용매 또는 본 명세서에 기술된 임의의 다른 용매 캐리어와 함께, 대략 20 wt%의 수지를 포함한다.

[0137] 다른 구현예들에서, 분산액의 점도는 0.9 내지 50 센티포이즈 범위이며, 이러한 구현예들에서 분산액은 전형적으로 수지를 함유하지 않거나 또는 수지를 실질적으로 함유하지 않으며, 이때, 그래핀/흑연 소판들은, 용매(예를 들어, 크실렌) 또는 본 명세서에 기술된 바와 같은 임의의 다른 것과 같은, 비수지성 캐리어 매질 중에 분산된다.

[0138] 본 발명과 관련하여 논의되는 점도는 10 라디안/초(radians/sec)로 23℃에서 Malvern Kinexus 레오미터에서 측정된 것이다.

[0139] 그래핀/흑연 재료는 단일 단계 인쇄, 또는 다단계 인쇄 공정에서 도포될 수 있다.

[0140] 그래핀/흑연 재료를, 액적들 사이의 간격이 0.01 ㎜ 내지 0.5 ㎜인 액적들의 형태로 도포하는 것이 본 발명에서 특히 유용하다는 것이 밝혀졌다. 미리 결정된 패턴 또는 배열의 영역들 내에서 또는 앞에서 기술된 바와 같은 영역들 내에서, 미리 결정된 국소 영역(들)에 그래핀/흑연 재료를 그러한 방식으로 인쇄하는 것은, 복합재료에서 그래핀/흑연 재료의 정밀하고 정확한 침착 및 제공을 가능하게하며, 그에 따라, 복합 성형 재료의 정밀한 제작(engineering), 및 그러한 복합 성형 재료로부터 제조된 성형 적층체 및 복합재료 부품의 추후의 제작(engineering)을 가능하게 하는데, 이때, 이러한 제작들로 인해, 복합 성형 재료로부터 성형된 복합재료 부품 내부에서, 박리(delamination)가 예상되거나 박리가 일어날 가능성이 높은 것으로 고려되는 곳; 응력이 발생하는 것으로 알려져 있거나, 응력이 발생하는 것으로 예상되거나, 또는 응력이 발생할 가능성이 높은 것으로 고려되는 곳; 또는 이와 달리 유리하다고 판단되는 곳;에 그래핀/흑연 재료가 국소화되며, 그에 따라, 그래핀/흑연 재료의 존재의 결과로서 실현될 이점(이는 개선된 강도 및 층간 인성을 포함함)이 정확하게 국소화되어 제공된다.

[0141] 특정 구현예들에서, 복합 성형 재료의 섬유층은, 경화성 매트릭스 수지로 부분적으로 또는 완전히 함침된 섬유 재료를 포함한다.

[0142] 특정 구현예들에서, 섬유층은 미경화 프리프레그, 부분 경화 프리프레그, 미경화 섬유 프리폼(preform), 또는 부분 경화 섬유 프리폼을 포함한다.

[0143] 특정 구현예들에서, 섬유층은 하나의 겹의 섬유 재료를 포함하고, 다른 구현예에서는 복수의 겹의 섬유 재료를 포함한다.

[0144] 특정 구현예들에서, 섬유층은 건조 섬유 재료(임의의 결부된 수지없이)를 포함하고, 다른 구현예에서는 건조 섬유 재료의 하나 이상의 겹, 및 수지로 미리 함침된 섬유 재료의 하나 이상의 겹을 포함한다.

[0145] 본 발명의 복합 성형 재료의 섬유 재료는, 섬유 강화 복합재료에 전형적으로 사용되는 섬유 강화의 공지된 형식(format)을 가질 수 있으며, 예를 들어, 직조 매트, 부직포 매트, 연속 패브릭, 단방향 패브릭, 브레이딩된 패브릭, 편직물, 제직물, 불연속 매트, 짧게 잘린 섬유, 단섬유 토우, 함침된 슬릿 테이프, 3D 직조 재료, 단방향 프리프레그, 슬릿 테이프 프리프레그, 및 토우 프리프레그 중 하나 이상을 포함한다.

[0146] 섬유 재료는 임의의 적합한 유기 및/또는 무기 섬유를 포함할 수 있고, 특정 구현예들에서는 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 플라스틱 섬유, 나일론 섬유, 테릴렌 섬유, 대마 섬유, 및 목재 섬유 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0147] 특정 구현예들에서, 섬유층의 경화성 매트릭스 수지는 열경화성 수지를 포함하고, 이는 에폭시 수지, 폴리에스테르(불포화), 페놀 수지, 비닐 에스테르 수지, 폴리우레탄, 실리콘 수지, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 비스말레이미드 수지, 시아네이트 에스테르 수지, 벤조옥사진 수지 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다.

[0148] 다른 구현예들에서, 섬유층의 경화성 매트릭스 수지는 열가소성 수지를 포함하고, 이는 다음 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다: 폴리에틸렌(PE), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리카보네이트(PC), 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS), 폴리아미드(PA 또는 나일론), 및 폴리프로필렌(PP). 고성능 열가소성 수지는 다음 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다: 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르케톤(PEK), 폴리아미드이미드(PAI), 폴리아릴술폰(PAS), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리에테르술폰(PES), 및 폴리

페닐렌 술피드(PPS).

[0149] 섬유층의 경화성 매트릭스 수지는 다음 중 하나 이상과 같은 생물기반 수지를 포함할 수 있다: 전분, 전분 카프로락톤 블렌드, 폴리에스테르(예를 들어, 폴리알킬렌 숙시네이트), 폴리에스테르아미드, 폴리하이드록시 알카노에이트(예를 들어, 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 발레에이트), 폴리하이드록시산(예를 들어, 폴리락트산, 폴리글리콜산), 셀룰로오스 아세테이트, 푸르푸랄알코올/푸란 수지, 오일 변성 폴리에스테르(예를 들어, 식물성 오일 변성체, 캐슈넛 오일 변성체).

[0150] 특정 구현예들에서, 경화성 매트릭스 수지는 그래핀 재료의 캐리어 매질과 동일하거나, 실질적으로 동일하거나, 또는 다르게는 상용성일 수 있다.

[0151] 특정 구현예들에서, 섬유층은 적층 구조체를 포함하고, 이는 섬유 재료의 복수의 겹을 포함한다.

[0152] 특정 구현예들에서, 섬유 재료는 적층체들 사이에서 동일하고, 다른 구현예에서는 섬유 재료는 적층체들 사이에서 상이할 수 있다.

[0153] 도 9는, 미경화 수지 재료로 함침된 섬유 재료의 3개의 겹들(P1, P2, P3)로 이루어진 적층 구조체를 갖는 복합 성형 재료(710)의 예시적인 일 구현예의 도식적인 단면도이며, 여기서, 미경화 수지 재료는 상기 3개의 겹들을 함께 고정시킨다. 그래핀/흑연 재료(714)는, 섬유층(712)의 표면(716) 상에서, 2개의 국소 영역들(R1, R2)에 나타나 있다. 복합 성형 재료(710)는 본 발명에 따라 제조되었다.

[0154] 특정 구현예들에서, 표면(716)에 도포된 그래핀/흑연 재료(714)를 덮고 전형적으로는 보호하기 위해, 외층(미도시)이 표면(716) 위에 제공된다. 외층은 전형적으로는 경화 전에 제거되지만, 특정 구현예들에서는, 그것이 경화 공정 동안 유지되고, 경화된 복합재료 부품의 부분이 될 수 있다.

[0155] 본 발명은 또한, 본 발명에 따라 제조되고 앞에서 언급된 바와 같은 복수의 층상 복합 성형 재료들을 포함하는 성형 적층체를 제공한다.

[0156] 도 10a 및 10b는 복합 성형 재료(810A, 810B, 810C)의 3개의 적층된 층들을 포함하는 성형 적층체(18)의 일 구현예를 도시한다.

[0157] 복합 성형 재료들(810A, 810B, 810C)은 서로 동일하며, 그 층들은 다른 것 위에 하나씩 직접적으로 적층되며, 그에 따라, 각각의 층들에서 그래핀/흑연 재료(814A, 814B, 814C)의 몸체들이, 층들의 평면을 대체로 통과하는 (거기에 수직인) 방향으로, 다른 것 위에 하나씩 정렬된다.

[0158] 대안적인 구현예에서, 복합 성형 재료는 층들 사이에서 상이하고, 특정 구현예들에서는 각각의 층은 성형 적층체 내의 모든 다른 층들과 상이하다.

[0159] 이러한 구현예들에서, 그래핀/흑연 재료의 위치는 여전히 각각의 층들 상의 동일한 영역에 있을 수 있으며, 그에 따라, 적층되었을 때, 그래핀/흑연 재료는, 각각의 복합 성형 재료 내의 특히 섬유층들 사이의 차이에도 불구하고, 통상적으로 도 10a 및 10b에 도시된 바와 같이 정렬될 수 있다.

[0160] 또 다른 구현예에서, 동일하거나 상이한 층들은, 적어도 일부의 층들 상의 그래핀/흑연 재료의 몸체들이 정렬되지 않도록, 적층될 수 있다.

[0161] 도 11a 및 11b는 복합재료(910A, 910B, 910C)의 3개의 층들을 포함하는 성형 적층체(118)를 도시하는데, 여기서, 복합 성형 재료들(910A 및 910C)은 동일하고, 그래핀/흑연 재료(914A, 914C)의 몸체들은 층들의 평면에 대체로 수직인(이를 통과하는) 방향으로 대체로 정렬되며, 중간층(910B)은, 복합 성형 재료들(910A, 910C) 상의 것들과 다른(differing) 또는 어긋난(offset), 그래핀/흑연 재료(910B)의 패턴 또는 배열을 갖는다.

[0162] 이러한 구현예들은 그래핀/흑연 재료의 다양한 위치들을 제공하고, 따라서, 적층체의 두께를 통하여, 인성향상(toughening) 및 강화(strengthening)의 위치들을 제공한다.

[0163] 특정 구현예들에서, 그렇지 않으면 층들의 스택의 외부 표면 상에 노출될 수 있는 그래핀/흑연 재료를 덮기 위해 외부 적층체 층이 제공된다.

[0164] 도 12는 이러한 외부 적층체 층(20)을 갖는 도 11a 및 11b의 복합 성형 재료를 보여준다.

[0165] 특정 구현예들에서, 외부 적층체 층(20)은 성형 적층체의 복합 성형 재료들 중 하나 또는 모두의 섬유층과 동일하다.

[0166] 다른 구현예에서, 외부 적층체 층은 보호 또는 이형 시트 또는 필름과 같은 다른 재료로 이루어진다.

[0167] 당해 기술 분야의 통상의 기술자에게 명백한 바와 같이, 복합 성형 재료 및 성형 적층체의 구성, 형태 및 조성은, 그래핀/흑연 재료의 선택적인(selective) 국소적 도포에서 본 발명에 의해 제공되는 정밀도 및 유연성을 사용하여, 제작(engineered)될 수 있으며, 그 결과, 정밀하고, 미리 결정되고, 국소적인 강화 및 인성향상(특히 층간 강화 및 인성향상(interlaminar strength and toughening))을 갖도록 광범위한 재료가 제작(engineered)되는 것을 가능하게 한다.

[0168] 본 명세서에 기술된 바와 같이, 본 발명의 복합 성형 재료의 섬유 재료는 많은 공지된 형태 및 거의 무제한의 형상 및 크기를 가질 수 있으나, 다만, 주된 제한점은, 상기 재료들이 취급 가능하고 가공가능한 크기를 가지며, 그래핀/흑연 재료가 그 표면 위의 하나 이상의 국소 영역들에서 섬유층에 도포될 수 있는 그러한 표면을 제공해야 한다는 점이다. 따라서, 예를 들어, 상기 재료들은 시트 또는 플라이(a sheet or ply), 3D 프리폼, 테이프, 또는 토우(tow)의 형태일 수 있다.

[0169] 본 발명은 또한, 경화된 매트릭스 수지 내에 보유된 복수의 섬유층들, 및 적어도 두 개의 섬유층들 사이의 하나 이상의 국소 영역들에 위치하는 그래핀/흑연 재료를 포함하는(그 결과, 상기 영역(들)의 층간 파괴 인성을 제공하는) 섬유 강화 복합재료 부품을 제공한다.

[0170] 도 13은, 매트릭스 수지 내에 통합된 4개의 섬유층들(1012A, 1012b, 1012C, 1012D)을 포함하는 섬유 강화 복합재료 부품(22)의 일 구현예를 도시하는데, 이때, 그래핀/흑연 재료(1014A, 1014B, 1014C)는 상기 부품 내의 대체로 중심 영역에 위치하는 4개의 섬유층들(1012A, 1012b, 1012C, 1012D)들 각각의 사이에 배치된다.

[0171] 그래핀/흑연 재료(1014A, 1014B, 1014C)의 존재는 그것이 배치된 곳에 층간 파괴 인성을 제공하며, 도 13에 도시된 구현예에서, 부품(22)의 두께를 통과하는 방향으로 그래핀/흑연 재료(1014A, 1014B, 1014C)의 정렬은, 부품(22)의 두께를 통해 연장하는 향상된 인성을 갖는 중심 영역을 제공한다.

[0172] 이러한 두께 통과 방향 층간 인성은 부품(22)에 정밀하고 국소화된 유리한 물리적 특성을 제공한다.

[0173] 이는 수많은 장점 및 용도를 가질 수 있으며, 그 중 하나는, 섬유 강화 복합재료 부품(22)의 중심 영역(도시된 바와 같음)을 중심으로 통과하는 기계적 고정(fixings) 또는 체결(fastenings)을 위한 증가된 강도 및 인성을 제공하는 것이다.

[0174] 도 14는 2개의 섬유 강화 복합재료 부품들(22)의 도시된 중심 영역을 통과하여 이들을 함께 고정시키는, 리벳, 볼트 또는 이들과 유사한 것과 같은, 기계적 체결 수단(mechanical fastening)(F)의 개략도이다.

[0175] 체결 수단이 부품(22)을 통과하는 위치에 그래핀/흑연 재료가 존재하지 않으면, 체결 수단(F)이 부품을 통해 구동될 때, 또는 보어(bore)가 체결 수단(F)를 수용하도록 천공될 때, 종래의 섬유 강화 복합재료에서는, 층간 손상 및 피로의 상당한 위험이 존재한다.

[0176] 본 발명에 따른 그래핀/흑연 재료의 제공은 개선된 층간 파괴 인성, 및 이러한 층간 박리 및 균열 전파에 대한 저항성을 제공하며, 그에 따라, 개선되고 여전히 국소화된 인성 및 박리 저항성을 갖는 부품을 제공한다.

[0177] 인식될 수 있는 바와 같이, 예를 들어, 일련의 체결 수단들이 복합재료 부품들을 함께 체결시키도록 요구되거나 또는 이와 달리 복합재료 부품을 통과하도록 요구되는 경우, 본 발명에 따르면, 복합 성형 재료, 성형 적층체, 및 섬유 강화 복합재료 부품은, 체결 수단이 사용되는 위치에서의 그래핀/흑연 재료의 선택적이고(selective), 미리 결정되고, 정확하게 국소화된 제공을 통해, 제작(engineered)될 수 있으며, 특이적인(specific), 정확한, 비용효과인, 그리고 다른 유리한 방식으로, 증가된 층간 인성 및 강도를 제공한다.

[0178] 본 발명은 또한, 섬유 강화 복합재료 부품의 제조 방법을 제공하는데, 이 방법은, 복수의 섬유층들, 및 섬유층들을 통합시키기 위한 경화성 매트릭스 수지를 제공하는 단계; 적어도 하나의 섬유층들의 표면 위의 하나 이상의 국소 영역들에 그래핀/흑연 분산액을 도포하는 단계; 그래핀/흑연 재료가 2개의 인접한 섬유층들 사이에 배치되도록 섬유층들을 위치시키는 단계; 및 섬유 재료 주위에서 매트릭스 수지를 경화시키기 위한 조건을 가하는 단계;를 포함한다.

[0179] 섬유 강화 부품을 형성하기 위한 공지된 기술 및 공정이 본 발명의 제조 방법의 일부로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 섬유층들의 겹들의 수동 및 자동 레이업(lay-up), 진공 성형, 오토클레이브 성형, 섬유 배치, 인발성형(pultrusion), 테이프 레잉(tape laying), 등이 사용될 수 있다.

[0180] 도 15는 도 11b의 성형 적층체(118)로부터 복합재료 부품을 형성하기 위해 사용되는 간단한 진공 성형 공정의

개략도이다. 적층체(118)는 불투과성 멤브레인(IM) 아래의 몰드(M)의 표면 상에서 밀봉된다. 적층체에 열을 가하여 적층체를 통합시키고 매트릭스 수지를 경화시킬 때, 멤브레인(IM) 아래로부터의 공기가, 화살표 A로 도식적으로 도시된 바와 같이, 인출된다.

[0181] 이러한 성질의 공정은 특정(통상적으로 시트 형상인) 구조(conformations)의 복합 성형 재료를 성형하는데 특히 적합하다는 것이 이해될 것이다.

[0182] 필라멘트 권취, 테이프 레잉, 및 인발성형과 같은 공정들은 토우 또는 테이프 형태의 본 발명의 복합 성형 재료를 성형하는데 사용될 수 있으며, 본 발명에 따른 복합 성형 재료를 성형하는데 사용될 수 있다.

[0183] 인식될 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따라, 그래핀/흑연 재료는 수지로 미리 함침된 섬유층에 도포될 수 있거나, 또는, 건조 섬유층(수지로 미리 함침되지 않은)에, 또는, 특정 구현예들에서는, 본 발명에 따른 복합재료 적층체에 도포될 수 있거나, 또는 이들 둘 다에, 도포될 수 있다.

[0184] 미리 함침된 섬유 재료 및 건조 섬유 재료를 성형하기 위한 기술 및 공정(예를 들어, 수지 전달)은 당해 기술 분야의 통상의 기술자에게 잘 알려져 있으며, 이해될 수 있는 바와 같이, 이러한 기술 및 공정은 본 발명의 맥락에서 사용될 수 있다.

[0185] 인식될 수 있는 바와 같이, 성형 적층체는, 본 발명의 범위 내에 속하는 복수의 동일하거나 상이한 복합 성형 재료들의 조합을, 부분적으로, 전체적으로, 또는 비정렬적으로, 적층(layering)함으로써, 본 발명에 따라 제공될 수 있으며, 정렬의 성질은 다층 적층체에서 각각의 층들 사이에서 변할 수 있다.

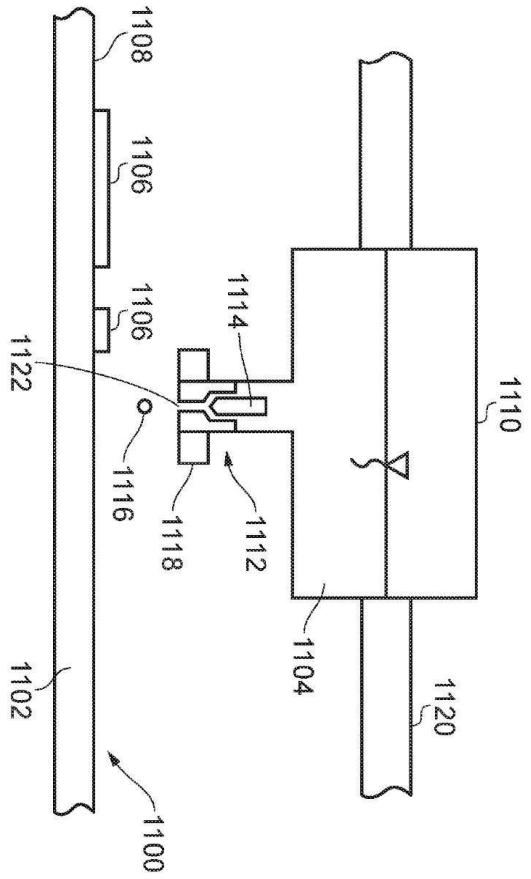
[0186] 삭제

[0187] 삭제

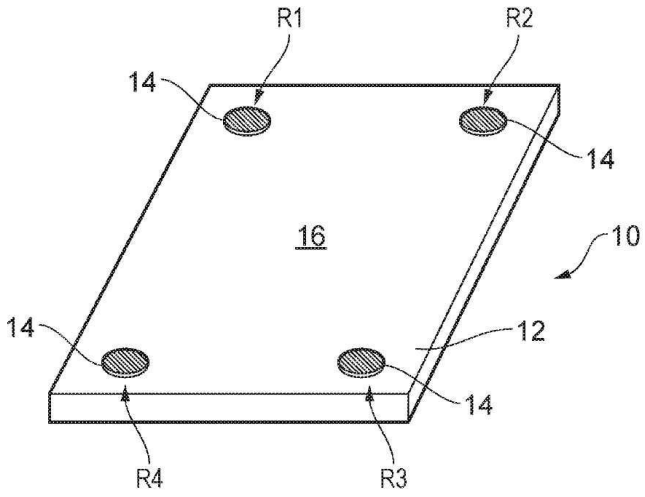
[0188] 삭제

도면

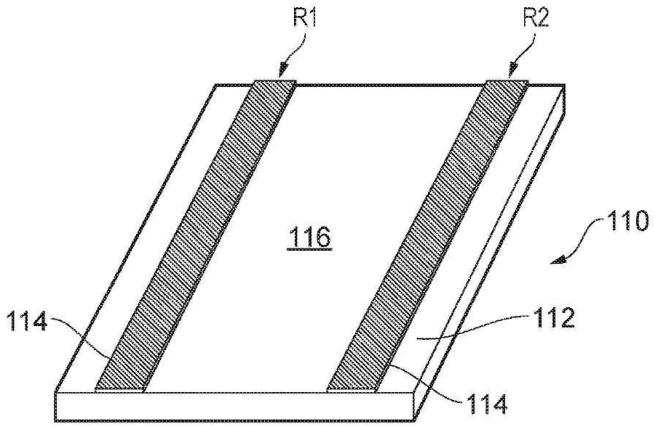
도면1


1108
1106
1106
1114
1122
1110
1116
1118
1112
1104
1102
1120
1100

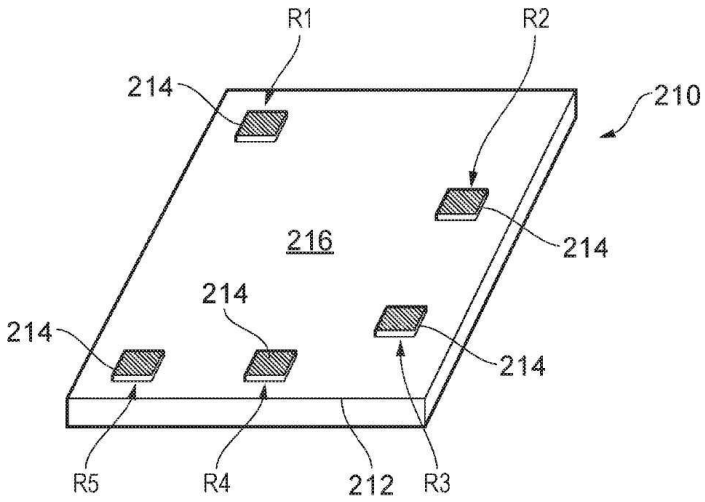
도면2


R1
R2
14
14
16
10
14
12
14
R4
R3

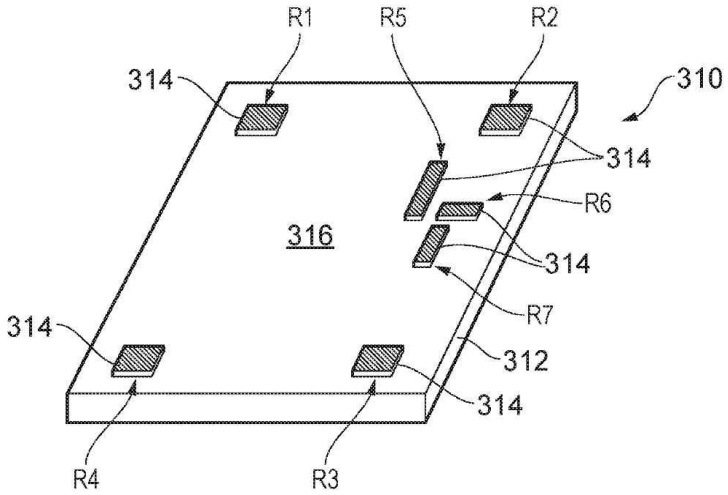
도면3


R1
R2
116
110
114
112
114

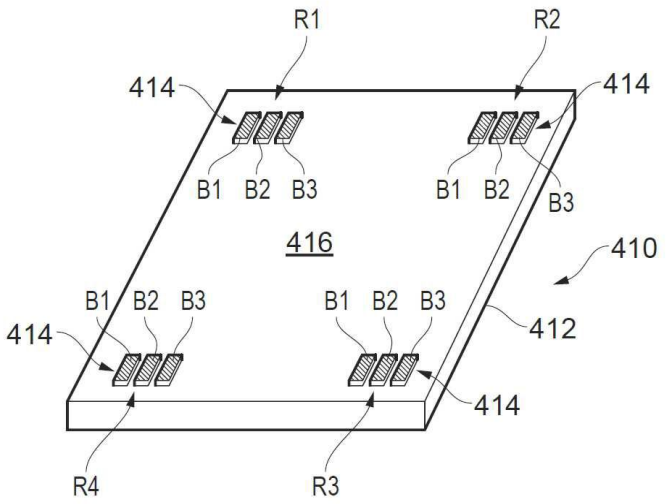
도면4


R1
R2
214
210
216
214
214
214
214
R5
R4
212
R3

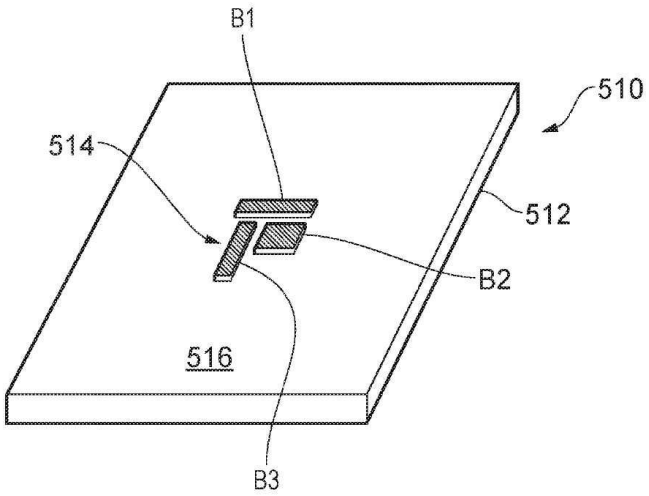
도면5


R1
R5
R2
314
310
314
R6
316
314
R7
314
312
314
R4
R3

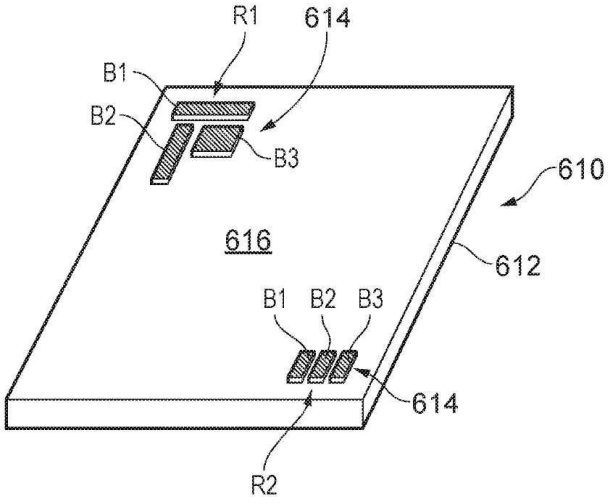
도면6


R1
R2
414
414
B1 B2 B3
B1 B2 B3
416
410
B1 B2 B3
B1 B2 B3
414
412
414
R4
R3

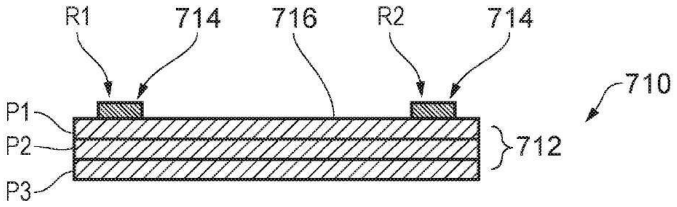
도면7


B1
510
514
512
B2
516
B3

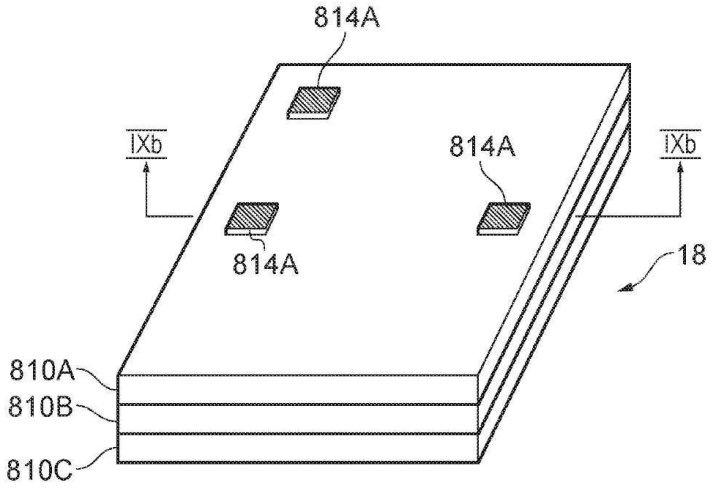
도면8


R1
614
B1
B2
B3
610
616
612
B1 B2 B3
614
R2

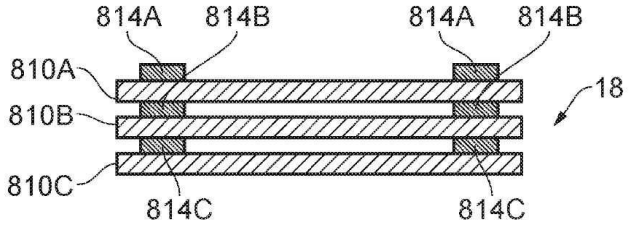
도면9



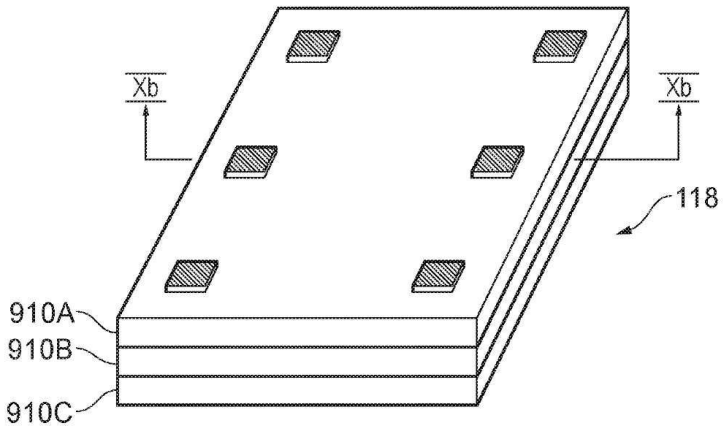
도면10a



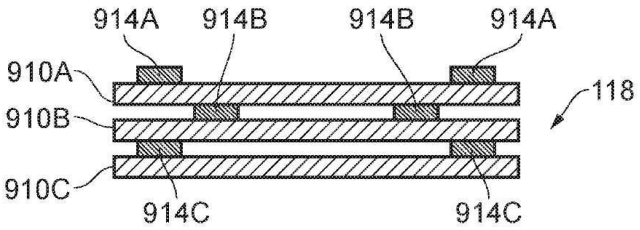
도면10b



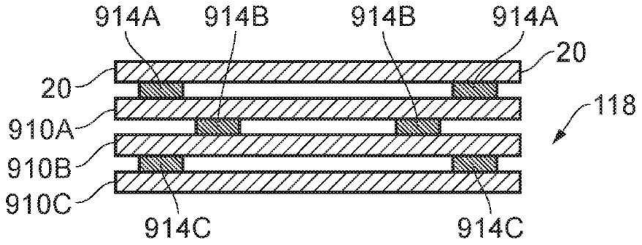
도면11a



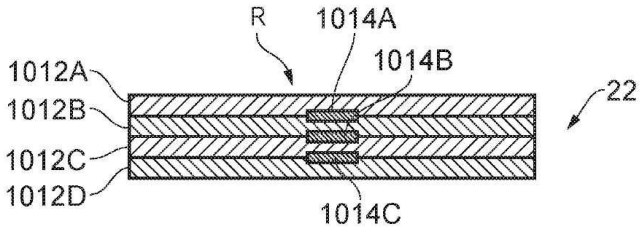
도면11b



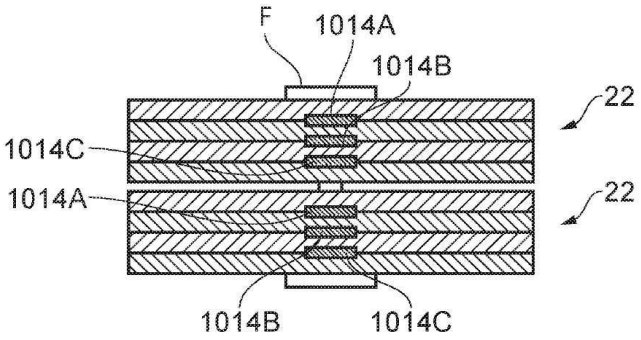
도면12



도면13



도면14



도면15

