



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0063787
 (43) 공개일자 2017년06월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 11/38 (2006.01) *B29B 15/12* (2006.01)
C08J 5/06 (2006.01) *D06M 15/564* (2006.01)
D06M 15/59 (2006.01) *D06M 101/40* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
D06M 11/38 (2013.01)
B29B 15/125 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7011013
- (22) 출원일자(국제) 2015년08월03일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년04월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/043412
- (87) 국제공개번호 WO 2016/048454
 국제공개일자 2016년03월31일
- (30) 우선권주장
 62/055,122 2014년09월25일 미국(US)

- (71) 출원인
 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미국 19805 펠라웨어주 월밍تون 피.오. 박스 2915
 센터 로드 974 체스트넛 런 플라자
- (72) 발명자
 사우어, 브라이언 베네딕트
 미국 19803 펠라웨어주 월밍تون 컨트리 클럽 드라
 이브 523
 콤프톤, 오웬 씨.
 미국 19809 펠라웨어주 월밍تون 우드스데일 로드
 711
 손, 순주
 미국 19808 펠라웨어주 월밍تون 스티븐 레인 150
- (74) 대리인
 양영준, 심미성

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 개선된 탄소 섬유

(57) 요약

폴리아미드 수지로 열가소성 복합재를 제조하는 데 특히 적합한, 처리된 탄소 섬유와, 이와 같이 처리된 탄소 섬유를 제조하는 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

B29B 15/127 (2013.01)

C08J 5/06 (2013.01)

D06M 15/564 (2013.01)

D06M 15/59 (2013.01)

C08J 2377/00 (2013.01)

C08J 2377/02 (2013.01)

D06M 2101/40 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 열가소성 폴리우레탄 및/또는 폴리아미드 사이징제로 사이징된, 사이징 탄소 섬유를 제공하는 단계;
- (B) 상기 사이징 탄소 섬유를 알칼리 금속 수산화물의 수용액으로 처리하여, 알칼리 금속 수산화물 처리된 탄소 섬유를 제조하는 단계; 및
- (C) 상기 알칼리 금속 수산화물 처리된 탄소 섬유를 건조하는 단계

를 포함하는, 폴리아미드 수지를 사용하여 열가소성 복합재를 제조하는 데 적합한 탄소 섬유를 제조하기 위한 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 탄소 섬유는 매트, 바늘형 매트 및 펠트, 일방향 섬유 가닥, 이방향 가닥, 다방향 가닥, 다축 직물, 직조, 편성 또는 땅은 직물, 또는 이것들의 조합의 형태를 가지는 연속 재료의 형태를 가지는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 알칼리 금속 수산화물은 수산화칼륨 및 수산화나트륨으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 단계 (B)는 탄소 섬유를 수용액 중에 침지함으로써 수행되는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 단계 (B)는 탄소 섬유에 수용액을 분사함으로써 수행되는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계 (B)는 탄소 섬유를 수용액 중에 소킹(soaking)함으로써 수행되는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 알칼리 금속 수산화물 용액은, 사이징 1 g 당 수산화물 이온 약 1.5 mmol 내지 150 mmol 의 수산화물 적용률을 제공하도록 적용되는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 단계 (C)는 탄소 섬유를 가열함으로써 수행되는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 단계 (C)는 가열되지 않고 수행되는 것인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 단계 (B)와 상기 단계 (C) 사이에 탄소 섬유 상 수산화물을 씻어내거나 중화하는 단계가 진행되지 않는 것인 방법.

청구항 11

제1항의 방법에 의해 제조된 처리 탄소 섬유.

청구항 12

제11항에 있어서, 부분 가수 분해 열가소성 폴리우레탄 및/또는 부분 가수 분해 폴리아미드의 사이징이 실행된

탄소 섬유.

청구항 13

제11항에 있어서, 자체의 표면상에 열가소성 폴리우레탄 사이징이 실행되었고, 사이징의 크기 배제 크로마토그래피에 의해 측정된 수 평균 분자량(M_n)은 1000 D 미만인 탄소 섬유.

청구항 14

제11항에 있어서, 자체의 표면 상에 열가소성 폴리우레탄 사이징이 실행되었고, 사이징의 크기 배제 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량(M_w)은 4000 D 미만인 탄소 섬유.

청구항 15

제11항에 있어서, 자체의 표면 상에 폴리아미드 사이징이 실행되었고, 사이징의 크기 배제 크로마토그래피에 의해 측정된 수 평균 분자량(M_n)은 5000 D 미만인 탄소 섬유.

청구항 16

제11항에 있어서, 자체의 표면 상에 폴리아미드 사이징이 실행되었고, 사이징의 크기 배제 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량(M_w)은 22,000 D 미만인 탄소 섬유.

청구항 17

제11항에 있어서, 자체의 표면에 사이징 1 g 당 0.01 mmol 내지 35 mmol OH⁻ 범위의 수산화물 이온을 가지는 탄소 섬유.

청구항 18

제11항에 있어서, TPU 및/또는 폴리아미드 사이징이 실행되었고, 자체의 표면에 사이징 1 g 당 0.01 mmol 내지 35 mmol OH⁻ 범위의 수산화물 이온을 가지는 탄소 섬유.

청구항 19

제11항에 있어서, 매트, 바늘형 매트 및 펠트, 일방향 섬유 가닥, 이방향 가닥, 다방향 가닥, 다축 직물, 직조, 편성 또는 땅은 직물, 또는 이것들의 조합의 형태를 가지는 탄소 섬유.

청구항 20

제1항의 탄소 섬유와, 반 방향족 폴리아미드, 지방족 폴리아미드, 이것들의 혼합물, 그리고 이것들을 제조하는데 사용된 단량체들로부터 유래하는 코폴리머로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴라이미드 수지를 포함하는 열가소성 복합재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은, 2014년 9월 25일에 출원된 현재 계류중인 미국 가출원 62/055122의 이익을 주장하며, 이의 전체 개시내용은 본원에 참고로 포함되어 있다.

배경 기술

[0003] 열가소성 복합재(thermoplastic composite; "TPC")는, 종종 기재 수지(matrix resin)라고 칭하여지는 폴리머 수지로 함침된 섬유재로 제조된 구조이다. 섬유재와 수지의 조합으로 인하여, TPC는 통상 그 자체가, 예를 들어 자동차에서의 사용에서 전통적으로 금속으로 제조되는 대형 구성 부품 및 내하성 부품을 제조하는 데 사용될 수 있도록 만드는 기계적 특징을 가진다. 금속을 TPC로 대체하는 것은 종종 상당한 중량 감소를 초래하고 디자인 시

융통성이 발휘되도록 만든다.

[0004] TPC 중 섬유재는, 예를 들어 매트, 바늘형 매트 및 펠트, 일방향 섬유 가닥, 이방향 가닥, 다방향 가닥, 다축 직물, 직조, 편성 또는 땋은 직물, 또는 이것들의 조합에서와 같이, 보통 개별 섬유들 간 확정된 연속적 구조가 존재하는 형태의 유리 또는 탄소 섬유이다. 섬유재는 다양한 방법으로, 예를 들어 폴리머 충과 섬유 충을 교대로 적층한 다음, 이로부터 생성된 적층 구조에 열 및 압력을 가하여 이 섬유재를 완전히 핵침함으로써 수지로 핵침된다. 결과는 섬유재가 폴리머 수지의 기재에 의해 둘러싸여 핵침된 섬유재와 수지 간 하이브리드이다.

[0005] 탄소 섬유는, 큰 강성과 함께 중량의 감소가 요망될 때 TPC 중 섬유재로서 사용된다. 탄소 섬유를 폴리머 수지와 혼화될 수 있도록 만들기 위해, 섬유 표면에 사이징제(sizing agent)를 적용하는 것이 필요하다. 통상의 사이징제는 열가소성 폴리우레탄("TPU") 및 폴리아미드이다. 사이징제가 적용되기 전, 탄소 섬유에 다양한 표면 활성화 처리를 실행함으로써 섬유 표면에 작용기들을 도입하며, 그 결과 사이징제는 상기 표면에 적절히 부착될 수 있거나 또는 심지어 공유 결합할 수 있다. 표면 활성화 처리는 탄소 섬유 표면에 산소 함유 종을 제공하는데, 이와 같은 산화는 다수의 방법으로 달성될 수 있다. 다수의 통상적인 표면 활성화 처리들 중 하나는, 미국 특허 5,462,799에 개시된 바와 같이, 강 알칼리 수용액 중에서 수행된 다음 광범위 수세(extensive rinsing)가 후속되는, 전기화학적 산화이다. 이와 같은 방법에 의해 탄소 섬유 표면이 활성화된 후 사이징제가 적용된다. 활성화로 인하여, 사이징제는 표면에 더 잘 부착된다.

[0006] 사이징제는 TPC에서 섬유와 폴리머 수지 간 혼화성을 증가시키지만, 혼화성을 더 개선시킬 필요가 있다. 개선된 혼화성은 핵침 동안 폴리머에 의한 섬유 표면의 개선된 습윤과, TPC 사용 동안 섬유재에의 기재 수지의 개선된 핵침 및 부착을 초래한다.

[0007] TPC를 제조하는 방법이 진행되는 동안, 율속 단계는 기재 수지에 의한 섬유재의 핵침 단계인데, 이 단계는 압력 및 열이 가하여지면서 수행된다. 만일 핵침이 불완전하면, TPC는 공극들을 가지게 될 것이며, 이로 말미암아 성능 특징은 열화될 것이고, 때때로 하중이 가하여질 때 TPC가 파괴될 것이다. 핵침률은 때때로 압력을 증가시키거나 온도를 상승시킴으로써 증가한다. 핵침은 더 큰 에너지 입력(energy input)을 필요로 하고, 종종 기재 수지의 산화적 분해를 초래함으로 인해, TPC가 열화된 성능 특징들을 가지고 만들 수 있다는 점에서, 이러한 척도들은 전혀 이상적이지 않다. 더 긴 핵침 시간은 또한 TPC를 제조하기 위한 주기 시간을 감소시키므로, 이에 따라서 비용이 가중된다. TPC를 오랜 기간 동안 핵침 조건 하에 유지시키는 것 또한 더 낮은 온도와 압력 하에서 조차도 기재 수지의 산화적 분해를 초래한다. 그러므로, 핵침을 개선하고, 핵침 시간을 감소시킬 필요가 여전히 존재한다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0008] 제1 양태에서, 본 발명은 폴리아미드 수지를 이용하여 열가소성 복합재를 제조하는 데 적합한 탄소 섬유를 제조하기 위한 방법을 제공하는데, 이 방법은

[0009] (A) 열가소성 폴리우레탄 및/또는 폴리아미드 사이징제로 사이징된(sized), 사이징 탄소 섬유를 제공하는 단계;

[0010] (B) 상기 사이징 탄소 섬유를 알칼리 금속 수산화물의 수용액으로 처리하여, 알칼리 금속 수산화물 처리된 탄소 섬유를 제조하는 단계; 및

[0011] (C) 상기 알칼리 금속 수산화물 처리된 탄소 섬유를 견조하는 단계

를 포함한다.

[0013] 제2 양태에서, 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 제조된 처리 탄소 섬유를 제공한다.

[0014] 제3 양태에서, 본 발명은 자체의 표면에 열가소성 폴리우레탄 사이징이 실행된 탄소 섬유를 제공하는데, 여기서 크기 배제 크로마토그래피에 의해 측정된 사이징의 수 평균 분자량(M_n)은 1000 D 미만이다.

[0015] 제4 양태에서, 본 발명은 자체의 표면에 열가소성 폴리우레탄 사이징이 실행된 탄소 섬유를 제공하는데, 여기서 크기 배제 크로마토그래피에 의해 측정된 사이징의 중량 평균 분자량(M_w)은 4000 D 미만이다.

[0016] 제5 양태에서, 본 발명은 자체의 표면에 폴리아미드 사이징이 실행된 탄소 섬유를 제공하는데, 여기서 크기 배제 크로마토그래피에 의해 측정된 사이징의 수 평균 분자량(M_n)은 5000 미만이다.

- [0017] 제6 양태에서, 본 발명은 자체의 표면에 폴리아미드 사이징이 실행된 탄소 섬유를 제공하는데, 여기서 크기 배제 크로마토그래피에 의해 측정된 사이징의 중량 평균 분자량(M_w)은 22,000 D 미만이다.
- [0018] 제7 양태에서, 본 발명은 부분 가수 분해 열가소성 폴리우레탄 및/또는 부분 가수 분해 폴리아미드의 사이징이 실행된 탄소 섬유를 제공한다.
- [0019] 제8 양태에서, 본 발명은 자체의 표면에 사이징 1 g 당 0.01 mmol 내지 35 mmol OH⁻ 범위의 수산화물 이온을 가지거나, 면 밀도(areal density)가 540 g/m²이고 사이징이 0.3 wt% 실행된 CF 재료를 기반으로 CF 재료 1 m² 당 0.02 mmol 내지 57.4 mmol OH⁻이거나, 또는 면 밀도 370 g/m²이고 사이징이 0.3 wt% 실행된 CF 재료를 기반으로 CF 재료 1 m² 당 0.01 mmol 내지 38.9 mmol OH⁻인, TPU- 및/또는 폴리아미드 사이징 탄소 섬유를 제공한다.
- [0020] 제9 양태에서, 본 발명은 본 발명의 처리된 탄소 섬유와, 반 방향족 폴리아미드, 지방족 폴리아미드, 이것들의 혼합물, 그리고 이것들을 제조하는데 사용된 단량체들로부터 유래하는 코폴리머로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴라이미드 수지를 포함하는 열가소성 복합재를 제공한다.
- [0021] **약어**
- [0022] 이하 약어들은 지정된 의미들을 가진다:
- [0023] CF: 탄소 섬유
- [0024] PA6T/DT: 공단량체 모이어티들, 즉 헥사메틸렌 디아민, 테레프탈산 및 2-메틸펜타메틸렌디아민 및 테레프탈산을 가지는 코폴리머 폴리아미드
- [0025] PA6: 폴리아미드 6, 즉 단량체 카프로락탐을 포함하는 폴리아미드
- [0026] PA66: 폴리아미드 6,6, 즉 단량체 헥사메틸렌 디아민 및 아디프산을 포함하는 폴리아미드
- [0027] TPC: 라미네이트라고도 지칭되는 열가소성 복합재
- [0028] TPU: 열가소성 폴리우레탄
- 도면의 간단한 설명**
- [0029] 도 1은, 직조 CF 패브릭과 PA66-PA6 배합물을 포함하는 라미네이트를 열간 성형을 통하여 고화하는 데 사용된 압착 패키지를 나타낸다.
도 2는, 일방향 비-권축(non-crimp) 패브릭과 PA66-PA6 배합물을 포함하는 라미네이트를 열간 성형을 통하여 고화하는 데 사용된 압착 패키지를 나타낸다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0030] 놀랍게도, 본 발명자들은, 열가소성 폴리우레탄 및/또는 폴리아미드 사이징제로 사이징된 탄소 섬유가 알칼리 금속 수산화물의 수용액으로 처리된 다음 건조될 때, 탄소 섬유는 폴리아미드 수지로 더 용이하게 함침될 수 있으며, 이는 탄소 섬유를, 탁월한 성능 특징들을 가지는 열가소성 복합재("TPC")의 제조에 특히 적합하도록 만든다는 것을 발견하였다. 본 발명의 탄소 섬유는 통상, 동일한 온도와 압력 조건 하에서 고화된 미처리 탄소 섬유로 제조된 TPC의 공극 함량(void content)보다 더 작은 공극 함량을 가지는 TPC를 만들어낸다. 본 발명의 탄소 섬유의 함침은 더 우수하고 더 신속하게 진행되므로, 고화 시간 및/또는 압력 및/또는 온도는 감소할 수 있다. 고화 시간의 감소는, TPC를 제조하기 위한 전체 주기 시간의 감소를 초래하고, 폴리머가 고온에서 유지되어야 하는 시간을 감소시키므로, 특히 바람직하다.
- [0031] 탄소 섬유는 임의의 형태를 가질 수 있다. TPC용 탄소 섬유의 통상의 형태들은 부직 구조, 직물, 섬유성 배팅(fibrous batting) 및 이것들의 조합이다. 매트, 바늘형 매트 및/또는 웨이브, 일방향 섬유 가닥, 이방향 가닥, 다방향 가닥, 다축 직물, 직조, 편성 또는 땅은 직물, 또는 이것들의 조합의 형태를 가지는 연속 재료가 특히 바람직하다. TPC용으로 특히 바람직한 형태는 일방향 섬유 가닥(토우(tow)라고도 지칭됨)이다. 직조 토우도 또한 바람직하다.
- [0032] 직조 토우가 사용될 때, 번들 당 필라멘트 수는 바람직하게 35k 이하인데, 35k보다 많으면 함침이 어려워질 수

있다. 더 바람직하게 번들 당 필라멘트 수는 25k 이하, 예를 들어 24k 또는 12k이다.

[0033] 만일 탄소 섬유 패브릭이 사용되면, 면 밀도는 특별히 제한되지는 않지만, 면 밀도가 250 g/m^2 내지 600 g/m^2 , 바람직하게 300 g/m^2 내지 550 g/m^2 , 예를 들어 370 g/m^2 또는 540 g/m^2 일 때 우수한 결과가 얻어진다. 패브릭의 위브는 특히 제한되지 않지만, 상기 언급된 모든 면 밀도에서 2×2 트월 위브(twill weave)일 때 우수한 결과가 얻어진다.

[0034] TPC에 사용하기 위한 탄소 섬유의 평균 길이는 통상 5 mm보다 길고, 더 바람직하게는 10 mm보다 길며, 특히 바람직하게 90 mm 또는 150 mm보다 길다. 연속 섬유 적용에 있어서, 섬유 길이는 본질적으로 TPC 물품의 전체 길이 및/또는 폭 진행 방향으로 본질적으로 무관하다.

[0035] 본 발명의 방법에 사용하기 위한 탄소 섬유는 열가소성 폴리우레탄, 폴라아미드 또는 이것들이 조합으로 사이징된다. TPU는 특별히 제한되지 않는다. 폴리아미드 사이징도 또한 특별히 제한되지 않는다. 바람직한 폴리아미드는 지방족 폴리아미드, 반 방향족 폴리아미드, 및 이것들의 혼합물 및/또는 코폴리머이다. 사이징이 카프로락탐, 헥사메틸렌 디아민, 아디프산 및 데칸디온산의 코폴리머일 때 월등한 결과들이 얻어진다.

[0036] 본 발명의 탄소 섬유를 제조하기 위해서, 열가소성 폴리우레탄 및/또는 폴리아미드로 사이징된 탄소 섬유는 알칼리 금속 수산화물의 수용액으로 처리된다. 알칼리 금속 수산화물의 pK_b 는 3.5 미만이어야 한다. 나트륨 또는 칼륨 수산화물(각각의 pK_b 0.2 및 0.5)이 특히 잘 작용한다.

[0037] 수용액은 임의의 수산화물 이온 농도를 가질 수 있으나, 본 발명자들은 수산화물 이온 농도가 0.05 M 내지 1.5 M, 바람직하게는 수산화물 이온 농도가 0.06 M 내지 0.35 M, 더 바람직하게 0.1 M인 수용액으로 탄소 섬유가 처리될 때 특히 우수한 TPC가 제조된다는 것을 발견하였다.

[0038] 사이징된 탄소 섬유에 수산화물 수용액을 적용하는 데 사용되는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어 수산화물 용액은 분사, 침지(dipping), 소킹(soaking) 또는 적하(dripping)에 의해 적용될 수 있다. 바람직한 방법은 수용액을 섬유 표면에 분사하거나, 섬유를 수산화물 수용액 중에 침지하는 것이다. 소킹은 바람직하게 15분 이하의 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

[0039] 침지 및 소킹 적용 방법에 있어서, 본 발명자들은 수산화물 이온의 농도가 0.1 M 일 때 우수한 결과가 제공된다는 것을 발견하였다. 분사 적용 방법에 있어서, 본 발명자들은 수산화물 이온의 농도가 0.5 M 내지 1.0 M 또는 이보다 더 높을 때 우수한 결과가 제공된다는 것을 발견하였다.

[0040] 사용되는 수산화물 용액의 용적은 특별히 제한되지는 않지만, 이상적으로는 사이징 1 g 당 수산화물 이온 1.5 mmol 내지 150 mmol, 바람직하게는 사이징 1 g 당 OH^- 20 mmol 내지 55 mmol이, 개선된 성능을 가지는 TPC/라미네이트로 고화될 수 있는 탄소 섬유를 얻는데 적절한 적용률이다. 사이징 1 g 당 OH^- 150 mmol을 초과하는 적용률이 압착 동안 휘발성 물질의 배기를 초래할 수 있고, 그 결과 처리된 섬유로 제조된 TPC를 취성으로 만드는 공극이 생기게 된다. 대안적으로 적용량은 바람직하게 면 밀도 540 g/m^2 이고 사이징 함량이 0.3 wt%인 CF(예를 들어, 패브릭)를 기반으로 CF 1 m² 당 OH^- 32.4 mmol 내지 89.1 mmol의 범위이거나, 또는 면 밀도 370 g/m^2 이고 사이징 함량이 0.3 wt%인 CF(예를 들어, 패브릭)를 기반으로 CF 1 m² 당 OH^- 22.0 mmol 내지 60.4 mmol의 범위이다. 탄소 섬유 단위 중량 당 사이징제의 양은 열 무게 분석에 의해 산정될 수 있지만, 이 값은 보통 탄소 섬유 제조자에 의해 제공된다. 시판 중인 탄소 섬유 단위 중량당 사이징의 양은 0.1 wt% 내지 1.5 wt%, 예를 들어 0.3 wt%이다.

[0041] 처리된 섬유의 건조 단계는 물을 날려보내는 임의의 방법을 사용하여 수행할 수 있다. 예를 들어 처리된 섬유는, 바람직하게 적어도 60°C 내지 90°C, 더 바람직하게 적어도 90°C 내지 110°C까지 가열할 수 있다. 가열은, 예를 들어 공기, 비활성 가스 또는 진공 하에서 수행할 수 있다. 만일 가열을 하지 않고 건조를 수행하면, TPU 및/또는 폴리아미드 사이징은 더 높은 온도에서 건조하는 경우보다 덜 가수분해될 것이다. 본 발명은, 알칼리 수용액으로 처리되고, 가열하지 않으면서 건조한 TPU- 및/또는 폴리아미드-사이징 섬유를 포함한다. 이와 같은 섬유는 추후에 가열되어 사이징의 부분 가수 분해를 실현할 수 있거나, 또는 용융된 폴리아미드 수지 중 염기 처리된 섬유가 용융된 폴리아미드의 열로 말미암아 함침 또는 혼입될 때 부분 가수 분해가 일어날 수 있다.

[0042] 처리된 탄소 섬유를 건조하는 단계는 섬유의 총 중량을 기준으로 물이, 바람직하게 0.5 wt% 미만, 더 바람직하게는 0.1 wt% 미만 존재할 때까지 수행된다.

- [0043] 본 발명의 섬유는 중화, 세정 또는 섬유로부터의 수산화물 이온 제거가 이루어지지 않으면서 제조되므로, 본 발명의 처리된 탄소 섬유는 자체의 표면에 수산화물 이온이 잔류하게 된다. 바람직하게 잔류 수산화물 이온은 사이징 1 g 당 0.01 mmol 내지 35 mmol의 OH⁻ 범위이거나, 면 밀도 540 g/m²이고 사이징 함량이 0.3 wt%인 CF 재료(예를 들어, 패브릭)를 기반으로 CF 재료(예를 들어, 패브릭) 1 m² 당 OH⁻ 0.02 mmol 내지 57.4 mmol의 범위이거나, 또는 면 밀도 370 g/m²이고 사이징 함량이 0.3 wt%인 CF 재료(예를 들어, 패브릭)를 기반으로 CF 재료(예를 들어, 패브릭) 1 m² 당 0.01 mmol 내지 38.9 mmol의 범위로 존재한다. 통상 본 발명의 처리된 탄소 섬유가 중류수(예를 들어, 처리된 섬유 1 g 당 1 mL 내지 2 mL의 물) 중에 소깅되면, 소킹용 물의 pH 값은 9보다 크거나, 바람직하게는 10보다 크다.
- [0044] 하나의 구현예에서, 본 발명의 처리된 탄소 섬유는 그 표면에 부분 가수 분해 TPU 및/또는 폴리아미드 사이징이 실행된다. 부분 가수 분해 TPU 또는 폴리아미드 사이징의 평균 분자량은 크기 배제 크로마토그래피에 의해 측정될 수 있다. 염기 처리 후 탄소 섬유상 TPU 사이징의 수 평균 분자량(M_n)은 통상 1000 D 미만, 바람직하게는 700 D 미만, 예를 들어 670 D이다. 염기 처리 후 탄소 섬유상 TPU 사이징의 중량 평균 분자량(M_w)은 통상 4000 D 미만, 바람직하게는 3000 D 미만, 예를 들어 2600 D이다.
- [0045] 염기 처리 후 탄소 섬유상 폴리아미드 사이징의 수 평균 분자량(M_n)은 통상 5000 D 미만, 바람직하게는 3000 D 미만, 더 바람직하게 2000 D 미만, 예를 들어 1300 D이다. 염기 처리 후 탄소 섬유상 폴리아미드 사이징의 중량 평균 분자량(M_w)은 통상 22,000 D 미만, 바람직하게는 18,000 D 미만, 예를 들어 17,600 D이다.
- [0046] 본 발명의 방법에 따라서 처리된 탄소 섬유는 공지된 방법들을 사용하여 TPC를 제조하는 데 사용될 수 있다. TPC는 본 발명의 탄소 섬유가 폴리아미드로 함침되어 고화된 단위를 형성한 구조이다. 하나의 방법에서, 처리된 탄소 섬유는 폴리아미드 필름과 교대로 쌓인 다음, 압력과 열로 처리되고, 이로써 폴리아미드가 용융되어, 상기 처리된 탄소 섬유를 함침한 후 이에 고화됨으로 말미암아 TPC/라미네이트가 제조될 수 있다. 대안적으로, 본 발명의 처리된 섬유는, 만일 그것이 일방향 섬유 벤들(토우라고 지칭됨)의 형태를 가지면, 다이를 통과하여 공급될 수 있으며, 이때 압력을 받으며 공압출된 용융 폴리아미드는 탄소 섬유를 함침하게 된다. 이러한 종류의 TPC는 일방향 테이프로서 지칭되는데, 왜냐하면 상기 TPC는, 탄소 섬유가 테이프의 세로 방향 축을 따라 본질적으로 무한하게 진행되면서, 통상 테이프처럼 권취된 협소한 밴드로서 제조되기 때문이다. 일방향 테이프는 또한 상기 기술된 바와 같이 압착 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0047] 본 발명의 처리된 섬유와 함께 TPC를 제조하는 데 사용될 수 있는 폴리아미드는 특별히 제한되지 않는다. 이 폴리아미드는 지방족 또는 반 방향족일 수 있다. 구체 예는, 지방족 및 지환족 단량체, 예를 들어 디아민, 디카르복실산, 락탐, 아미노카르복실산, 그리고 이것들의 반응성 균등물로 형성된 지방족 폴리아미드이다. 적합한 아미노카르복실산은 11-아미노도데칸산이다. 적합한 락탐은 카프로락탐 및 라우로락탐이다. 선형, 분지형 및 환형 단량체가 사용될 수 있다. 지방족 폴리아미드 중에 포함된 카르복실산 단량체는 지방족 카르복실산, 예를 들어 아디프산(C6), 피멜산(C7), 수베르산(C8), 아젤라산(C9), 세바신산(C10), 도데칸디온산(C12) 및 테트라데칸디온(C14)이다. 바람직하게 지방족 디카르복실산은 아디프산 및 도데칸디온산으로부터 선택된다. 지방족 폴리아미드는 1 개 이상의 지방족 디아민을 포함한다. 바람직하게 1 개 이상의 디아민 단량체는 테트라메틸렌 디아민 및 헥사메틸렌 디아민으로부터 선택된다. 지방족 폴리아미드의 적합한 예는 폴리아미드 6; 폴리아미드 6,6; 폴리아미드 4,6; 폴리아미드 6,10; 폴리아미드 6,12; 폴리아미드 6,14; 폴리아미드 6,13; 폴리아미드 6,15; 폴리아미드 6,16; 폴리아미드 11; 폴리아미드 12; 폴리아미드 9,10; 폴리아미드 9,12; 폴리아미드 9,13; 폴리아미드 9,14; 폴리아미드 9,15; 폴리아미드 6,16; 폴리아미드 9,36; 폴리아미드 10,10; 폴리아미드 10,12; 폴리아미드 10,13; 폴리아미드 10,14; 폴리아미드 12,10; 폴리아미드 12,12; 폴리아미드 12,13; 폴리아미드 12,14를 포함한다. 본 발명의 처리된 탄소 섬유와 함께 TPC를 제조하는 데 유용한 지방족 폴리아미드의 바람직한 예들은 폴리(헥사메틸렌 아디파미드)(폴리아미드 66, PA66, 나일론 66이라고도 칭하여짐), 폴리(헥사메틸렌 도데카노아미드)(폴리아미드 612, PA612, 나일론 612라고도 칭하여짐), 폴리(테트라메틸렌 헥산디아미드)(폴리아미드 46, PA46)이다. 상기 지방족 폴리아미드들 중 임의의 것의 배합물이 또한 적합하다. 예를 들어 50 wt% 내지 90 wt%, 더 바람직하게는 75 wt%의 나일론 6,6(PA66)과, 10 wt% 내지 50 wt%, 더 바람직하게는 25 wt%의 나일론 6(PA6). 다른 예는 25 wt% 내지 75 wt%의 PA6T/DT와 배합된 25 wt% 내지 75 wt%의 PA66/6T, 또는 더 바람직하게 PA6T/DT와 배합된 PA66/6T(배합비 50/50)이다.
- [0048] 1 개 이상의 방향족 카르복실산 성분과 1 개 이상의 지방족 디아민 성분으로부터 유래할 수 있는 반 방향족 폴리아미드도 또한 본 발명의 처리된 탄소 섬유와 함께 TPC를 제조하기에 적합하다. 상기 반 방향족 폴리아미드는

또한 지방족 이산으로부터 유래하는 단량체들을 포함할 수 있다.

[0049] 1 개 이상의 방향족 카르복실산은, 예를 들어 테레프탈산, 또는 테레프탈산과 1 개 이상의 기타 다른 카르복실산, 예를 들어 이소프탈산, 치환된 프탈산, 예를 들어 2-메틸테레프탈산, 및 나프탈렌디카르복실산의 비치환 또는 치환 이성체의 혼합물을 수 있으며, 이 경우 카르복실산 성분은 테레프탈산을 적어도 55 몰%(몰%는 카르복실산 혼합물을 기준으로 함) 함유한다. 테레프탈산, 또는 테레프탈산, 이소프탈산 및 이것들의 혼합물로부터 선택되는 방향족 카르복실산 1 개 이상으로 제조된 폴리아미드가 특히 적합하다. 1 개 이상의 카르복실산은 1 개 이상의 지방족 카르복실산, 예를 들어 아디프산; 피멘산; 수베르산; 아젤라산; 세바신산 및 도데칸디온산과 혼합될 수 있으며, 아디프산이 바람직하다. 적합한 반 방향족 폴리아미드는, 테트라메틸렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 옥타메틸렌 디아민, 데카메틸렌 디아민, 2-메틸펜타메틸렌 디아민, 2-에틸테트라메틸렌 디아민, 2-메틸옥타메틸렌 디아민; 트리메틸헥사메틸렌 디아민, 비스(*p*-아미노사이클로헥실)메탄; 및/또는 이것들의 혼합물(이에 한정되는 것은 아님)을 포함하는 4 개 이상의 탄소 원자를 가지는 디아민들 중에서 선택될 수 있는 지방족 디아민 1 개 이상을 포함한다.

[0050] 상기 반 방향족 폴리아미드들 중 임의의 것 1 개와, 상기 지방족 폴리아미드들 중 임의의 것의 혼합물도 또한 본 발명의 처리된 탄소 섬유와 함께 TPC를 제조하는 데 적합하다.

[0051] PA66/6T(공단량체 모이어티 아디프산, 헥사메틸렌 디아민 및 테레프탈산을 가지는 코폴리머), PA6T/DT, 폴리아미드 66, 폴리아미드 6, 그리고 이것들의 혼합물이 특히 바람직하다.

[0052] 본 발명의 처리된 탄소 섬유를 사용하여 생성된 TPC의 품질을 측정하는 한 가지 방법은 TPC의 공극 함량을 측정하는 것이다. 공극 함량이 더 적을수록 기계적 특징이 더 우수하다.

[0053] TPC/라미네이트 중 공극 함량은 하기 등식 1에 따라서 이론상 밀도($\rho_{\text{이론}}$) 및 실험에 의해 측정된 밀도($\rho_{\text{실측}}$)의 차이를 기반으로 산정될 수 있다. 이론상 밀도는 하기 등식 2(식 중, $\rho_{\text{섬유}}$ 는 섬유의 밀도이고, $\rho_{\text{수지}}$ 는 수지의 밀도임)에 따라서 결정되는 한편, 실측 밀도는 TPC/라미네이트의 질량과 용적의 나눈 뜻이다.

$$\text{공극 \%} = 100 \times \left(\frac{\rho_{\text{이론}} - \rho_{\text{실측}}}{\rho_{\text{이론}}} \right)$$

[0054] 등식 1.

$$\text{등식 2. } \rho_{\text{이론}} = \frac{\text{용적 분율}_{\text{섬유}}}{\text{용적 분율}_{\text{수지}}} \times \rho_{\text{섬유}} + \frac{\text{용적 분율}_{\text{수지}}}{\text{용적 분율}_{\text{수지}}} \times \rho_{\text{수지}}$$

[0056] 탄소 토우는 본질적으로 탄소 필라멘트들의 변들이다. 탄소 토우는, 예를 들어 "12k"(번들 당 12,000 개의 필라멘트를 가지는 토우), 또는 "30k"(번들 당 30,000 개의 필라멘트를 가지는 토우)로서 지칭된다. TPC/라미네이트 중 공극 함량은 번들 당 필라멘트의 수의 영향을 받을 것이다. 번들 당 필라멘트가 더 많이 포함된 토우는 함침 되기에 더 어려우므로, 공극 함량은 더 커질 것이다.

[0057] TPC를 제조하기 위해 직조 12k 번들(토우) 중 본 발명의 처리된 탄소 섬유를 사용하면, 공극 함량은 통상 2% 미만이다. 직조 30k 토우가 사용될 때, 공극 함량은 통상 4% 미만, 더 바람직하게는 3% 미만이다.

[0058] 공극 함량은 일반적으로, 동일한 조건 하에서 염기로 처리되지 않은 탄소 섬유를 사용하여 제조된 TPC 공극 함량에 비하여 10% 초과, 바람직하게는 30% 초과하여 감소한다. 공극 함량은 예를 들어 동일한 조건 하에서 염기로 처리되지 않은 탄소 섬유를 사용하여 제조된 TPC 공극 함량에 비하여 25% 내지 90%, 또는 30% 내지 75% 감소한다.

[0059] 본 발명의 처리된 탄소 섬유로 제조된 TPC는, 동일한 온도 및 압력 조건 하에서 고화된 종래의 미처리 섬유로 제조된 TPC에 비하여, 공기의 방법, 예를 들어 ASTM 프로토콜 D790-10("Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials")에 의해 측정된 바와 같은 굽힘 모듈러스 및/또는 굽힘 강도가 월등하다. 이러한 3점 굽힘 시험을 위하여, 지름 대깊이(여기서, "깊이"란 라미네이트 두께를 지칭함) 비율 16:1이 사용된다. 시료들은 90°C에서 16 시간 동안 건조되고, 건조된 상태로 수분 흡수를 허용하지 않은 채 20°C에서 신속하게 시험된다. 길이 6 cm × 폭 2 cm이고, 두께 약 0.15 cm인 라미네이트 스트립이 바람직하다. 예를 들어 동일한 조건 하에 염기로 처리되지 않은 탄소 섬유를 사용하여 제조된 TPC에 비하여, 굽힘 모듈러스가 5%보다 크게, 바람직하게는 30%보다 크게 개선된 것이 관찰되고, 5% 내지 70% 개선되는 것이 일반적이며, 45% 내지 56% 개선되는 것이 더 일반적이다. 동일한 조건 하에 염기로 처리되지 않은 탄소 섬유를 사용하여 제조된 TPC에 비하여, 굽힘 강도가 5%보다 크게, 바람직하게는

30%보다 크게, 또는 5% 내지 70% 개선되는 것이 일반적이며, 9% 내지 47% 개선되는 것이 더 일반적이다.

[0060] 본 발명의 처리된 탄소 섬유를 사용하여 제조된 TPC는, 동일한 조건 하에 염기로 처리되지 않은 탄소 섬유를 사용하여 제조된 TPC에 비하여, 굽힘 모듈러스의 개선, 또는 굽힘 강도의 개선, 아니면 이 둘 다를 나타낼 수 있다.

실시예

[0062] 기계적 분석: ASTM 프로토콜 D790-10("Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials")에 따라서 굽힘 기계 분석이 수행되었다. 이러한 3점 굽힘 시험을 위하여, 지름 대 깊이(다만, 이 "깊이"란 라미네이트 두께를 지칭함) 비율 16:1이 적용된다. 시료들은 90°C에서 16 시간 동안 건조되고, 건조된 상태로 수분 흡수를 허용하지 않은 채 20°C에서 신속하게 시험된다. 이 라미네이트 스트립은 길이 6 cm × 폭 2 cm이고, 두께 약 0.15 cm이었다. 이 시료들을 MK-377 타일 톱(MK Diamond Products, Inc.; Torrance, CA)을 사용하는 굽힘 기계 분석을 위해 적절한 치수로 잘랐다.

[0063] 공극 함량 측정: 라미네이트 시료 중 공극 함량은 등식 1(상기)에 따라서 이론상 밀도($\rho_{\text{이론}}$) 및 실험에 의해 측정된 밀도($\rho_{\text{실험}}$)의 차를 기반으로 산정되었다. 이론상 밀도는 하기 등식 2(상기)(식 중, $\rho_{\text{섬유}}$ 는 섬유의 밀도이고, $\rho_{\text{수지}}$ 는 수지의 밀도임)에 따라서 결정되는 한편, 실험 밀도는 라미네이트의 질량과 용적의 나눈 몫이다. Mettler Instruments AG(Zurich, Switzerland)의 미량 저울(AT201, 정밀도 $\pm 0.01 \text{ mg}$)을 사용하여 라미네이트의 질량을 측정하였다. 라미네이트의 길이와 폭은 자로 측정하였으며, 두께는 15 개의 개별적인 위치에서 Brown and Sharpe Manufacturing Co.(Providence, RI)의 마이크로미터(모델 599-1-31)를 사용하여 측정하였다.

재료 및 처리:

[0065] 재료: 위빙(weaving)을 포함하여 패브릭 형성을 위해 사용된 탄소 토우 당 개별 섬유의 수는 이하 표시에 의해 정의되는데, 예를 들어 번들 당 12,000 개의 필라멘트는 12k로 표시된다. 비 사이징 12k 탄소 섬유(CF)(34-700 WD 12k 등급)는 Grafil, Inc.(Sacramento, CA)으로부터 입수하였으며, 2 × 2 트월 위브를 특징으로 하는 면 밀도 370 g/m²의 패브릭으로 직조되었다. 이는 비 사이징 직조 Grafil 12k 패브릭으로서 지칭된다. 열가소성 폴리우레탄(TPU)-사이징(0.3 wt%) 12k CF(34-700WD 12k 0.3% R 등급)는 Grafil, Inc.(Sacramento, CA)으로부터 입수하였으며, 2 × 2 트월 위브를 특징으로 하는 면 밀도 370 g/m²의 패브릭으로 직조하였다. 열가소성 폴리우레탄(TPU)-사이징(0.3 wt%) 30k CF(37-800WD 30k 0.3% R 등급)는 Grafil, Inc.(Sacramento, CA)으로부터 입수하였으며, 2 × 2 트월 위브를 특징으로 하는 면 밀도 540 g/m²의 패브릭으로 직조하였다. 에폭시 사이징(1 wt%) 12k CF(T700SC 50C 등급)는 Toray Carbon Fibers America, Inc.(Decatur, AL)로부터 입수하였으며, 2 × 2 트월 위브를 특징으로 하는 면 밀도 370 g/m²의 패브릭으로 직조하였다. TPU-사이징(0.4 wt%) 50k CF(Panex 35 등급)는 Zoltek Companies, Inc.(St. Louis, MO)로부터 입수하였으며, 면 밀도 150 g/m²의 일방향 비 압착 패브릭(UD NCF)으로 전환하였다. Kia Scissors(Seattle, WA)사로부터 입수된 N7250 시리즈 전문가용 가위를 사용하여 CF 절단을 수행하였다.

[0066] 비 사이징 직조 Grafil 12k 패브릭을 또한, 카프로락탐, 헥사메틸렌 디아민, 아디프산 및 데칸디온산의 코폴리머(Elvamid® 8061) 0.3 wt%를 함유하는 메탄올 용액 중에 침지시킨 다음, 실온에서 24 시간 동안 건조하였다. 이 방법은 섬유의 총 중량을 기반으로 폴리아미드(Elvamid®)를 약 0.3 wt% 포함하는 폴리아미드 사이징 12k CF 패브릭을 만들었다.

[0067] 비 사이징 직조 Grafil 12k 패브릭을 또한 카프로락탐, 헥사메틸렌 디아민, 아디프산 및 데칸디온산의 코폴리머(Elvamid® 8023R) 0.3 wt%를 함유하는 메탄올 용액으로 분사 코팅하였다. 이러한 Elvamid의 출발 중량 평균 MW는 28,600 D였다.

[0068] 75 wt% 나일론 6,6(PA66) 및 25 wt% 나일론 6(PA6)을 포함하고, 두께가 0.01 cm인 지방족 나일론 수지 필름을 몇몇 라미네이트에 사용하였다. 이 조성물 중 PA66은 중량 평균 분자량이 32,000 g/mol인 열 안정화 폴리아미드로서, E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE)에 의해 공급되었다. 시차 주사 열량측정법(DSC)(주사 속도 10°C/분)에 의해 측정된 바에 의하면, PA66의 용융점은 약 260°C 내지 약 265°C이고, 유리 전이 온도는 약 40°C 내지 약 70°C이다. 본 조성물 중 PA6은 BASF, Co.(Florham Park, NJ)로부터 입수한 Ultramid B27이다. 이 PA66-PA6 배합물의 용융 점도는 전단율 1000 s⁻¹ 및 290°C에서 50 Pa s이다.

- [0069] 반 방향족 나일론 수지 필름을 배합물 형태로 사용하였다. 유리 전이 온도가 100°C이고, 용융점이 305°C인 PA66/6T를 50/50 비율로 PA6T/DT와 배합하였으며, 그 결과 전단율 1000 s⁻¹ 및 335°C에서 용융 점도가 85 Pa s 인 배합물을 제공하였다. 이 배합물의 용융점 및 유리 전이 온도는 각각 300°C 및 110°C였다.
- [0070] 본 실시예들에서 사용된 PA6T/DT는 헥사메틸렌 디아민, 테레프탈산(PA6T) 및 1,6-헥사메틸렌디아민(HMD) 및 2-메틸펜타메틸렌디아민(MPMD)으로 제조된 폴리아미드이다(HMD:MPMD = 50:50 몰%). 이 PA6T/DT의 용융점은 약 297 °C 내지 약 303°C이고, 유리 전이 온도는 약 130°C 내지 약 145°C이다. 이 PA6T/DT 기반 수지의 전단율 1000 s⁻¹ 및 335°C에서 용융 점도는 90 Pa s이다. 이 수지의 중량 평균 분자량은 25,000 g/mol이다.
- [0071] 수산화칼륨(KOH)은 Avantor Performance Chemicals사(Center Valley, PA)로부터 입수하였다. 수산화암모늄(NH₄OH) 및 인산(H₃PO₄)은 BDH Chemicals Ltd.(Poole, UK)로부터 입수하였다. 수산화나트륨(NaOH) 및 염화수소산(HCl)은 EMD Chemicals, Inc.(Gibbstown, NJ)로부터 입수하였다. 사용된 모든 물은 Millipore Synergy® UV 한외 정수기(Billerica, MA)에 의해 저항률 18 MΩ · cm로 한외 정제하였다. 겹 건조(ply drying)에 사용된 Absorbent Sontara® SPST™ 와이핑 시트(wiping sheet)는 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE)로부터 입수하였다. VWR International LLC(Radnor, PA)로부터 시판되는 VWR® 조정 가능 분사 보틀(용량 240 mL들이)을 용액의 분사 적용을 위해 사용하였다.
- [0072] 라미네이트 압착: 수지 필름을 90°C에서 적어도 1 시간 동안, VWR International LLC(Radnor, PA)로부터 시판되는 진공 오븐(모델 1410) 내에서 건조하였다. 수지 필름들을 탄소 섬유와 교대로 쌓아서, 340°C까지 가열된 수동식 유압 프레스 모델 C(Fred S. Carver, Inc.(Summit, NJ) 시판)를 사용하여 라미네이트로 열간 성형하였다. 열간 성형 후, 라미네이트를 실온에서 수동식 유압 프레스 모델 3912(Carver, Inc.(Wabash, IN) 시판)를 사용하여 가압 하에 냉각하였다. Kevlar® Thermount® 페이퍼를 압착 중 짜내어진 수지를 이동시키기 위한 프레임으로서 사용하였다. 분리 가능한 강철 압반들(치수 16.5 cm × 20.3 cm 및 16.5 cm × 15.2 cm)을 라미네이트와의 계면으로서 사용하였다. Henkel Corp.(Rocky Hill, CT)으로부터 입수한 Frekote® 55-NC 에어로졸 분사물을 이형제로서 사용하였다.
- [0073] 라미네이트 측정 제조물: 압착 후, 공극 측정과, 이후의 굽힘 기계 분석을 위해 MK Diamond Products, Inc. (Torrance, CA)로부터 시판되는 MK-377 타일 톱을 사용하여 적절한 치수로 라미네이트들을 잘랐다.
- [0074] 실시예 1:
- [0075] 수성 KOH 중에 소킹함으로써 처리된 TPU 사이징 직조 탄소 섬유로부터 라미네이트의 생성
- [0076] 물 200 mL 중에 KOH 1.14 g을 용해함으로써 KOH의 0.1 M 수용액을 제조하였으며, 이 용액을 유리 결정화 접시에 부었다. Grafil사의 직조 TPU-사이징 12k CF 겹(치수 12.7 cm × 12.7 cm) 3 개를, KOH 수용액 중에 15 분 동안 담그었다. 그 다음, 상기 CF 겹들을 처리 용액으로부터 꺼낸 후, Sontara® SPST™ 시트들 사이에서 건조하였으며, 진공 하에 90°C로 설정된 오븐 내에서 12 시간 동안 방치하였다.
- [0077] 도 1은, 처리된 직조 CF겹들과 PA66-PA6 배합물을 열간 성형 프레스에서 복합재로 고화하는데 사용된 압착 패키지(100)의 입체배열을 예시한다. 화살표(1)는, 고화 동안 열간 성형 프레스의 아래쪽 압반의 면(나타내지 않음)과 접촉했던, 압착 패키지의 아래쪽 강철 압반(5)(치수 16.5 cm × 20.3 cm) 면을 가리킨다. 화살표(3)는, 고화 동안 열간 성형 프레스의 위쪽 압반의 면(나타내지 않음)과 접촉했던, 압착 패키지의 위쪽 강철 압반(85)(치수 16.5 cm × 15.2 cm)의 면을 가리킨다. Frekote® 실리콘 에어로졸 분사물의 박층을 각 압반의 한쪽 면에 적용하였다. 라미네이트와의 계면을 보장하도록 압반(5)의 위에 Frekote® 층(10)을 적용하였다. 라미네이트와의 계면을 보장하도록 압반(85)의 아래쪽에 Frekote® 층(80)을 적용하였다. 바깥 치수가 11.4 cm × 11.4 cm이고, 안쪽 치수가 10.2 cm × 10.2 cm인 Kevlar® Thermount® 부직 페이퍼 프레임(15)을 Frekote® 층(10) 위에 고정하였다. PA66-PA6 배합물의 겹 2 개(20 및 25)(10.2 cm × 10.2 cm)를 차례로 쌓은 후, Kevlar® Thermount® 프레임(15) 내에 배치하였는데, 그 결과 겹들을 프레임 내부에 집중시켜 수지와 프레임 간에 접촉을 최소화하였다. 직조 TPU-사이징 CF(30)(12.7 cm × 12.7 cm)의 겹 1 개를 PA66-PA6 배합물 겹(25) 위에 놓았다. PA66-PA6 배합물의 겹 2 개(35 및 40)(10.2 cm × 10.2 cm)를 차례로 쌓아서 CF 겹(30)의 중앙에 놓았

다. 직조 TPU-사이징 CF(45)의 겹 1 개($12.7\text{ cm} \times 12.7\text{ cm}$)를 PA66-PA6 배합물 겹(40) 위에 놓았다. PA66-PA6 배합물 겹 2 개(50 및 55)($10.2\text{ cm} \times 10.2\text{ cm}$)를 차례로 쌓아서 CF 겹(45)의 중앙에 놓았다. 직조 TPU-사이징 CF(60)의 최종 겹($12.7\text{ cm} \times 12.7\text{ cm}$)을 PA66-PA6 배합물 겹(55) 위에 놓았다. PA66-PA6 배합물 수지의 최종 겹 2 개(65 및 70)($10.2\text{ cm} \times 10.2\text{ cm}$)를 차례로 쌓아서 CF 겹(60)의 중앙에 놓았다. 프레임(15)과 치수가 동일한 또 다른 Kevlar® Thermount® 프레임(75)을 PA66-PA6 배합물 수지 겹(70) 위에 놓았다. 라미네이트와의 계면을 보장하도록 안쪽을 향하는 Frekote® 층(80)과 함께 강철 압반(85)을 패키지 위에 놓음으로써 압착 패키지를 마무리하였다.

[0078] 라미네이트를 고화하기 위해 340°C 까지 예열된 열간 성형 프레스에 압착 패키지를 삽입하였다. 위쪽 프레스 압반과 압착 패키지 사이에 접촉이 이루어질 때까지 프레스를 밀폐하였으며, 패키지에 적용된 압력은 2.5 MPa 로 상승시켰다. 이 배치를 120 초 동안 유지하고 나서 이형하였다. 프레스 온도를 340°C 로 고정하도록 하기 위해서, 실제 라미네이트 온도는 약 10°C 더 낮게 하였다. 이후, 전체 압착 패키지를 열간 성형 프레스로부터 분리한 다음, 실온에서 압반들을 가지는 프레스에 삽입하였다. 위쪽 프레스 압반과 압착 패키지 사이에 접촉이 이루어질 때까지 이 냉각 프레스를 밀폐하였으며, 패키지에 적용된 압력은 2.5 MPa 로 상승시켰다. 실온까지 냉각한 후 압착 패키지를 냉각된 프레스로부터 분리하였으며, 라미네이트를 분리 가능한 압반들(5 및 85)로부터 이형하였다. 그 다음, 회전 톱을 사용하여 치수 $8.0\text{ cm} \times 8.2\text{ cm}$ 로 라미네이트를 잘랐으며, 공극 함량은 0.26%로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 $2.0\text{ cm} \times 8.0\text{ cm}$ 인 쿠큰 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 구하여진 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 51.9 GPa 및 745 MPa 이었다.

실시예 2:

[0080] 수성 KOH 중에 침지함으로써 처리된 TPU-사이징 직조 탄소 섬유로부터의 라미네이트 생성

[0081] 1초 동안 실시예 1에 기술된 바와 같이 제조된 KOH 수용액 0.1 M 중에 Grafil사의 직조 TPU-사이징 12k CF 겹(치수 $12.7\text{ cm} \times 12.7\text{ cm}$) 3 개를 담그어서 처리하였다. 그 다음, 상기 CF 겹들을 처리 용액으로부터 꺼낸 다음, Sontara® SPS™ 시트들 사이에서 건조하였으며, 90°C 로 설정된 오븐 내에서 진공 하에 12 시간 동안 방치하였다. 실시예 1에서와 동일한 수지와 함께 압착 패키지에 겹들을 삽입한 다음, PA66-PA6 배합물 겹들을 수지로서 사용하여 실시예 1에 기술된 바와 동일한 방식으로 라미네이트로 고화하였다. 그 다음, 회전 톱을 사용하여 치수 $7.7\text{ cm} \times 7.5\text{ cm}$ 로 라미네이트를 잘랐으며, 공극 함량은 0.63%로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 $2.0\text{ cm} \times 7.5\text{ cm}$ 인 쿠큰 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 구하여진 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 52.0 GPa 및 740 MPa 이었다.

비교 실시예 A:

[0083] 미처리 TPU-사이징 직조 탄소 섬유로부터의 라미네이트 제조

[0084] 실시예 1에서와 동일한 수지와 함께 Grafil사의 직조 TPU-사이징 12k CF 겹(치수 $12.7\text{ cm} \times 12.7\text{ cm}$) 3 개를 압착 패키지에 삽입하여 라미네이트로 고화한 다음, 회전 톱을 사용하여 실시예 1에 대해 기술된 바와 동일한 방식으로 잘랐다. 회전 톱을 사용하여 치수 $9.1\text{ cm} \times 9.5\text{ cm}$ 로 라미네이트를 잘랐으며, 공극 함량은 2.19%로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 $2.0\text{ cm} \times 8.0\text{ cm}$ 인 쿠큰 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 구하여진 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 47.5 GPa 및 535 MPa 이었다.

표 1

[0085] KOH-처리 및 미처리 직조 TPU-사이징 12k CF 패브릭을 포함하는 라미네이트들의 공극 함량 및 굽힘 기계 특성

실시예 번호	패브릭 유형	처리	압착 시간 (초)	이론상 밀도 (g/cm^3)	실측 밀도 (g/cm^3)	공극 함량 (%)	굽힘 모듈러스 (GPa)	굽힘 강도 (MPa)
1	TPU-사이징 12k 위브	0.1 M KOH (15 분 소��)	120	1.5412	1.5372	0.26	51.9	745
2	TPU-사이징 12k 위브	0.1 M KOH (침지)	120	1.5336	1.5239	0.63	52.0	740
A	TPU-사이징 12k 위브	미처리	120	1.5113	1.4781	2.19	47.5	535

[0086] 표 1은, 미처리 TPU-사이징 12k CF를 포함하는 라미네이트(비교 실시예 A)에 의해 달성된 특성들과 비교하였을 때, 확장 소킹(실시예 1) 또는 간단 침지(실시예 2) 중 어느 하나에 의해 KOH 수용액으로 처리된, TPU-사이징 12k CF를 포함하는 라미네이트에 의해 달성된, 개선된 특성들을 나타낸다. 각각의 라미네이트를 구성, 수지 함량, 압착 온도 및 압착 시간과 관련하여 동일한 방식으로 고화하였을 때, KOH-처리 CF를 포함하는 라미네이트는 더 작은 공극 함량과 향상된 굽힘 기계 특성을 나타낸다. 이 결과는, 수산화 이온과의 반응 시간에 의존하지 않는데, 이는 이와 같이 처리된 패브릭을 포함하는 라미네이트의 개선된 성능을 달성하는 데 필요한 것은 TPU-사이징 CF 및 KOH 용액 간 간단한 접촉뿐임을 입증하는 것이다.

[0087] 실시예 3:

[0088] 수성 KOH를 분사하여 처리된 TPU-사이징 직조 탄소 섬유로부터의 라미네이트 생성

[0089] 물 200 mL 중에 KOH 5.60 g을 용해하여 KOH의 0.5 M 수용액을 제조하였으며, 이후 이 용액을 분사 보틀에 부었다. Grafil사의 직조 TPU-사이징 12k CF 겹(치수 12.7 cm × 12.7 cm) 3 개를, 각각의 겹의 위로 향하는 표면에 KOH의 0.5 M 수용액 1 mL를 분사 보틀로 분사함으로써 상기 용액으로 처리하였다. 건조 패브릭의 각 겹의 중량은 약 8 g이었다. 분사 후, 110°C로 설정된 전공의 오븐 내에 10 분 동안 겹들을 방치하였다. 실시예 1에서와 동일한 수지와 함께 압착 패키지에 겹들을 삽입한 다음, 340°C 및 2.5 MPa에서의 열간 성형 동안 함침 기간을 120 초에서 90 초로 단축하였다는 것을 제외하고, 실시예 1에 대해 기술된 바와 동일한 방식으로 라미네이트로 고화하였다. 회전 톱을 사용하여 치수 9.3 cm × 9.1 cm로 라미네이트를 잘랐으며, 이때의 공극 함량은 0.63%인 것으로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 2.0 cm × 8.0 cm인 쿠톤 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 구하여진 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 55.3 GPa 및 805 MPa이었다.

[0090] 비교 실시예 B:

[0091] 미처리 TPU-사이징 직조 탄소 섬유로부터의 라미네이트 생성

[0092] 실시예 1에서와 동일한 수지와 함께 Grafil사의 직조 TPU-사이징 12k CF 겹(치수 12.7 cm × 12.7 cm) 3 개를 압착 패키지에 삽입한 다음, 340°C 및 2.5 MPa에서의 열간 성형 동안 함침 기간을 120 초에서 90 초로 단축하였다는 것을 제외하고, 실시예 1에 대해 기술된 바와 동일한 방식으로 라미네이트로 고화하였다. 치수 9.2 cm × 8.7 cm로 라미네이트를 잘랐으며, 이때의 공극 함량은 3.55%인 것으로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 2.0 cm × 8.0 cm인 쿠톤 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 구하여진 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 38.2 GPa 및 501 MPa이었다.

표 2

[0093] KOH-처리 및 미처리 직조 TPU-사이징 12k CF 패브릭을 포함하는 라미네이트들의 공극 함량 및 굽힘 기계 특성

실시예 번호	패브릭 유형	처리	압착 시간 (초)	이론상 밀도 (g/cm ³)	실측 밀도 (g/cm ³)	공극 함량 (%)	굽힘 모듈러스 (GPa)	굽힘 강도 (MPa)
3	TPU-사이징 12k 위브	0.5 M KOH (분사)	90	1.5113	1.4859	1.71	55.3	805
B	TPU-사이징 12k 위브	미처리	90	1.5113	1.4577	3.55	38.2	501

[0094] 표 2는, 미처리 TPU-사이징 12k CF를 포함하는 라미네이트(비교 실시예 B)에 의해 달성된 특성들과 비교하였을 때, 분사(실시예 3)에 의해 KOH 수용액으로 처리된, TPU-사이징 12k CF를 포함하는 라미네이트에 의해 달성된, 개선된 특성들을 나타낸다. 각각의 라미네이트를 구성, 수지 함량, 압착 온도 및 압착 시간과 관련하여 동일한 방식으로 고화하였을 때, KOH-처리 CF를 포함하는 라미네이트는 더 작은 공극 함량과 향상된 굽힘 기계 특성을 나타낸다. 이 결과는, 적은 용적의 KOH 수용액이 요망되는 반응을 달성하기에 충분하고, 처리 TPU-사이징 CF를

포함하는 개선된 성능의 라미네이트를 생성함을 입증하는 것이다. 실시예 3의 KOH 수용액의 총 적용률은 TPU-사이징 CF 8 g 당 1 mL 또는 TPU-사이징 1 g 당 수산화물 이온 21 mmol이다.

[0095] 실시예 4:

수성 KOH를 분사하여 처리된 TPU-사이징 직조 고 필라멘트 수 탄소 섬유로부터의 라미네이트 생성

Grafil사의 직조 TPU-사이징 30k CF 겹(치수 12.7 cm × 12.7 cm) 3 개를, 각각의 겹의 위로 향하는 표면에 실시예 3에서 제조된 KOH의 0.5 M 수용액 2 mL를 분사함으로써 상기 용액으로 처리하였다. 각 겹의 건조 중량은 약 10 g이었다. 110°C로 설정된 진공의 오븐 내에 10 분 동안 겹들을 방치하였다. 실시예 1의 수지를 사용하였으며, PA66-PA6 배합물의 추가 겹들을 PA66-PA6 배합물 겹들(20 및 25, 35 및 40, 그리고 65 및 70) 사이에 삽입하였다는 점을 제외하고, 실시예 1에 기술된 바와 같이 겹들을 라미네이트로 고화하였다. 치수 9.1 cm × 9.1 cm로 라미네이트를 잘랐으며, 이때의 공극 함량은 2.82%인 것으로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 2.0 cm × 8.0 cm인 쿠큰 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 구하여진 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 41.6 GPa 및 398 MPa이었다.

[0098] 비교 실시예 C:

미처리 TPU-사이징 직조 고 필라멘트 수 탄소 섬유로부터의 라미네이트 생성

Grafil사의 직조 TPU-사이징 30k CF 겹(치수 12.7 cm × 12.7 cm) 3 개를 실시예 1에서와 동일한 수지와 함께 압착 패키지에 삽입하고, PA66-PA6 배합물의 추가 겹들을 PA66-PA6 배합물 겹들(20 및 25, 35 및 40, 그리고 65 및 70) 사이에 삽입하였다는 점을 제외하고, 실시예 1에 대해 기술된 바와 동일한 방식으로 라미네이트로 고화한 다음, 회전톱으로 잘랐다. 치수 9.2 cm × 9.2 cm로 라미네이트를 잘랐으며, 이때의 공극 함량은 15.97%인 것으로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 2.0 cm × 8.0 cm인 쿠큰 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 구하여진 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 25.1 GPa 및 408 MPa이었다.

표 3

[0101] KOH-처리 및 미처리 직조 TPU-사이징 30k CF 패브릭을 포함하는 라미네이트들의 공극 함량 및 굽힘 기계 특성

실시예 번호	패브릭 유형	처리	압착 시간 (초)	이론상 밀도 (g/cm ³)	실측 밀도 (g/cm ³)	공극 함량 (%)	굽힘 모듈러스 (GPa)	굽힘 강도 (MPa)
4	TPU-사이징 30k 위브	0.5 M KOH (분사)	120	1.5336	1.4915	2.82	41.6	398
C	TPU-사이징 30k 위브	미처리	120	1.5336	1.3224	15.97	25.1	408

[0102] 표 3은, 미처리 TPU-사이징 30k CF를 포함하는 라미네이트(비교 실시예 C)에 의해 달성된 특성들과 비교하였을 때, KOH 수용액(실시예 4)으로 처리된, TPU-사이징 30k CF를 포함하는 라미네이트에 의해 달성된, 개선된 특성들을 나타낸다. 각각의 라미네이트를 구성, 수지 함량, 압착 온도 및 압착 시간과 관련하여 동일한 방식으로 고화하였을 때, KOH-처리 CF를 포함하는 라미네이트는 더 작은 공극 함량과 향상된 굽힘 기계 특성을 나타낸다.

[0103] 실시예 5:

수성 NaOH 중 침지에 의해 처리된 TPU-사이징 직조 탄소 섬유로부터의 라미네이트 생성

물 500 mL 중에 NaOH 2.02 g을 용해함으로써 CF 처리용 NaOH의 0.1 M 수용액을 제조하였으며, 이 용액 200 mL를 유리 결정화 접시에 부었다. Grafil사의 직조 TPU-사이징 12k CF 겹(치수 12.7 cm × 12.7 cm) 3 개를 상기 용액 중에 1 초 동안 담그었다. 그 다음, 상기 겹들을 처리 용액으로부터 꺼낸 다음, Sontara[®] SPS™ 시트들 사이에서 건조하였으며, 90°C로 설정된 오븐 내에서 진공 하에 12 시간 동안 방치하였다. 실시예 1의 수지와 동일한 수지를 사용하여 실시예 1에 기술된 바와 같이 상기 겹들을 라미네이트로 고화하였다. 회전톱을 사용하여 치수 7.6 cm × 7.4 cm로 라미네이트를 잘랐으며, 이때 공극 함량은 1.73%인 것으로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 2.0 cm × 7.5 cm인 쿠큰 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 구하여진 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 54.5 GPa 및 788 MPa이었다.

[0106] 비교 실시예 D:

수성 NH₄OH에 의해 처리된 TPU-사이징 직조 고 필라멘트 수 탄소 섬유로부터의 라미네이트 생성

물 493.2 mL로 28% NH₄OH 6.8 mL를 희석함으로써 CF 처리용 NH₄OH의 0.1 M 수용액을 제조하였으며, 이 용액을 유리 결정화 접시에 부었다. Grafil사의 직조 TPU-사이징 12k CF 겹(치수 12.7 cm × 12.7 cm) 3 개를 상기 용액 중에 1 초 동안 담그었다. 그 다음, 상기 겹들을 처리 용액으로부터 꺼낸 다음, Sontara[®] SPS™ 시트들 사이에서 건조하였으며, 90°C로 설정된 오븐 내에서 진공 하에 12 시간 동안 방치하였다. 실시예 1의 수지와 동일한 수지를 사용하여 상기 겹들을 실시예 1에 기술된 바와 같이 라미네이트로 고화하였다. 치수 9.3 cm × 9.1 cm로 라미네이트를 잘랐으며, 이때 공극 함량은 4.48%인 것으로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 2.0 cm × 8.0 cm인 쿠톤 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 구하여진 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 35.0 GPa 및 541 MPa이었다.

표 4

강염기 및 약염기로 처리된 직조 TPU-사이징 12k CF 패브릭을 포함하는 라미네이트의 공극 함량 및 굽힘 기계 특성

실시예 번호	패브릭 유형	처리	압착 시간 (s)	이론상 밀도 (g/cm ³)	실측 밀도 (g/cm ³)	공극 함량 (%)	굽힘 모듈러스 (GPa)	굽힘 강도 (MPa)
5	TPU-사이징 12k 위브	0.1 M NaOH (침지)	120	1.5396	1.5133	1.73	54.5	788
D	TPU-사이징 12k 위브	0.1 M NH ₄ OH	120	1.5396	1.5034	2.35	42.1	541
A	TPU-사이징 12k 위브	미처리	120	1.5113	1.4781	2.19	47.5	535

표 4는, 미처리 TPU-사이징 12k CF를 포함하는 라미네이트(비교 실시예 A)에 의해 달성된 특성들과 비교하였을 때, 간단 침지에 의해 NaOH 수용액으로 처리된 TPU-사이징 12k CF를 포함하는 라미네이트(실시예 5) 또는 NH₄OH 수용액으로 처리된 TPU-사이징 12k CF를 포함하는 라미네이트에 의해 달성된, 개선된 특성들을 나타낸다. 각각의 라미네이트를 구성, 수지 함량, 압착 온도 및 압착 시간과 관련하여 동일한 방식으로 고화하였을 때, NaOH-처리 CF를 포함하는 라미네이트는 미처리 또는 NH₄OH-처리 CF를 포함하는 라미네이트에 비하여 더 작은 공극 함량과 향상된 굽힘 기계 특성을 나타낸다. 이 결과는, 생성된 라미네이트가 개선된 특성들을 가질 수 있도록 만들기 위해 강 염기, 예를 들어 NaOH 또는 KOH로 TPU-사이징 CF를 처리하는 것의 필요성을 나타낸다. 약 염기, 예를 들어 NH₄OH의 처리는 동일한 결과를 달성하지 못하였다. NaOH 및 KOH의 pK_b 값은 각각 0.2 및 0.5였으나, NH₄OH의 pK_b 값은 4.8이었다.

[0111] 실시예 6:

수성 KOH 중에 소깅하여 처리된 일방향 비 압착 패브릭(UD NCF) 중 TPU-사이징 탄소 섬유로부터의 라미네이트 생성

실시예 1의 수지와 동일한 수지를 사용하여 Zoltek사의 TPU-사이징 UD NCF 겹 3 개(치수 10.2 cm × 10.2 cm)를, 실시예 1에 기술된 바와 같이 제조된 KOH 수용액 0.1 M로 처리하였다(담금, 1초). 그 다음, 상기 겹들을 처리 용액으로부터 꺼냈으며, Sontara[®] SPS™ 시트들 사이에서 건조하였으며, 90°C로 설정된 오븐 내에서 진공 하에 12 시간 동안 방치하였다.

도 2는, 처리된 UD NCF 겹들과 PA66-PA6 배합물을 열간 성형 프레스에서 복합재로 고화하는데 사용된 압착 패키

지(200)의 입체배열을 나타낸다. 화살표(101)는, 고화 동안 열간 성형 프레스의 아래쪽 압반의 면(나타내지 않음)과 접촉했던, 압착 패키지의 아래쪽 강철 압반(105)(치수 16.5 cm × 20.3 cm) 면을 가리킨다. 화살표(103)는, 고화 동안 열간 성형 프레스의 위쪽 압반의 면(나타내지 않음)과 접촉했던, 압착 패키지의 위쪽 강철 압반(190)(치수 16.5 cm × 15.2 cm)의 면을 가리킨다. Frekote® 실리콘 에어로졸 분사물의 박층을 각 압반의 한쪽 면에 적용하였다. 라미네이트와의 계면을 보장하도록 압반(105)의 위에 Frekote® 층(110)을 적용하였다. 라미네이트와의 계면을 보장하도록 압반(190)의 아래쪽에 Frekote® 층(185)을 적용하였다. 바깥 치수가 11.4 cm × 11.4 cm이고, 안쪽 치수가 10.2 cm × 10.2 cm인 Kevlar® Thermount® 부직 페이퍼 프레임(115)을 Frekote® 층(110) 위에 고정하였다. PA66-PA6 배합물의 겹(120)(7.6 cm × 7.6 cm) 1 개를 Kevlar® Thermount® 프레임(115) 상에 배치하였는데, 그 결과 상기 겹을 프레임 상에 집중하였다. UD NCF(125)(10.2 cm × 10.2 cm)의 겹 1 개를 PA66-PA6 배합물 겹(120) 위에 놓았다. PA66-PA6 배합물의 겹 2 개(130 및 135)(7.6 cm × 7.6 cm)를 차례로 쌓아서 UD NCF(125) 위에 놓았다. 직조 UD NCF(140)의 겹 1 개(10.2 cm × 10.2 cm)를 PA66-PA6 배합물 겹(135) 위에 놓았다. PA66-PA6 배합물의 겹 2 개(145 및 150)(7.6 cm × 7.6 cm)를 차례로 쌓아서 UD NCF(140) 위에 놓았다. 직조 UD NCF(155)의 겹(10.2 cm × 10.2 cm) 1 개를 PA66-PA6 배합물 겹(150) 위에 놓았다. PA66-PA6 배합물의 겹 2 개(160 및 165)(7.6 cm × 7.6 cm)를 차례로 쌓아서 UD NCF(155) 위에 놓았다. UD NCF 최종 겹(170)(10.2 cm × 10.2 cm)은 PA66-PA6 배합물 겹(165) 위에 놓았다. PA66-PA6 배합물의 최종 겹(175)(7.6 cm × 7.6 cm) 2 개를 UD NCF 겹(170) 위에 놓았다. 프레임(115)과 치수가 동일한 또 다른 Kevlar® Thermount® 프레임(180)은 PA66-PA6 배합물 겹(175) 위에 놓았다. 패키지 위에 라미네이트와의 계면을 보장하도록 안쪽으로 향하는 Frekote® 층(185)과 함께 강철 압반(190)을 놓음으로써 압착 패키지를 마무리하였다.

[0115]

라미네이트를 고화하기 위해 340°C까지 예열된 열간 성형 프레스에 압착 패키지를 삽입하였다. 위쪽 프레스 압반과 압착 패키지 사이에 접촉이 이루어질 때까지 프레스를 밀폐하였으며, 패키지에 적용된 압력은 2.5 MPa로 상승시켰다. 이 배치를 3 분 동안 유지하고 나서, 이형하였다. 이후, 전체 압착 패키지를 열간 성형 프레스로부터 분리한 다음, 실온에서 압반들을 가지는 프레스에 삽입하였다. 위쪽 프레스 압반과 압착 패키지 사이에 접촉이 이루어질 때까지 이 냉각 프레스를 밀폐하였으며, 패키지에 적용된 압력은 2.5 MPa로 상승시켰다. 실온까지 냉각한 후 압착 패키지를 냉각 프레스로부터 분리하였으며, 라미네이트를 분리 가능한 압반들(105 및 190)로부터 이형하였다. 그 다음, 공극 측정을 위해 회전 톱을 사용하여 치수 5.6 cm × 5.7 cm로 라미네이트를 잘랐으며, 공극 함량은 0.28%로 측정되었다. 공극 측정 후, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 1.25 cm × 5.0 cm인 쿠톤 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 구하여진 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 20.1 GPa 및 449 MPa이었다.

[0116]

비교 실시예 E:

[0117]

일방향 비 압착 패브릭(UD NCF) 중 미처리 TPU-사이징 탄소 섬유로부터의 라미네이트 생성

[0118]

Zoltek사의 TPU-사이징 UD NCF 겹(치수 12.7 cm × 12.7 cm) 3 개. 실시예 6에 기술된 바와 같이, 이 CF 겹들을 압착 패키지에 삽입하여, 라미네이트로 고화하였다. 그 다음, 회전 톱을 사용하여 치수 5.7 cm × 6.3 cm로 라미네이트를 잘랐으며, 이때 공극 함량은 3.46%인 것으로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 1.25 cm × 5.0 cm인 쿠톤 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 구하여진 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 17.7 GPa 및 414 MPa이었다.

표 5

[0119]

KOH-처리 및 미처리 TPU-사이징 UD NCF 패브릭을 포함하는 라미네이트들의 공극 함량 및 굽힘 기계 특성

실시예 번호	패브릭 유형	처리	압착 시간 (s)	이론상 밀도 (g/cm ³)	실측 밀도 (g/cm ³)	공극 함량 (%)	굽힘 모듈러스 (GPa)	굽힘 강도 (MPa)
6	TPU-사이징 NCF	0.1 M KOH (침지)	180	1.5113	1.5071	0.28	20.1	449
E	TPU-사이징 NCF	미처리	180	1.5113	1.459	3.46	17.7	414

[0120] 표 5는, 미처리 TPU-사이징 NCF 탄소 섬유를 포함하는 라미네이트(비교 실시예 E)에 의해 달성되는 특성들과 비교하였을 때, KOH 수용액으로 처리된 TPU-사이징 UD NCF 탄소 섬유를 포함하는 라미네이트(실시예 6)에 의해 달성된, 개선된 특성들을 나타낸다. 각각의 라미네이트를 구성, 수지 함량, 압착 온도 및 압착 시간과 관련하여 동일한 방식으로 고화하였을 때, KOH-처리 CF를 포함하는 라미네이트는 더 작은 공극 함량과 향상된 굽힘 기계 특성을 나타낸다. 이 라미네이트들 중 CF는 TPU-사이징되어, 방향에 있어서는 일방향이므로, 이 결과는 패브릭 구조가 KOH-처리된 탄소 섬유를 포함하는 라미네이트의 특성 개선에서 어떠한 역할도 하지 않음을 나타낸다. 실제로, 개선된 굽힘 기계 특성들을 가지는 라미네이트는 섬유 방향에는 상관 없이 패브릭들로부터 생성될 수 있는데, 이 경우 한 가지 요구조건은 특정 성분 사이징된 CF 겹들의 OH 수용액 처리이다.

실시예 7:

[0122] 수성 KOH 분사에 의해 처리된 TPU-사이징 직조 탄소 섬유 및 반 방향족 나일론을 사용하는 라미네이트의 생성

[0123] Grafil사의 직조 TPU-사이징 12k CF 겹(치수 $12.7 \text{ cm} \times 12.7 \text{ cm}$) 3 개를, 각 겹의 위로 향하는 표면에 실시예 3에서 제조된 KOH 수용액 0.5 M 1 mL를 분사함으로써 상기 용액으로 처리하였다. 110°C로 설정된 진공 하의 오븐 내에 10 분 동안 겹들을 방치하였다. 상기 겹들을 PA6T/DT-기반 수지와 함께 압착 패키지에 삽입한 다음, 온도는 더 높고(390°C), 이 온도 및 2.5 MPa에서의 열간 성형 동안 함침 기간을 120 초에서 90 초로 단축하였으며, PA66-PA6 배합물을 반 방향족 나일론 수지(PA6T/DT)로 대체하였다는 점을 제외하고, 실시예 1에 대해 기술된 바와 동일한 방식으로 라미네이트로 고화하였다. 치수 $9.1 \text{ cm} \times 7.6 \text{ cm}$ 로 라미네이트를 잘랐으며, 이때 공극 함량은 1.41%인 것으로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 $2.0 \text{ cm} \times 7.6 \text{ cm}$ 인 쿠툐 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 57.6 GPa 및 754 MPa인 것으로 측정되었다.

비교 실시예 G:

[0125] 반 방향족 나일론 수지 및 미처리 TPU-사이징된 직조 탄소 섬유가 사용되는 라미네이트의 생성

[0126] Grafil사의 직조 TPU-사이징 12k CF 겹(치수 $12.7 \text{ cm} \times 12.7 \text{ cm}$) 3 개를 압착 패키지에 삽입한 다음, 라미네이트로 고화하였다. 이 겹 3 개를 실시예 7의 수지와 동일한 수지와 함께 압착 패키지에 삽입한 후, 온도는 더 높고(390°C), 이 온도 및 2.5 MPa에서의 열간 성형 동안 함침 기간을 120 초에서 90 초로 단축하였으며, PA66-PA6 배합물을 반 방향족 나일론 수지(PA6T/DT)로 대체하였다는 점을 제외하고, 실시예 1에 대해 기술된 바와 동일한 방식으로 라미네이트로 고화하였다. 치수 $9.2 \text{ cm} \times 8.7 \text{ cm}$ 로 라미네이트를 잘랐으며, 이때 공극 함량은 3.55%인 것으로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 $2.0 \text{ cm} \times 8.0 \text{ cm}$ 인 쿠툐 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 40.0 GPa 및 680 MPa인 것으로 측정되었다.

표 6

[0127] 고온 나일론 기반 수지 및 KOH-처리 및 미처리 직조 비사이징 12k CF 패브릭을 포함하는 라미네이트들의 공극 함량 및 굽힘 기계 특성들

실시예 번호	패브릭 유형	처리	압착 시간 (s)	이론상 밀도 (g/cm^3)	실측 밀도 (g/cm^3)	공극 함량 (%)	굽힘 모듈러스 (GPa)	굽힘 강도 (MPa)
7	TPU-사이징 12k 위브	0.5 M KOH (분사)	90	1.5396	1.5182	1.41	57.6	754
G	TPU-사이징 12k 위브	미처리	90	1.5113	1.4577	3.55	40.0	680

[0128] 표 6은, 미처리 TPU-사이징 12k CF를 포함하는 라미네이트(비교 실시예 G)에 의해 달성된 특성들과 비교하였을 때, KOH 수용액 처리된 TPU-사이징 12k CF 및 고온 반 방향족 나일론 수지를 포함하는 라미네이트(실시예 7)에 의해 달성된, 개선된 특성들을 나타낸다. 각각의 라미네이트를 구성, 수지 함량, 압착 온도 및 압착 시간과 관련하여 동일한 방식으로 고화하였을 때, KOH-처리 CF를 포함하는 라미네이트는 더 작은 공극 함량과 향상된 굽

힘 기계 특성을 나타낸다.

[0129] 실시예 8:

[0130] 수성 KOH 분사에 의해 처리된 폴리아미드-사이징 직조 탄소 섬유 패브릭으로부터의 라미네이트 생성

[0131] 0.3 wt% Elvamid[®]-사이징 직조 12k CF 겹(치수 12.7 cm × 12.7 cm) 3 개를, 각 겹의 위로 향하는 표면에 실시 예 3에서 제조된 KOH 수용액 0.5 M 1 mL를 분사함으로써 상기 용액으로 처리하였다. 110°C로 설정된 진공 하의 오븐 내에 10 분 동안 겹들을 방치하였다. 실시예 1의 수지와 동일한 수지를 사용하여, 340°C 및 2.5 MPa에서의 열간 성형 동안 함침 기간을 120 초에서 90 초로 단축하였다는 것을 제외하고, 실시예 1에 기술된 바와 같이 겹들을 라미네이트로 고화하였다. 치수 9.3 cm × 9.2 cm로 라미네이트를 잘랐으며, 이때 공극 함량은 1.70%인 것으로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 2.0 cm × 8.0 cm인 쿠톤 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 50.2 GPa 및 758 MPa인 것으로 측정되었다.

[0132] 비교 실시예 H

[0133] Elvamid[®]-사이징 직조 탄소 섬유 패브릭으로부터의 라미네이트 생성

[0134] 0.3 wt% Elvamid[®]-사이징 직조 탄소 섬유 패브릭 겹(치수 12.7 cm × 12.7 cm) 3 개를, 실시예 1의 수지와 동일한 수지와 함께 압착 패키지에 삽입하였고, 340°C 및 2.5 MPa에서의 열간 성형 동안 함침 기간을 120 초에서 90 초로 단축하였다는 것을 제외하고, 실시예 1에 대해 기술된 바와 동일한 방식으로 라미네이트로 고화하였다. 회전 톱을 사용하여 치수 9.2 cm × 9.1 cm로 라미네이트를 잘랐으며, 이때 공극 함량은 4.76%인 것으로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 2.0 cm × 8.0 cm인 쿠톤 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 32.1 GPa 및 512 MPa인 것으로 측정되었다.

표 7

[0135] KOH로 처리된 직조 TPU-사이징 12k CF 패브릭을 포함하는 라미네이트들의 굽힘 기계 특성들과 공극 함량

실시예 번호	패브릭 유형	처리	압착 시간 (s)	이론상 밀도 (g/cm ³)	실측 밀도 (g/cm ³)	공극 함량 (%)	굽힘 모듈러스 (GPa)	굽힘 강도 (MPa)
8	Elvamid [®] -사이징 12k 위브	0.5 M KOH (분사)	90	1.5113	1.4860	1.70	50.2	758
H	Elvamid [®] -사이징 12k 위브	미처리	90	1.5113	1.4426	4.76	32.1	512

[0136] 표 7은, 미처리 Elvamid[®]-사이징 12k CF를 포함하는 라미네이트(비교 실시예 H)에 의해 달성된 특성들과 비교하였을 때, KOH 수용액 처리된 Elvamid[®]-사이징 12k CF를 포함하는 라미네이트(실시예 8)에 의해 달성된, 개선된 특성들을 나타낸다. 각각의 라미네이트를 구성, 수지 함량, 압착 온도 및 압착 시간과 관련하여 동일한 방식으로 고화하였을 때, KOH-처리 CF를 포함하는 라미네이트는 더 작은 공극 함량과 향상된 굽힘 기계 특성을 나타낸다. 이 결과는, TPU-사이징 12k CF를 포함하는 라미네이트들(실시예 2 및 비교 실시예 A)에서의 결과와 유사하며, 사이징과 함께 진행되는 KOH와의 반응은 비 특이적이며, 이때 TPU 사이징의 카르바메이트 작용기는 가수분해될 수 있을 뿐만 아니라, 이 반응은 또한 Elvamid[®] 중 폴리아미드 작용기로 달성될 수 있음을 나타낸다.

[0137] 비교 실시예 K:

[0138] 수성 KOH 분사에 의해 처리된 에폭시-사이징 직조 탄소 섬유로부터의 라미네이트 생성

[0139] Toray사의 직조 에폭시-사이징 12k CF 겹(치수 12.7 cm × 12.7 cm) 3 개를, 각 겹의 위로 향하는 표면에 실시 예 3에서 제조된 KOH 수용액 0.5 M 1 mL를 분사함으로써 상기 용액으로 처리하였다. 110°C로 설정된 진공 하의

오븐 내에 10 분 동안 겹들을 방치하였다. 실시예 1의 수지와 동일한 수지를 사용하여, 340°C 및 2.5 MPa에서의 열간 성형 동안 함침 기간을 120 초에서 90 초로 단축하였다는 것을 제외하고, 실시예 1에 기술된 바와 같이 겹들을 라미네이트로 고화하였다. 회전 톱을 사용하여 치수 9.2 cm × 8.9 cm로 라미네이트를 잘랐으며, 이때 공극 함량은 4.95%인 것으로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 2.0 cm × 8.0 cm인 쿠큰 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 34.2 GPa 및 526 MPa인 것으로 측정되었다.

[0140] 비교 실시예 L:

[0141] 미처리 에폭시-사이징된 직조 탄소 섬유로부터의 라미네이트 생성

[0142] Toray사의 직조 에폭시-사이징 12k CF 겹(치수 12.7 cm × 12.7 cm) 3 개를, 340°C 및 2.5 MPa에서의 열간 성형 동안 함침 기간을 120 초에서 90 초로 단축하였다는 것을 제외하고, 실시예 1에 대해 기술된 바와 동일한 방식으로, 압착 폐기지로 삽입하여 라미네이트로 고화한 다음 회전 톱을 사용하여 잘랐다. 실시예 1의 수지와 동일한 수지를 사용하였다. 치수 9.4 cm × 9.1 cm로 라미네이트를 잘랐으며, 이때 공극 함량은 4.47%인 것으로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 2.0 cm × 8.0 cm인 쿠큰 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 32.8 GPa 및 560 MPa인 것으로 측정되었다.

표 8

[0143] KOH-처리 및 미처리 직조 에폭시-사이징 12k CF 패브릭을 포함하는 라미네이트의 공극 함량 및 굽힘 기계 특성
들

실시예 번호	패브릭 유형	처리	압착 시간 (s)	이론상 밀도 (g/cm ³)	실측 밀도 (g/cm ³)	공극 함량 (%)	굽힘 모듈러스 (GPa)	굽힘 강도 (MPa)
3	TPU-사이징 12k 위브	0.5 M KOH (분사)	90	1.5113	1.4859	1.71	55.3	805
8	Elvamid [®] - 사이징 12k 위브	0.5 M KOH (분사)	90	1.5113	1.4860	1.70	50.2	758
K	에폭시-사이징 12k 위브	0.5 M KOH (분사)	90	1.5113	1.4401	4.95	34.2	526
L	에폭시-사이징 12k 위브	미처리	90	1.5113	1.4437	4.47	32.8	560

[0144] 표 8은, 미처리 에폭시-사이징 CF를 포함하는 라미네이트(비교 실시예 L)에 의해 달성된 특성들과 비교하였을 때, KOH 수용액으로 CF를 처리하더라도 에폭시-사이징 CF를 포함하는 라미네이트(비교 실시예 K)의 특성들에는 개선이 달성되지 않았음을 나타낸다. 이와는 대조적으로, 실시예 3은 염기로 처리된 TPU-사이징 탄소 섬유에 대한 결과들을 나타내고, 실시예 8은 염기로 처리된 폴리아미드-사이징(Elvamid[®]) 탄소 섬유에 대한 결과들을 나타내는데, 이것들 둘 다는 굽힘 모듈러스와 굽힘 강도의 극적인 개선과 공극 함량의 상당한 감소를 나타낸다. 이러한 라미네이트들 모두를 구성, 수지 함량, 압착 온도 및 압착 시간의 관점에서 동일한 방식으로 고화하였다. 에폭시-사이징 탄소 섬유는, 이 섬유를 염기로 처리하였건 처리하지 않았건 간에 불량한 라미네이트를 생성한 반면, 염기로 처리된 TPU- 및 폴리아미드-사이징 탄소 섬유는 개선된 라미네이트를 생성하였다. 이 결과는, CF에 대한 사이징 유형은 본 처리의 효능에 중요함을 나타낸다.

[0145] 비교 실시예 M:

[0146] 수성 KCl 분사에 의해 처리된 TPU-사이징 직조 탄소 섬유로부터의 라미네이트 생성

[0147] 물 200 mL 중에 KCl 7.48 g을 용해하여 KCl의 0.5 M 수용액을 제조하였다. Grafil사의 직조 TPU-사이징 12k CF 겹(치수 12.7 cm × 12.7 cm) 3 개를, 각각의 겹의 위로 향하는 표면에 KCl의 0.5 M 수용액 1 mL를 분사함으로써 상기 용액으로 처리하였다. 110°C로 설정된 진공의 오븐 내에 10 분 동안 겹들을 방치하였다. 실시예 1에서와 동일한 수지를 사용하여, 340°C 및 2.5 MPa에서의 열간 성형 동안 함침 기간을 120 초에서 90 초로 단축하였

다는 것을 제외하고, 실시예 1에 기술된 바와 동일한 방식으로 겹들을 라미네이트로 고화하였다. 치수 9.3 cm × 9.2 cm로 라미네이트를 잘랐으며, 이때의 공극 함량은 5.26%인 것으로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 2.0 cm × 8.0 cm인 쿠톤 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 구하여진 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 38.5 GPa 및 537 MPa이었다.

[0148] 비교 실시예 N:

HCl 중 침지에 의해 처리된 TPU-사이징 직조 탄소 섬유로부터의 라미네이트 생성

진한 인산 1.7 mL를 물 198.3 mL로 희석하여 염화수소산 0.1 M 용액을 생성하였다. Grafil사의 직조 TPU-사이징 12k CF 겹(치수 12.7 cm × 12.7 cm) 3 개를 상기 염화수소산 0.1 M 용액으로 처리하였다(담금, 1 초). 그 다음, 상기 겹들을 Sontara[®] SPSTM 시트들 사이에서 건조하였으며, 90°C로 설정된 오븐 내에서 진공 하에 12 시간 동안 방치하였다. 실시예 1에서와 동일한 수지를 사용하여 실시예 1에 기술된 바와 동일한 방식으로 겹들을 라미네이트로 고화하였다. 치수 8.1 cm × 7.9 cm로 라미네이트를 잘랐으며, 이때의 공극 함량은 2.85%인 것으로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 2.0 cm × 8.0 cm인 쿠톤 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 구하여진 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 40.6 GPa 및 592 MPa이었다.

표 9

[0151] 강산 및 수성 금속 할로겐화물 염 용액으로 처리된 직조 TPU-사이징 12k CF 패브릭을 포함하는 라미네이트들의 공극 함량 및 굽힘 기계 특성

실시예 번호	패브릭 유형	처리	압착 시간 (s)	이론상 밀도 (g/cm ³)	실측 밀도 (g/cm ³)	공극 함량 (%)	굽힘 모듈러스 (GPa)	굽힘 강도 (MPa)
M	TPU-사이징 12k 위브	0.5 M KCl (분사)	90	1.5113	1.4357	5.26	38.5	537
B	TPU-사이징 12k 위브	미처리	90	1.5113	1.4577	3.55	38.2	501
N	TPU-사이징 12k 위브	0.1 M HCl (침지)	120	1.5113	1.4693	2.85	40.6	592
A	TPU-사이징 12k 위브	미처리	120	1.5113	1.4781	2.19	47.5	535
3	TPU-사이징 12k 위브	0.5 M KOH (분사)	90	1.5113	1.4859	1.71	55.3	805

[0152] 표 9는, 미처리 CF 패브릭을 포함하는 라미네이트의 비 염기성 용액 처리와 비교하였을 때, TPU-사이징 CF의 비 염기성 용액 처리는, 개선된 특성들을 가지는 라미네이트에 혼입될 수 있는 처리 패브릭에 영향을 주지 않음을 나타낸다. KCl 수용액은 요망되는 처리 CF 제조물(비교 실시예 M)을 생성함에 있어서 KOH로서도 존재하는 칼륨 이온이 어떠한 역할도 하지 않음을 나타내도록 선택되었다. HCl은, 산과 TPU 사이징의 반응이 요망되는 처리 CF 제조물(비교 실시예 N)을 만들 수 없음을 나타내도록 선택되었다. 실시예 3은 염기(KOH)로 처리된 TPU-사이징 탄소 섬유에 의해 생성된 결과들을 비교하기 위해 포함되었으며, 이 경우 명백하게 공극 함량은 상당히 감소하였고, 기계 특성들은 개선되었다.

[0153] 비교 실시예 O:

[0154] 수성 KOH 분사 처리 후 산 처리된 TPU-사이징 직조 탄소 섬유로부터의 라미네이트 생성

[0155] Grafil사의 직조 TPU-사이징 12k CF 겹(치수 12.7 cm × 12.7 cm) 3 개를, 각 겹의 위로 향하는 표면에 실시예 3에서 제조된 KOH의 0.5 M 수용액 1 mL를 분사함으로써 상기 용액으로 처리하였다. 그 다음, 110°C로 설정된 진공의 오븐 내에 10 분 동안 겹들을 방치하였다. 그 다음, 각각의 겹에, KOH 수용액으로 미리 분사된 면과 동일한 면에 진한 인산 0.1 mL를 물 199.9 mL로 희석하여 제조한 0.005 M의 인산 용액 1 mL를 분사하였다. 그 다음, 110°C로 설정된 진공의 오븐 내에 10 분 동안 겹들을 방치하였다. 실시예 1에서와 동일한 수지를 사용하여, 340 °C 및 2.5 MPa에서의 열간 성형 동안 함침 기간을 120 초에서 90 초로 단축하였다는 것을 제외하고, 실시예 1에

기술된 바와 같이 겹들을 라미네이트로 고화하였다. 치수 8.9 cm × 8.7 cm로 라미네이트를 잘랐으며, 이때의 공극 함량은 3.03%인 것으로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 2.0 cm × 8.0 cm인 쿠플 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 구하여진 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 40.1 GPa 및 571 MPa이었다.

[0156] 비교 실시예 P:

수성 KOH 분사 처리 후 세정하여 처리된 TPU-사이징 직조 탄소 섬유로부터의 라미네이트 생성

Grafil사의 직조 TPU-사이징 12k CF 겹(치수 12.7 cm × 12.7 cm) 3 개를, 각 겹의 위로 향하는 표면에 실시예 3에서 제조된 KOH의 0.5 M 수용액 1 mL를 분사함으로써 상기 용액으로 처리하였다. 그 다음, 110°C로 설정된 진공의 오븐 내에 10 분 동안 겹들을 방치하였다. 그 다음, 각 겹을 중류수 200 mL중에 소킹하여 세정 후 헹구었으며, 이 과정은 새로운 수용액 중에서 2 회 더 반복하였다. 이후, 110°C로 설정된 진공의 오븐 내에 10 분 동안 겹들을 방치하였다. 실시예 1에서와 동일한 수지를 사용하여, 340°C 및 2.5 MPa에서의 열간 성형 동안 함침 기간을 120 초에서 90 초로 단축하였다는 것을 제외하고, 실시예 1에 기술된 바와 같이 겹들을 라미네이트로 고화하였다. 치수 8.9 cm × 8.7 cm로 라미네이트를 잘랐으며, 이때의 공극 함량은 3.03%인 것으로 측정되었다. 그 다음, 굽힘 기계 분석을 위해 치수 2.0 cm × 8.0 cm인 쿠플 2 개를 라미네이트로부터 잘랐으며, 이로부터 구하여진 평균 굽힘 모듈러스 및 굽힘 강도는 각각 40.1 GPa 및 571 MPa이었다.

표 10

KOH로 처리된 다음, 세정되거나 또는 장산으로 처리된 직조 TPU-사이징 12k CF 패브릭을 포함하는 라미네이트의 공극 함량 및 굽힘 기계 특성들

실시예 번호	패브릭 유형	처리	압착 시간 (s)	이론상 밀도 (g/cm ³)	실측 밀도 (g/cm ³)	공극 함량 (%)	굽힘 모듈러스 (GPa)	굽힘 강도 (MPa)
3	TPU-사이징 12k CF	0.5 M KOH (분사)	90	1.5113	1.4859	1.71	55.3	805
B	TPU-사이징 12k CF	미처리	90	1.5113	1.4577	3.55	38.2	501
0	TPU-사이징 12k CF	0.5 M KOH (분사) / 전조 / 0.005 M H ₃ PO ₄ (분사)	90	1.5113	1.4668	3.03	40.1	571
P	TPU-사이징 12k CF	0.5 M KOH (분사) / 전조 / 3 회 세정	90	1.5396	1.4338	7.38	28.9	488

표 10의 결과들은, 비교 실시예 0에서와 같이 탄소 섬유 표면상 잔류 수산화물 이온이 중화될 때, 또는 비교 실시예 P에서와 같이 탄소 섬유 표면상 잔류 수산화물 이온이 씻겨 나갈 때, 이 섬유로 제조된 TPC는, 동일한 방식으로 제조되며 수산화물로 처리되고, 중화되지 않거나 세정되지 않은 탄소 섬유를 사용하여 제조된 TPC에 비하여, 공극 함량은 크며, 굽힘 모듈러스와 굽힘 강도는 떨어짐을 나타낸다.

[0161] 처리된 탄소 섬유의 특성규명

[0162] 크기 배제 크로마토그래피(SEC):

크기 배제 크로마토그래피(SEC) 또는 젤 투과 크로마토그래피(GPC)는 폴리머의 분자량을 확인하기 위한 간단한 방법으로서, 분석물에 대한 용리 시간의 크로마토그램은 분자량으로 전환 해석될 수 있다.

[0164] TPU-사이징 탄소 섬유에 대한 결과들

N,N-디메틸포름아미드(DMF) 중에 탄소 섬유를 소킹함으로써 미처리 및 염기 처리 TPU-사이징 탄소 섬유로부터의 사이징을 제거하였다.

DMF 추출물을 회전 증발기 상에서 증발하였으며, 그 결과 과량의 DMF를 제거하였다. 이로부터 생성된 잔류물을 대상으로 Waters Corporation(Milford, MA)의 AllianceTM 2695 분리 모듈을 사용하여 SEC를 수행하였으며, 이

때 검출은 시차 굴절계에 의해 수행하였다. 테트라하이드로푸란을 이동상으로 사용하였다. Agilent사의 PLgel 혼합형-C 컬럼 2 개와, PLgel 500A 컬럼 1 개를 사용하였는데, 이것들 모두를 연속으로 사용하여 상이한 분자량의 성분들을 분리하였다. 온도는 40°C였고, 유속은 1.00 mL/분이었으며, 주입 용적은 100 마이크로리터였다. 시료는 THF 중에서 1 mg/mL였다. 컬럼 교정 기준은 산화폴리에틸렌(PEO)이었다.

[0167] 염기 처리된 TPU-사이징 탄소 섬유로부터 추출된 사이징의 수 평균 분자량(M_n) 및 중량 평균 분자량(M_w)은, 염기로 처리되지 않은 TPU-사이징 탄소로부터 추출된 사이징의 M_n 및 M_w 와 함께 표 11에 나타내어져 있다.

표 11

미처리 및 염기 처리된 탄소 섬유로부터 추출된 TPU의 분자량		
표본	$M_n(D)$	$M_w(D)$
미처리	1316	9174
KOH-처리	668	2630

폴리아미드-사이징 탄소 섬유에 대한 결과들

[0170] 비 사이징 직조 Grafil 12k 탄소 섬유 패브릭을, 1 wt% Elvamid® 8023R(카프로락탐, 헥사메틸렌 디아민, 아디프산 및 데칸디온산의 코폴리머)을 함유하는 메탄올 용액으로 분사 코팅한 다음, 실온에서 24 시간 동안 건조하였다. 이 방법으로부터 섬유 총 중량을 기준으로 Elvamid® 사이징 고체 약 3 wt%를 포함하는 Elvamid® 사이징 12k CF 패브릭을 생성하였다.

[0171] 3 wt% Elvamid®-사이징 CF 패브릭에, 0.5M KOH를 분사한 다음, 110°C에서 10 분 동안 건조하였다. 그 다음, 메탄올을 사용하여 패브릭으로부터 Elvamid® 사이징을 추출하였고, 이를 TPU-사이징을 위한 조건과 동일한 조건 하에 SEC로 보냈다. 평균 분자량은 이하 표 12에 나열되어 있다.

표 12

염기 처리 CF로부터 추출된 Elvamid® 8023R 및 Elvamid® 8023R의 분자량		
표본	$M_n(D)$	$M_w(D)$
미처리 Elvamid® 8023R	10700	28600
KOH-처리 Elvamid® 8023 사이징	1300	17600

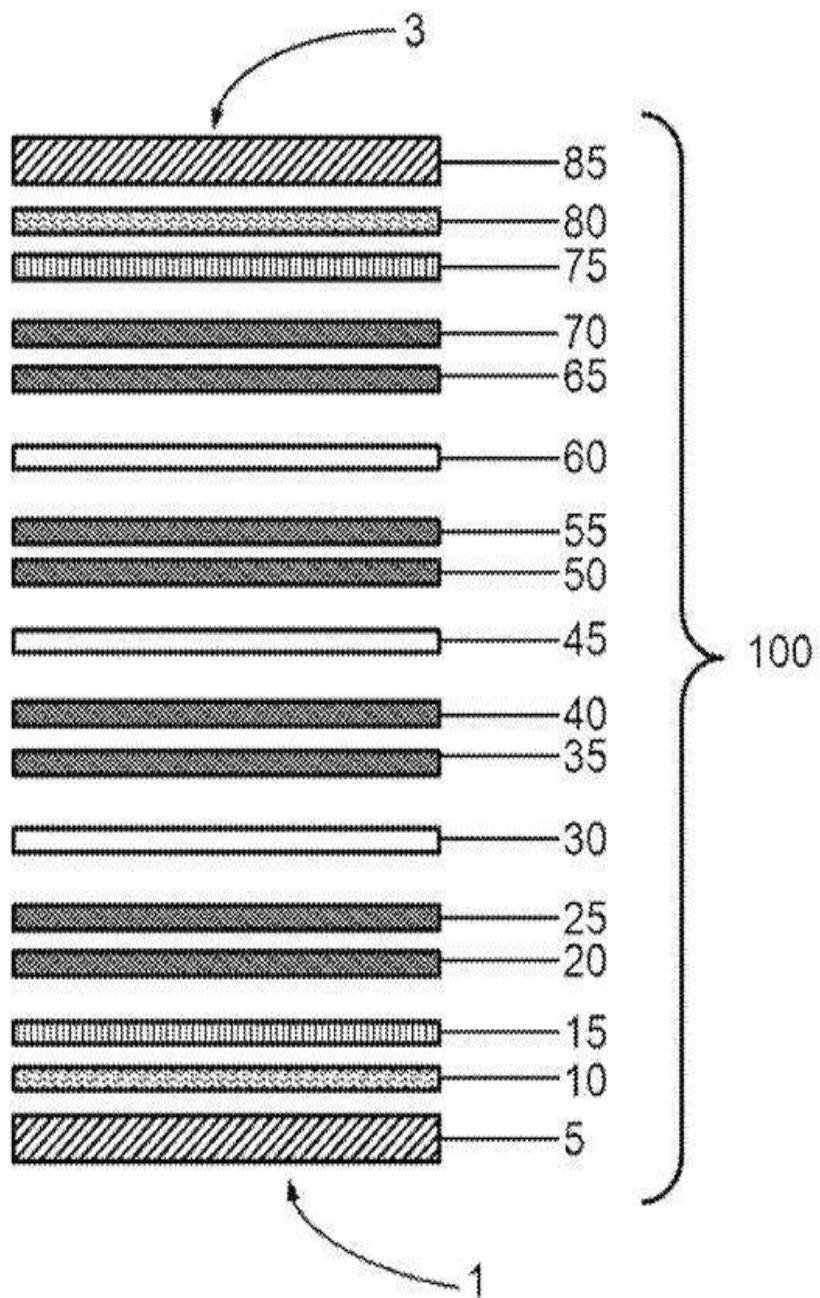
염기 처리된 탄소 섬유 상 표면 수산화물 이온 농도

[0174] TPU-사이징 CF의 15" × 5" 조각을 탈이온화(DI) 물 30 mL 중에 15 분 동안 보관하였고, 이때 이 용액의 pH는 7.56인 것으로 측정되었다. 본 발명의 바람직한 구현예에 따라서, 이 절차는 추후 0.5 M KOH 수용액 3 mL를 분사한 균등 시료를 대상으로 반복 수행한 후, 진공 하에 10 분 동안 110°C에서 건조하였다. 물 30 mL 중에 15 분 동안 소킹한 후 용액의 pH 값은 10.49였다. 미처리 시료로부터 처리 시료에 이르기까지의 pH 값 증가는, 처리 시료에 대해 잔류 수산화물 이온 농도의 1000 배 증가에 상응하였다. 이는, CF 표면 상에 수산화물 약 1.5 mg (약 90 μmol)이 존재하였음을 의미한다.

[0175] 이러한 유형의 추가 실험들과 산정들은 잔류 수산화물 이온 농도가, 섬유재 면 밀도 540 g/m^2 및 사이징 함량 0.3 wt%를 기반으로 사이징 1 g 당 0.01 mmol 내지 35 mmol OH⁻의 범위이거나 탄소 섬유 1 m² 당 0.02 mmol 내지 57.4 mmol OH⁻의 범위, 그리고 섬유재 면 밀도 370 g/m^2 및 사이징 함량 0.3 wt%를 기반으로 탄소 섬유 1 m² 당 0.01 mmol 내지 38.9 mmol OH⁻의 범위임을 규명하였다.

도면

도면1



도면2

