



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월15일
(11) 등록번호 10-2203567
(24) 등록일자 2021년01월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/24 (2006.01) C08G 65/00 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) C08K 9/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 5/24 (2013.01)
C08G 65/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7010236
- (22) 출원일자(국제) 2013년12월23일
심사청구일자 2018년09월14일
- (85) 번역문제출일자 2015년04월21일
- (65) 공개번호 10-2015-0102940
- (43) 공개일자 2015년09월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2013/003008
- (87) 국제공개번호 WO 2014/102605
국제공개일자 2014년07월03일
- (30) 우선권주장
61/746,216 2012년12월27일 미국(US)
61/906,705 2013년11월20일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2012211310 A*
WO2012116261 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
도레이 카부시카가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2조메 1-1
- (72) 발명자
구엔, 펠릭스, 엔.
미국 98446 워싱턴주 타코마 피프티쓰 애비뉴 이스트 19002
요시오카, 겐이치
미국 98446 워싱턴주 타코마 피프티쓰 애비뉴 이스트 19002
- (74) 대리인
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 24 항

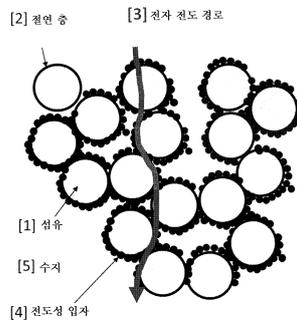
심사관 : 박은주

(54) 발명의 명칭 전도성 섬유 강화 중합체 복합물 및 다기능성 복합물

(57) 요약

섬유 및 접착성 조성물을 포함하고, 여기서 접착성 조성물은 열경화성 수지, 경화제, 및 전도성 물질을 포함하는 계면 물질을 적어도 포함하는 것인 섬유 강화 중합체 조성물이 제공된다. 섬유 강화 중합체 조성물은 경화되었을 때 1 S/m 이상의 z-방향 전기 전도도를 가지고, 접착성 조성물은 강화 섬유와 양호한 접합을 형성한다. 강화 섬유와 접착성 조성물 사이의 계면 영역은 계면 물질을 포함한다. 추가 실시양태는 전도성 프리프레그, 부하-전달 및 비-부하 전달 기능을 갖는 다기능성 프리프레그 및 접착성 조성물 및 강화 섬유의 경화에 의한 복합물 물품의 제조 방법을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 5/04 (2013.01)

C08K 9/06 (2013.01)

C08J 2363/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

강화 섬유 및 접착성 조성물을 포함하는 섬유 강화 중합체 조성물이며, 여기서 접착성 조성물은 경화되었을 때, ASTM D-2344에 기재된 층간 전단 강도 (ILSS)가 ILSS 값 13 이상인 접합을 강화 섬유와 형성하고, 1 S/m 이상의 z-방향 또는 두께 방향 전기 전도도를 갖고, 여기서 접착성 조성물은 적어도 열경화성 수지, 경화제 및 5 μm 미만의 최장 치수를 갖는 전도성 물질을 포함하는 계면 물질을 포함하고, 여기서 강화 섬유는 경화시 강화 섬유와 접착성 조성물 사이의 계면 영역에 계면 물질을 농축시키도록 되어 있는, 섬유 강화 중합체 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 계면 영역이 접착 층 및 전도성 층을 포함하고, 여기서 접착 층은 전도성 층보다 강화 섬유에 보다 근접해 있으며 전도성 층의 조성물과 상이한 조성을 가지고, 전도성 층은 계면 물질을 적어도 포함하는 것인 섬유 강화 중합체 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 접착성 조성물이 이동제를 추가로 포함하는 것인 섬유 강화 중합체 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 접착성 조성물이 촉진제, 열가소성 수지, 강인화제, 층간 강인화제, 전도성 물질 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함하는 것인 섬유 강화 중합체 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 접착성 조성물이 전도성 물질, 비-전도성 물질 또는 이들의 조합을 포함하는 층간 강인화제를 포함하는 것인 섬유 강화 중합체 조성물.

청구항 7

제4항에 있어서, 계면 물질이 금속, 전이 금속, 금속 합금, 탄소질 물질, 전도성 산화물, 및 전도성 코팅 물질로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 전도성 물질을 포함하는 것인 섬유 강화 중합체 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 계면 물질이 코어 물질 및 전도성 물질을 포함하는 셸 물질을 포함하는 전도성 코팅 물질을 포함하는 것인 섬유 강화 중합체 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 코어 물질이 전도성 물질, 비-전도성 물질, 강화 물질, 중합체, 산화물, 금속, 금속 합금, 탄소질 물질, 세라믹 물질, 및 규소-기재 물질로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 섬유 강화 중합체 조성물.

청구항 10

제4항에 있어서, 이동제가 폴리에테르술폰이고, 계면 물질이 에폭시 관능화된 카본 블랙인 섬유 강화 중합체 조성물.

청구항 11

강화 섬유 및 접착성 조성물을 포함하는 다기능성 섬유 강화 중합체 조성물이며, 경화되었을 때 1 S/m 이상의

z-방향 또는 두께 방향 전기 전도도, 90 MPa (13 ksi) 이상의 층간 전단 강도 (ILSS), 70% 이상의 변환율을 제공하는 인장 강도, 및 1240 MPa (180 ksi) 이상의 압축 강도를 갖고, 여기서 접착성 조성물은, 경화되었을 때 접착성 조성물이 2.8 GPa 이상의 굴곡 탄성률 및 2 mm 이상의 굴곡 변형을 갖도록 선택된 열경화성 수지 및 경화제, 이동제 및 1종 이상의 계면 물질을 포함하고, 여기서 경화되었을 때 1종 이상의 계면 물질은 강화 섬유와 접착성 조성물 사이의 계면 영역에서 농축되고, 1종 이상의 계면 물질 중 적어도 하나는 5 μ m 미만의 최장 치수를 갖는 전도성 물질인, 다기능성 섬유 강화 중합체 조성물.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

제11항에 있어서, 1종 이상의 계면 물질 중 적어도 하나가 다기능성 계면 물질인 다기능성 섬유 강화 중합체 조성물.

청구항 15

제11항에 있어서, 계면 영역이 다기능성 상계면인 다기능성 섬유 강화 중합체 조성물.

청구항 16

제11항에 있어서, 접착성 조성물이 촉진제, 열가소성 수지, 강인화제, 층간 강인화제, 전도성 물질, 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함하는 것인 다기능성 섬유 강화 중합체 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 접착성 조성물이 전도성 물질, 비-전도성 물질 또는 이들의 조합을 포함하는 층간 강인화제를 포함하는 것인 다기능성 섬유 강화 중합체 조성물.

청구항 18

제1항의 섬유 강화 중합체 조성물을 포함하는 프리프레그.

청구항 19

제4항의 섬유 강화 중합체 조성물을 포함하는 프리프레그.

청구항 20

제6항의 섬유 강화 중합체 조성물을 포함하는 프리프레그.

청구항 21

제11항의 다기능성 섬유 강화 중합체 조성물을 포함하는 프리프레그.

청구항 22

제17항의 다기능성 섬유 강화 중합체 조성물을 포함하는 프리프레그.

청구항 23

제1항의 섬유 강화 중합체 조성물을 경화시키는 것을 포함하는, 복합물 물품의 제조 방법.

청구항 24

제4항의 섬유 강화 중합체 조성물을 경화시키는 것을 포함하는, 복합물 물품의 제조 방법.

청구항 25

제6항의 섬유 강화 중합체 조성물을 경화시키는 것을 포함하는, 복합물 물품의 제조 방법.

청구항 26

제11항의 다기능성 섬유 강화 중합체 조성물을 경화시키는 것을 포함하는, 복합물 물품의 제조 방법.

청구항 27

제17항의 다기능성 섬유 강화 중합체 조성물을 경화시키는 것을 포함하는, 복합물 물품의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 강화 섬유, 및 전도성 계면 물질을 적어도 포함하는 접착성 조성물을 포함하고, 여기서 강화 섬유와 접착성 조성물 사이의 계면 영역 (본원에서 '상계면'이라 함)은 경화되었을 때 전도성 계면 물질을 포함하고, 접착성 조성물은 강화 섬유와 양호한 접합을 형성함으로써, 복합물의 기계적 특성 및 z-방향 전기 전도도의 동시 향상을 허용하는, 혁신적인 섬유 강화 중합체 조성물을 제공한다.

배경 기술

[0002] 수지 매트릭스에 의해 강화 섬유를 함께 접합시켜 섬유 강화 중합체 복합물을 형성할 때, 섬유 표면 상에 관능기가 존재하는 것은 매우 중요하다. 또한, 접합은 주위 및/또는 유해 조건에 적용되었을 때 내구적일 필요가 있다. 접합 강도, 즉 (경화된) 수지를, 경화된 수지와 접촉하고 있는 섬유로부터 분리하기 위해 필요한 단위 계면 면적 당 힘이 접착력의 척도이다. 최대 접착력은 섬유와 수지 사이의 접착 파괴가 아닌, 수지 또는 섬유 중 어느 하나 또는 이들 둘 모두의 응집 파괴가 주로 관찰될 때 달성된다.

[0003] 강력한 접합을 달성하기 위해서는, 먼저 산소 관능기가 미가공 섬유의 표면에 유익하게 도입되고; 둘째로 접착 촉진제의 한 말단이 섬유 표면 상의 산소 관능기와 공유 결합할 수 있고, 한편 접착 촉진제의 또 다른 말단이 수지 중의 관능기와 화학적 상호작용을 촉진하거나 그에 관여할 수 있도록 접착 촉진제가 선택될 수 있다. 본질적으로, 접착 촉진제는 경화 중에 섬유를 벌크 수지에 연결하는 브리지(bridge)로서 작용한다. 플라즈마, UV, 코로나 방전, 또는 습식 전기화학적 처리와 같은 표면 처리가 종종 섬유 표면에 산소 관능기를 도입하기 위해 사용된다.

[0004] 궁극적으로, 강력한 접합을 달성하기 위해서는, 섬유와 수지 사이의 계면에 공극이 있어서는 안되고, 즉 경화시에 이들 사이에 충분한 분자 수준의 접촉이 존재해야 한다. 종종, 이 계면은 부피적 영역 또는 "상계면"이라고 생각된다. 사이징 처리된 섬유 표면의 화학 조성, 섬유와 벌크 수지 사이의 화학적 상호작용, 및 경화 중에 다른 화학 잔기의 계면으로의 이동에 따라, 상계면은 섬유 표면으로부터 수 나노미터 내지 수 마이크로미터까지 연장될 수 있다. 따라서, 상계면은 매우 독특한 조성을 가지며, 그의 특성은 섬유 표면 및 벌크 수지와 상당히 상이하다. 게다가, 섬유와 수지 사이의 탄성률 불일치로 인해 상계면에 고응력 집중이 존재하여, 종종 복합물이 균열 개시에 취약해진다. 이러한 고응력 집중은 섬유에 의해 유도된 수지의 화학적 취성화 및 열팽창계수의 차이로 인한 국소 잔류 응력에 의해 강화될 수 있어, 부하가 적용될 때, 복합물의 파괴 파괴가 관찰될 수 있다.

[0005] 통상적으로, 부적절한 접착이 섬유/매트릭스의 계면을 따라 균열 에너지의 소산을 허용할 수 있지만, 상계면을 통한 접착제로부터 섬유로의 응력 전달 능력을 희생시킨다. 반면에, 강력한 접착은 종종 계면 매트릭스 취성화의 증가를 초래하여, 이러한 영역에서의 균열의 개시 및 수지-풍부 영역으로의 전파를 허용한다. 또한, 섬유의 절단면에서의 균열 에너지는 섬유/매트릭스 계면을 따라 제거될 수 없으므로, 본질적으로 이웃하는 섬유의 파괴에 의해 이웃하는 섬유로 우회한다. 이러한 이유 때문에, 최신 기술의 섬유 복합물 시스템은 최적의 접착 수준을 허용하도록 설계된다.

[0006] 일부 경우에, 특히 탄소 섬유를 포함하는 경우에, 특히 항공기의 날개와 같이 그의 적용이 높은 수준의 z-방향 또는 두께 관통 전기 전도도 (이하, '전기 전도도' 또는 간단히 '전도도'라 함)를 필요로 할 때, 약한 수준 내지 중간 수준의 접착이 바람직하다. 이러한 경우에, 두께를 관통하는 전도 경로가 섬유-섬유 접촉으로부터 형성되어, 탄소 섬유 부피가 클수록, 보다 높은 전도도가 달성된다. 그러나, 섬유를 통한 전도 경로는 접착력이 향상될 때, 상당히 밀봉되고, 즉 매트릭스 물질의 절연 층이 섬유-섬유 접촉을 방지하므로, 전도도는 중합체의

전기 전도도에 좌우된다 (전형적으로, 매우 낮음 (약 10^{-13} S/m)). 따라서, 강력한 접착이 복합물 전도도의 상당한 감소를 유도한다. 전기적 경로를 다시 획득하기 위해, 전도성 물질이 수지 매트릭스에, 섬유와의 강력한 접착을 변화시키지 않으면서 혼입될 수 있다. 수지의 전도도가 실질적으로 향상될 수 있지만, 그러한 향상의 일부만이 복합물에 전달될 수 있는데, 그 이유는 섬유 (전형적으로, 복합물의 50 부피% 이상을 차지함)가 여전히 반-절연체로서 작용할 것이기 때문이다. 별법으로, 섬유를 전도성 물질로 코팅하는 다른 시도가 있었지만, 결국에는 복합물의 높은 접착력 및/또는 파괴 인성이 저하될 수 있다. 예를 들어, US20080213498A1 (Drzal et al., 미시간 주립 대학교, 2008)은 탄소 섬유를 3 중량% 이하의 흑연 나노판으로 성공적으로 코팅할 수 있음을 보여준다. 베키아로바(Bekyarova) 등 (Langmuir 23, 3970, 2007)은 탄소 나노튜브 코팅된 탄소 섬유 직물을 도입하였다. WO2007130979A2 (Kruckenberg et al., 로어, 인크.(Rohr, Inc.) 및 굿리치 코퍼레이션(Goodrich Corporation), 2007)에서는 이러한 탄소질 물질 등으로 코팅된 탄소 섬유를 청구하였다.

[0007] WO2012116261A1 (Nguyen et al., 도레이 인더스트리즈 인크.(Toray Industries Inc.), 2012)에 따르면, 계면 물질이 수지에 혼입되는 자가-조립 공정에 의해, 계면 물질을 섬유의 가까이에 농축시키는 강화 섬유의 표면 화학을 이용함으로써 상계면을 형성하려는 시도가 있었다. 이 공정은 결국에는 복합물의 인장 강도를 향상시킬 수 있는 강화 상계면을 형성함으로써, 신뢰성이 있는 것으로 확인되었다. 그러나, 이러한 상계면은 절연 층이 되고, 복합물의 전기 전도도를 현저히 감소시킨다. 따라서, 양호한 접착 (그에 따라, 높은 접착-관련 특성)을 제공하고, 경화된 라미네이트의 두께를 관통하는 탄소 섬유의 전기 전도도를 적어도 유지할 수 있는 전도성 상계면을 형성할 필요가 있다.

발명의 내용

[0008] 한 실시양태는 강화 섬유 및 접착성 조성물을 포함하고, 여기서 접착성 조성물은 경화되었을 때 강화 섬유와 양호한 접합을 형성하는 것인, 1 S/m 이상의 전기 전도도를 갖는 섬유 강화 중합체 조성물에 관한 것이다. 접착성 조성물은 열경화성 수지, 경화제 및 전도성 물질을 포함하는 계면 물질을 적어도 포함하고, 여기서 강화 섬유는 계면 물질을 강화 섬유와 접착성 조성물 사이의 계면 영역에 농축시키기에 적합하다 (즉, 농축시키도록 적합화됨). 계면 영역은 접착 층 및 전도성 층을 포함할 수 있고, 여기서 접착 층은 전도성 층보다 강화 섬유에 보다 근접해 있으며 전도성 층의 조성물과 상이한 조성을 가지고, 전도성 층은 계면 물질을 적어도 포함한다. 접착성 조성물은 이동제, 촉진제, 열가소성 수지, 강인화제, 층간 강인화제, 전도성 물질 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0009] 또 다른 실시양태는 강화 섬유 및 접착성 조성물을 포함하고, 경화되었을 때, 1 S/m 이상의 전기 전도도, 90 MPa (13 ksi) 이상의 층간 전단 강도 (ILSS), 70% 이상의 변환율을 제공하는 인장 강도, 및 1240 MPa (180 ksi) 이상의 압축 강도를 갖는 다기능성 섬유 강화 중합체 조성물에 관한 것이다. 접착성 조성물은 열경화성 수지 및 경화제를 적어도 포함하고, 이동제 및 1종 이상의 계면 물질을 추가로 포함할 수 있으며, 여기서 1종 이상의 계면 물질은 섬유 강화 중합체 조성물의 경화 후에 강화 섬유로부터 먼 곳보다 근접한 곳에서 보다 농축되고, 1종 이상의 계면 물질 중 적어도 하나는 전도성 물질이다. 접착성 조성물은 촉진제, 열가소성 수지, 강인화제, 층간 강인화제, 전도성 물질 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0010] 다른 실시양태는 상기의 섬유 강화 중합체 조성물 중 어느 하나를 포함하는 프리프레그에 관한 것이다.

[0011] 다른 실시양태는 상기의 섬유 강화 중합체 조성물 중 어느 하나를 경화시키는 것을 포함하는, 복합물 물품의 제조 방법에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 실시양태에 따른, 경화된 섬유 강화 중합체 복합물 구조물의 개략적인 90° 단면도를 도시한다. 불용성이거나 부분적으로 가용성일 수 있는 전도성 입자 [4]는 벌크 수지 조성물 [5]보다 섬유 [1]의 가까이에서 보다 농축된다. 전도 경로 [3]는 z-방향 (두께 관통) 전자 전달을 도시하도록 도해되었다. 절연 층 [2]은 섬유-섬유 접촉을 통한 경로를 방해한다. 그러나, 경로는 섬유 주위에 전도성 입자를 가짐으로써 다시 획득된다.

도 2는 탄소 섬유 (1)를 포함하는, 본 발명의 실시양태에 따른 다층 상계면의 개략도를 도시한다. 접착 층 (2)은 사이징 물질 및 섬유 표면으로부터의 관능기를 적어도 포함한다. 전도성 층 (3)은 전도성 계면 물질을 적어도 포함한다. 바깥 층 (4)은 벌크 수지 조성물 (5)과 실질적으로 유사한 조성물을 포함한다. 전도성 상계면은 층 (2) 및 층 (3)을 적어도 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명의 실시양태는 강화 섬유 및 접착성 조성물을 포함하고, 여기서 접착성 조성물은 경화되었을 때 강화 섬유와 양호한 접합을 형성하는 것인, 1 S/m 이상의 z-방향 또는 두께 방향 전기 전도도 (이하, '전기 전도도' 또는 간단히 '전도도'라 함)를 갖는 섬유 강화 중합체 조성물에 관한 것이다.
- [0014] 섬유 강화 중합체 복합 재료는 종종, 강화 섬유가 한편으로는 매우 높은 전도성을 가질 수 있음에도 불구하고 (예를 들어, 탄소 섬유), 중합체가 전형적으로 전기 전도성을 갖지 않기 때문에 낮은 전도도를 갖는다. 이러한 경우에, 전도도는 섬유-섬유 접촉에 좌우되고 강화 섬유의 부피 분율이 클수록 증가한다. 중합체와 강화 섬유 사이의 접착력이 바람직한 기계적 특성을 위해 증가함에 따라, 절연 층이 강화 섬유 주위에 형성되고, 그에 따라 복합물의 전도도는 상당히 감소한다. 따라서, 접착력과 전기 전도도 사이에는 교환 관계가 성립된다. 마찬가지로, 접착력과 복합물의 열 전도도 사이에도 교환 관계가 성립된다. 그러므로, 강화 섬유와 접착성 조성물 사이의 양호한 접합 및 그에 따른 복합물의 1 S/m 이상의 전기 전도도를 달성하기 위한 강화 섬유 및 접착성 조성물의 적절한 선택이 요구된다.
- [0015] 강화 섬유는 30 mJ/m² 이상, 40 mJ/m² 이상, 또는 50 mJ/m² 이상의 30℃에서의 비극성 표면 에너지 및/또는 2 mJ/m² 이상, 5 mJ/m² 이상, 또는 10 mJ/m² 이상의 30℃에서의 극성 표면 에너지를 갖는 임의의 강화 섬유일 수 있다. 강화 섬유 상의 접착성 조성물의 습윤화를 촉진하기 위해 높은 표면 에너지가 필요하다. 이러한 조건은 접착성 조성물로부터 양호한 접합을 촉진하기 위해 필수적이다.
- [0016] 비극성 및 극성 표면 에너지는 프로브 액체의 증기 및 그의 포화 증기압을 이용하는 역 기체 크로마토그래피 (IGC) 방법에 의해 측정될 수 있다. IGC는 선(Sun) 및 베르그(Berg)의 간행물 (Advances in Colloid and Interface Science 105 (2003) 151-175 및 Journal of Chromatography A, 969 (2002) 59-72)에 따라 수행될 수 있다. 간략한 개요가 하기와 같이 기재된다. 공지된 액체 프로브의 증기를 표면 에너지가 알려져 있지 않은 고체 물질이 충전된 관으로 운반시키고 표면과 상호작용시킨다. 기체가 관을 통해 횡단하는 시간 및 기체의 보유 부피에 기초하여, 흡착의 자유 에너지가 결정될 수 있다. 그에 따라, 비극성 표면 에너지는 일련의 알칸 프로브로부터 결정될 수 있고, 반면에 극성 표면 에너지는 2종의 산/염기 프로브를 이용하여 대략적으로 추정될 수 있다.
- [0017] 접착성 조성물과 접합시키기에 적합한 강화 섬유의 선택을 위해 상기에 기재된 표면 에너지를 사용하는 대신에, 문헌 [Rich et al., "Round Robin Assessment of the Single Fiber Fragmentation Test" in Proceeding of the American Society for Composites: 17th Technical conference (2002), paper 158]에 따라 단일 섬유 파쇄 테스트 (SFFT)에서 측정된, 10 MPa 이상, 20 MPa 이상, 25 MPa 이상, 또는 30 MPa 이상의 계면 전단 강도 (IFSS) 값이 필요할 수 있다. SFFT의 간략한 개요가 하기와 같이 기재된다. 도그본 형상의(dog-boned) 경화 수지의 중앙에 내장된 단일 섬유를 갖는 단일 섬유 복합물 시편을, 경화 섬유 길이가 더 이상 파편을 생성하지 않을 때까지 시편의 파열 없이 변형시킨다. IFSS는 섬유 강도, 섬유 직경, 및 경화 섬유 길이를 파편의 개수로 나누어 결정된 임계 파편 길이로부터 결정된다.
- [0018] 본원에서 접착성 조성물과 강화 섬유 사이의 양호한 접합은 접착성 조성물의 1종 이상의 성분이 강화 섬유 표면 상에서 발견되는 관능기와 화학 반응하여 가교를 형성한다는 점에서 "양호한 접합"을 말한다. 한 실시양태에서, 양호한 접합은 경화된 섬유 강화 중합체 조성물을 파괴 후에 주사 전자 현미경 (SEM)으로 파괴 모드에 대하여 검사함으로써 입증될 수 있다. 접착 파괴는 강화 섬유와 경화된 접착성 조성물 사이의 계면에서의 파절 파괴를 말하고, 이때 접착제는 표면상에서 거의 또는 전혀 발견되지 않으면서 섬유 표면이 노출된다. 응집 파괴는 경화된 접착성 조성물에서 발생하는 파절 파괴를 말하고, 여기서 섬유 표면은 접착성 조성물로 대부분 피복되어 있다. 섬유에서의 응집 파괴도 발생할 수 있지만, 본 발명에서는 언급되지 않음을 주목한다. 섬유 표면의 경화된 접착성 조성물에 의한 피복율은 약 50% 이상, 또는 약 70% 이상일 수 있다. 혼재 모드의 파괴는 접착 파괴와 응집 파괴의 조합을 말한다. 접착 파괴는 약한 접착력을 나타내고 응집 파괴는 강력한 접착력을 나타내는 반면에, 혼재 모드의 파괴는 약한 접착력과 강력한 접착력 사이의 임의의 수준의 접착력을 초래하고, 전형적으로 약 20% 이상의 섬유 표면의 경화된 접착성 조성물에 의한 피복율을 갖는다. 혼재 모드의 파괴 및 응집 파괴는 본원에서 경화된 접착성 조성물과 섬유 표면 사이의 양호한 접합을 나타내고, 반면에 접착 파괴는 불량한 접합을 구성한다.
- [0019] 본 발명의 효과가 열화되지 않는 한, 강화 섬유의 선택은 특별히 제한되거나 한정되지 않는다. 그 예로는 탄소 섬유, 유리 섬유, 에컨대 아라미드 섬유, 탄화규소 섬유, 금속 섬유 (예를 들어, 알루미늄 섬유), 붕소 섬유,

탄화텅스텐 섬유, 유리 섬유 (예를 들어, AGY 제조의 S 유리, S-1 유리, S-2 유리, S-3 유리, E-유리, L-유리), 및 천연/바이오 섬유가 있다. 경화된 섬유 강화 중합체 조성물에 특별히 높은 강도 및 강성도 뿐만 아니라, 경량을 제공하기 위해, 특히 탄소 섬유가 사용된다. 모든 탄소 섬유 중에서, 2000 MPa 이상의 강도, 0.5% 이상의 연신율, 및 200 GPa 이상의 탄성률을 갖는 것이 바람직하게 사용된다. 탄소 섬유의 예로는 약 200-250 GPa의 표준 탄성률 (T300, T300J, T400H, T600S, T700S, T700G), 약 250-300 GPa의 중간 탄성률 (T800H, T800S, T1000G, M30S, M30G), 또는 300 GPa 초과의 높은 탄성률 (M40, M35J, M40J, M46J, M50J, M55J, M60J)을 갖는, 도레이 인더스트리즈 제조의 탄소 섬유가 있다.

[0020] 사용되는 복수 개의 강화 섬유의 형태 및 배열은 특별히 제한되지 않는다. 관련 기술분야에서 공지된 임의의 형태 및 공간상의 배열을 갖는 강화 섬유, 예컨대 길이 방향 장섬유, 랜덤 배향의 초핑(chopped) 섬유, 단일 토우(tow), 좁은 토우, 직물, 매트(mat), 편물, 및 브레이드(braid)가 사용될 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "장섬유"는 10 mm 이상의 길이에 걸쳐서 실질적으로 연속적인 단일 섬유 또는 그러한 단일 섬유를 포함하는 섬유 번들을 말한다. 본원에서 사용된 용어 "단섬유"는 10 mm 미만의 길이로 절단된 섬유를 포함하는 섬유 번들을 말한다. 특히 높은 비강도 및 높은 비탄성 계수가 요구되는 최종 용도에서는, 강화 섬유 번들이 한 방향으로 배열된 형태가 가장 적합할 수 있다. 취급의 용이함 때문에, 클로스(cloth)-유사 (직물) 형태가 또한 본 발명에서 적합하다.

[0021] 탄소 섬유를 사용하는 관심 적용분야에 있어서, 높은 IFSS를 달성하기 위해, 탄소 섬유는 전형적으로 관련 기술분야에서 이용가능한 방법 (예를 들어, 플라즈마 처리, UV 처리, 플라즈마 보조 마이크로파 처리, 및/또는 습식 화학전기적 산화)에 의해 산화 또는 표면 처리되어, 탄소에 대한 산소 (O/C) 농도를 증가시킨다. O/C 농도는 X 선 광전자 분광법 (XPS)에 의해 측정될 수 있다. 바람직한 O/C 농도는 0.05 이상, 0.1 이상, 또는 0.15 이상일 수 있다. 산화된 탄소 섬유는 접합 강도를 향상시키기 위해, 사이징 물질, 예컨대 유기 물질 또는 유기/무기 물질, 예컨대 실란 커플링제 또는 실란 네트워크 또는 접착성 조성물과 상용성이고/거나 화학 반응성인 중합체 조성물로 코팅된다. 예를 들어, 접착성 수지 조성물이 에폭시를 포함한다면, 사이징 물질은 에폭시 기, 아민 기, 아미드 기, 카르복실 기, 카르보닐 기, 히드록실 기, 및 다른 적합한 산소-함유 또는 질소-함유 기와 같은 관능기를 가질 수 있다. 탄소 섬유 표면에서의 O/C 농도 및 사이징 물질 둘다는 집합적으로 접착성 조성물의 탄소 섬유에 대한 접착을 촉진시키도록 선택된다. 상계면 형성에 있어서의 탄소 섬유의 표면 에너지의 요건이 충족되고/거나 사이징이 양호한 접합을 촉진하는 한, 사이징 물질 및 바람직한 O/C 농도의 가능한 선택은 한정되지 않는다.

[0022] 탄소 섬유와 경화된 접착성 조성물 사이의 양호한 접합을 위해, 15 MPa 이상의 IFSS 값이 필요할 수 있다. 별법으로, 섬유-매트릭스 접착력의 측정은 ASTM D-2344에 의해 개시된, 경화된 섬유 강화 중합체 조성물의 층간 전단 강도 (ILSS)에 의해 가능할 수 있다. 양호한 접합은 20 MPa 이상, 25 MPa 이상, 30 MPa 이상 또는 35 MPa 이상의 IFSS 및/또는 13 이상, 14 ksi 이상, 15 ksi 이상, 16 ksi 이상, 또는 17 ksi 이상의 ILSS 값을 나타낼 수 있다. 이상적으로는, 양호한 접합을 확인하기 위해 파괴 모드 및 IFSS 값의 관찰이 모두 필요하다. 그러나, 일반적으로, 파괴 모드 또는 IFSS 값 중 어느 하나의 관찰이 가능하지 않을 수 있는 경우에, 강화 섬유 및 접착성 조성물에 따라, 13-14 ksi의 ILSS 값은 혼재 모드의 파괴를 나타낼 수 있는 반면에, 16 ksi 이상의 ILSS 값은 응집 파괴를 나타낼 수 있고, 14-15 ksi의 ILSS 값은 혼재 모드의 파괴 또는 응집 파괴를 나타낼 수 있다.

[0023] 탄소 섬유의 상기 범위의 IFSS 및 ILSS가 접착성 조성물에 의한 양호한 접합 형성을 위한 다른 강화 섬유를 선별하는 데에 사용될 수 있음을 주목한다. 그러나, 그의 강도에 따라, 약간의 편차가 가능할 수 있다.

[0024] 본 발명의 효과가 열화되지 않는 한, 접착성 조성물의 선택은 특별히 제한되거나 한정되지 않는다. 즉, 접착성 조성물은 선택된 강화 섬유와 양호한 접합을 형성하고, 또한 강화 섬유와 조합되었을 때 섬유 강화 중합체 조성물의 바람직한 전도도 요건을 충족시킬 필요가 있다. 접착성 조성물은 적어도 열가소성 또는 적어도 열경화성 수지 및 경화제를 포함한다. 후자는 높은 강성도 및 휨 강도가 요구되는 적용분야에서 보다 바람직하지만, 전자는 높은 파괴 인성이 요구되는 적용분야에서 적합하다. 양자 모두, 접착성 조성물은 섬유 강화 중합체 조성물의 전도도 향상을 유도하는, 전도성 물질을 추가로 포함할 수 있다.

[0025] 본원에서 사용된 "전도성"은 물질의 전기 전도도를 말한다. 일부 경우에는, 열 전도도를 말하거나, 또는 집합적으로 물질의 전기 전도도 및 열 전도도를 모두 말하거나, 또는 그의 열전기적 특성, 즉 온도 차이로부터 전기 전위, 또는 전기 전위 차이로부터 열을 발생시키는 능력을 말한다. 본원에서 전기 전도성 물질은 10^{-13} S/m 이상, 10^{-10} S/m 이상, 10^{-5} S/m, 또는 10^{-1} S/m 이상의 전기 전도도를 갖는 물질을 말하고, 반면에 비-전도성 물

질은 10^{-13} S/m 미만의 전기 전도도를 갖는 물질이다. 적합한 전도성 물질의 예에는 금속 및 전이 금속 (예를 들어, 니켈, 구리, 은, 아연, 금, 백금, 코발트, 주석, 티타늄, 철, 크로뮴, 알루미늄), 금속 합금 (예를 들어, 알루미늄 합금, 마그네슘 합금, 리튬 알루미늄 합금), 탄소질 물질 (예를 들어, 탄소 나노튜브, 카본 블랙, 탄소 나노섬유, 흑연, 그래핀, 그래핀 산화물, 흑연 나노판), 전도성 코팅 물질, 및 전도성 산화물 (예를 들어, 산화인듐주석) 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이들로 제한되지는 않는다.

[0026] 열경화성 수지는 에너지의 외부 공급원 (예를 들어, 열, 광, 전자기파, 예컨대 마이크로파, UV, 전자빔, 또는 다른 적합한 방법)에 의해 경화제 또는 가교제 화합물로 경화되어, 요구되는 수지 탄성률을 갖는 3차원 가교 네트워크를 형성할 수 있는 임의의 수지로서 한정될 수 있다. 열경화성 수지가 상계면의 형성에 기여하고 요구되는 수지 탄성률 및 양호한 접합이 상기 조건을 충족시키는 한, 열경화성 수지는 에폭시 수지, 에폭시 노블락 수지, 에스테르 수지, 비닐 에스테르 수지, 시아네이트 에스테르 수지, 말레이미드 수지, 비스말레이미드-트리아진 수지, 페놀계 수지, 노블락 수지, 레조르시놀계 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 디알킬프탈레이트 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 벤족사진 수지, 폴리우레탄, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있으나, 이들로 제한되지는 않는다.

[0027] 상기 열경화성 수지의 강도, 변형률, 탄성률 및 환경 영향 저항성의 우수한 균형을 고려하여, 일관능성, 이관능성, 및 고관능성 (또는 다관능성)의 에폭시 수지 및 이들의 혼합물을 포함하는 에폭시 수지가 사용될 수 있다. 다관능성 에폭시 수지는 우수한 유리 전이 온도 (Tg), 탄성률 및 강화 섬유에 대한 높은 접착력을 제공하기 때문에, 이들이 바람직하게 선택된다. 이러한 에폭시는 전구체, 예컨대 아민 (예를 들어, 디아민 및 하나 이상의 아민 기 및 하나 이상의 히드록실 기를 함유하는 화합물을 사용하여 제조된 에폭시 수지, 예컨대 테트라글리시딜 디아미노디페닐 메탄, 트리글리시딜-p-아미노페놀, 트리글리시딜-m-아미노페놀, 트리글리시딜 아미노크레졸 및 테트라글리시딜 크실릴렌디아민 및 이들의 이성질체), 페놀 (예를 들어, 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 비스페놀 S 에폭시 수지, 비스페놀 R 에폭시 수지, 페놀-노블락 에폭시 수지, 크레졸-노블락 에폭시 수지 및 레조르시놀 에폭시 수지), 나프탈렌 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 에폭시 수지, 비페닐 구조를 갖는 에폭시 수지, 이소시아네이트-개질된 에폭시 수지 및 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물 (예를 들어, 지환족 에폭시 수지)로부터 제조된다. 에폭시 수지는 상기의 예로 제한되지 않음을 주목해야 한다. 이러한 에폭시 수지를 할로겐화함으로써 제조된 할로겐화 에폭시 수지가 또한 사용될 수 있다. 추가로, 상기 에폭시 수지 중 2종 이상의 혼합물, 및 하나의 에폭시 기를 갖는 화합물 또는 모노에폭시 화합물, 예컨대 글리시딜아닐린, 글리시딜 톨루이딘 또는 다른 글리시딜아민 (특히, 글리시딜방향족 아민)이 열경화성 수지 매트릭스의 배합에 사용될 수 있다.

[0028] 비스페놀 A 에폭시 수지의 시판 제품의 예에는 "jER (등록 상표)" 825, "jER (등록 상표)" 828, "jER (등록 상표)" 834, "jER (등록 상표)" 1001, "jER (등록 상표)" 1002, "jER (등록 상표)" 1003, "jER (등록 상표)" 1003F, "jER (등록 상표)" 1004, "jER (등록 상표)" 1004AF, "jER (등록 상표)" 1005F, "jER (등록 상표)" 1006FS, "jER (등록 상표)" 1007, "jER (등록 상표)" 1009 및 "jER (등록 상표)" 1010 (미츠비시 케미컬 코포레이션(Mitsubishi Chemical Corporation) 제조)이 포함된다. 브롬화된 비스페놀 A 에폭시 수지의 시판 제품의 예에는 "jER (등록 상표)" 505, "jER (등록 상표)" 5050, "jER (등록 상표)" 5051, "jER (등록 상표)" 5054 및 "jER (등록 상표)" 5057 (미츠비시 케미컬 코포레이션 제조)이 포함된다. 수소화된 비스페놀 A 에폭시 수지의 시판 제품의 예에는 ST5080, ST4000D, ST4100D 및 ST5100 (니뽀 스틸 케미컬 캄파니, 리미티드(Nippon Steel Chemical Co., Ltd.) 제조)이 포함된다.

[0029] 비스페놀 F 에폭시 수지의 시판 제품의 예에는 "jER (등록 상표)" 806, "jER (등록 상표)" 807, "jER (등록 상표)" 4002P, "jER (등록 상표)" 4004P, "jER (등록 상표)" 4007P, "jER (등록 상표)" 4009P 및 "jER (등록 상표)" 4010P (미츠비시 케미컬 코포레이션 제조), 및 "에포토토(Epothto) (등록 상표)" YDF2001 및 "에포토토 (등록 상표)" YDF2004 (니뽀 스틸 케미컬 캄파니, 리미티드 제조)가 포함된다. 테트라메틸-비스페놀 F 에폭시 수지의 시판 제품의 예에는 YSLV-80XY (니뽀 스틸 케미컬 캄파니, 리미티드 제조)가 있다.

[0030] 비스페놀 S 에폭시 수지의 예에는 "에피클론(Epiclon) (등록 상표)" EXA-154 (DIC 코포레이션(DIC Corporation) 제조)가 있다.

[0031] 테트라글리시딜 디아미노디페닐 메탄 수지의 시판 제품의 예에는 "수미에폭시(Sumiepoxy) (등록 상표)" ELM434 (스미토모 케미컬 캄파니, 리미티드(Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 제조), YH434L (니뽀 스틸 케미컬 캄파니, 리미티드 제조), "jER (등록 상표)" 604 (미츠비시 케미컬 코포레이션 제조), 및 "아랄디트(Araldite) (등록 상표)" MY720 및 MY721 (헌츠만 어드밴스드 머티리얼즈(Huntsman Advanced Materials) 제조)이 포함된다. 트리

글리시딜 아미노페놀 또는 트리글리시딜 아미노크레졸 수지의 시판 제품의 예에는 "수미에폭시 (등록 상표)" ELM100 (스미토모 케미컬 캄파니, 리미티드 제조), "아랄디트 (등록 상표)" MY0500, MY0510 및 MY0600 (헨츠만 어드밴스드 머티리얼즈 제조) 및 "jER (등록 상표)" 630 (미즈비시 케미컬 코포레이션 제조)이 포함된다. 테트라글리시딜 크실릴렌디아민의 시판 제품 및 그의 수소화된 제품의 예에는 TETRAD-X 및 TETRAD-C (미즈비시 가스 케미컬 캄파니, 인크.(Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.) 제조)가 포함된다.

- [0032] 페놀-노볼락 에폭시 수지의 시판 제품의 예에는 "jER (등록 상표)" 152 및 "jER (등록 상표)" 154 (미즈비시 케미컬 코포레이션 제조), 및 "에피클론 (등록 상표)" N-740, N-770 및 N-775 (DIC 코포레이션 제조)가 포함된다.
- [0033] 크레졸-노볼락 에폭시 수지의 시판 제품의 예에는 "에피클론 (등록 상표)" N-660, N-665, N-670, N-673 및 N-695 (DIC 코포레이션 제조), 및 EOCN-1020, EOCN-102S 및 EOCN-104S (니뽀 가야쿠 캄파니, 리미티드(Nippon Kayaku Co., Ltd.) 제조)가 포함된다.
- [0034] 레조르시놀 에폭시 수지의 시판 제품의 예에는 "테나콜(Denacol) (등록 상표)" EX-201 (나가세 켐테엑스 코포레이션(Nagase chemteX Corporation) 제조)이 있다.
- [0035] 나프탈렌 에폭시 수지의 시판 제품의 예에는 HP-4032, HP4032D, HP-4700, HP-4710, HP-4770, EXA-4701, EXA-4750, EXA-7240 (DIC 코포레이션 제조)이 포함된다.
- [0036] 디시클로펜타디엔 에폭시 수지의 시판 제품의 예에는 "에피클론 (등록 상표)" HP7200, HP7200L, HP7200H 및 HP7200HH (DIC 코포레이션 제조), "탁티스(Tactix) (등록 상표)" 558 (헨츠만 어드밴스드 머티리얼즈 제조), 및 XD-1000-1L 및 XD-1000-2L (니뽀 가야쿠 캄파니, 리미티드 제조)이 포함된다.
- [0037] 비페닐 구조를 갖는 에폭시 수지의 시판 제품의 예에는 "jER (등록 상표)" YX4000H, YX4000 및 YL6616 (미즈비시 케미컬 코포레이션 제조), 및 NC-3000 (니뽀 가야쿠 캄파니, 리미티드 제조)이 포함된다.
- [0038] 이소시아네이트-개질된 에폭시 수지의 시판 제품의 예에는 AER4152 (아사히 카세이 에폭시 캄파니, 리미티드 (Asahi Kasei Epoxy Co., Ltd.) 제조) 및 ACR1348 (ADEKA 코포레이션(ADEKA Corporation) 제조)이 포함되고, 이들은 각각 옥사졸리돈 고리를 갖는다.
- [0039] 열경화성 수지는 요구되는 수지 탄성률을 고려하여, 사관능성 에폭시 수지 (특히, 테트라글리시딜 디아미노디페닐 메탄 에폭시 수지) 및 이관능성 글리시딜아민, 특히 이관능성 글리시딜 방향족 아민, 예컨대 글리시딜 아닐린 또는 글리시딜 톨루이딘을 둘다 포함할 수 있다. 경화된 접착성 조성물의 굴곡 변형의 증가를 제공하기 위해, 또 다른 이관능성 에폭시 수지, 예컨대 이관능성 비스페놀 A 또는 F/에피클로로히드린 에폭시 수지가 사용될 수 있고; 이관능성 에폭시 수지의 평균 에폭시 당량 중량 (EEW)은 예를 들어, 177 내지 1500일 수 있다. 예를 들어, 열경화성 수지는 사관능성 에폭시 수지 50 내지 70 중량%, 이관능성 비스페놀 A 또는 F/에피클로로히드린 에폭시 수지 10 내지 30 중량%, 및 이관능성 글리시딜 방향족 아민 10 내지 30 중량%를 포함할 수 있다.
- [0040] 경화제는 가교제 화합물이라고도 한다. 경화제가 열경화성 수지와 반응하는 하나 이상의 활성 기를 가지며, 요구되는 수지 탄성률을 집합적으로 제공하고/거나 접착을 촉진하는 한, 경화제로서의 화합물의 선택은 특별히 제한되거나 한정되지 않는다. 상기 에폭시 수지의 경우에, 적합한 경화제의 예에는 폴리아미드, 디시안디아미드 [DICY], 아미도아민 (예를 들어, 방향족 아미도아민, 예컨대 아미노벤즈아미드, 아미노벤즈아닐리드, 및 아미노벤젠술폰아미드), 방향족 디아민 (예를 들어, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰 [DDS]), 아미노벤조에이트 (예를 들어, 트리메틸렌 글리콜 디-p-아미노벤조에이트 및 네오펜틸 글리콜 디-p-아미노-벤조에이트), 지방족 아민 (예를 들어, 트리에틸렌테트라아민, 이소포론디아민), 지방족 아민 (예를 들어, 이소포론 디아민), 이미다졸 유도체, 구아니딘, 예컨대 테트라메틸구아니딘, 카르복실산 무수물 (예를 들어, 메틸헥사히드로프탈산 무수물), 카르복실산 히드라이드 (예를 들어, 아디프산 히드라이드), 페놀-노볼락 수지 및 크레졸-노볼락 수지, 카르복실산 아미드, 폴리페놀 화합물, 폴리술퍼드 및 머캅탄, 및 루이스 산 및 염기 (예를 들어, 붕소 트리플루오라이드 에틸아민, 트리스-(디에틸아미노메틸) 페놀)가 포함된다. 경화된 섬유 강화 에폭시 조성물의 바람직한 특성에 따라, 적합한 경화제 또는 경화제의 적합한 조합이 상기 목록으로부터 선택된다. 예를 들어, 디시안디아미드가 사용된다면, 양호한 승온 특성, 양호한 내화학성, 및 인장 강도와 박리 강도의 양호한 조합을 갖는 제품을 제공할 것이다. 다른 한편으로, 방향족 디아민은 전형적으로 높은 내열성 및 내화학성 및 높은 탄성률을 제공할 것이다. 아미노벤조에이트는 일반적으로 우수한 인장 연신율을 제공할 것이지만, 이들은 종종 방향족 디아민과 비교하여 불량한 내열성을 제공한다. 산 무수물은 일반적으로 낮은 점도 및 우수한 가공성을 가져, 그에 따라 경화 후에 높은 내열성을 갖는 수지 매트릭스를 제공한다. 페놀-노볼락 수지 및 크레졸-노볼락 수지는 가수분해에 대하여 우수한 내성을 갖는 에테르 결합의 형성으로 인해 내습성을 제공한다. 2중 이상

의 상기 경화제의 혼합물이 사용될 수 있음을 주목한다. 예를 들어, 경화제로서 DDS를 DICY와 함께 사용함으로써, 강화 섬유와 접착성 조성물이 보다 강력하게 부착될 수 있고, 특히 수득된 섬유 강화 복합 재료의 내열성, 기계적 특성, 예컨대 압축 강도, 및 내환경성이 현저히 향상될 수 있다. 또 다른 예로, DDS가 방향족 아미도아민 (예를 들어, 3-아미노벤즈아미드)과 조합될 경우에, 열적 특성 및 기계적 특성, 및 내환경성의 우수한 균형이 달성될 수 있다.

[0041] 일부 경우에, 접착성 조성물에 전도성 물질을 혼입함으로써 접착 및 전도도의 요건을 둘다 충족시킬 수 있다. 이러한 경우에, 두께를 관통하는 일부 전도 경로가 접착을 손상시키지 않으면서 획득될 수 있다. 그러나, 향상된 기계적 성능을 위해서는 우수한 접착이 필요하므로, 다량의 전도성 물질로 수지의 전도도를 증가시키는 것은 비효과적일 수 있는데, 그 이유는 섬유 (전형적으로, 복합물의 50 부피% 이상을 차지함)가 여전히 반-절연체로서 작용할 것이기 때문에 전도성 섬유를 통한 전도 경로가 완전히 차단될 수 있어, 향상의 일부만이 복합물에 전달될 수 있기 때문이다. 상기 단점을 해결하기 위해, 한 실시양태에서, 접착성 조성물은 전도성 물질을 포함하는 계면 물질을 추가로 포함하고, 여기서 강화 섬유는 계면 물질을 강화 섬유와 접착성 조성물 사이의 계면 영역에 농축시키기에 적합하다.

[0042] 본 발명에서 사용되는 계면 물질은 전도성 물질, 전도성 물질의 혼합물 또는 전도성 물질과 비-전도성 물질의 혼합물을 포함한다 (본원에서, '전도성 계면 물질'이라고도 함). 적합한 전도성 계면 물질의 예에는 금속 및 전이 금속 (예를 들어, 니켈, 구리, 은, 아연, 금, 백금, 코발트, 주석, 티타늄, 철, 크로뮴, 알루미늄), 금속 합금 (예를 들어, 알루미늄 합금, 마그네슘 합금, 리튬 알루미늄 합금), 탄소질 물질 (예를 들어, 탄소 나노튜브, 카본 블랙, 탄소 나노섬유, 흑연, 그래핀, 그래핀 산화물, 흑연 나노판), 전도성 코팅 물질, 및 전도성 산화물 (예를 들어, 산화인듐주석) 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이들로 제한되지는 않는다. 전도성 코팅 물질은 코어 물질 및 전도성 물질을 포함하는 쉘 물질을 포함할 수 있다. 코어 물질은 중합체 (예를 들어, 선형 중합체, 분지형 중합체, 고분지형 중합체, 덴드리머, 공중합체 및 블록 공중합체), 예비성형된 중합체 입자를 포함하는 중합체 (예를 들어, 코어-쉘 입자, 연질 코어-경질 쉘 입자, 경질 코어-연질 쉘 입자), 또는 무기 물질 (예를 들어, 금속, 산화물, 탄소질 물질, 규소-기재 물질)로부터 선택된 전도성 또는 비-전도성 물질일 수 있다.

[0043] 계면 물질은 접착성 조성물이 경화된 후에, 접착성 조성물에서 불용성이거나 부분적으로 가용성이고, 복수 개의 강화 섬유를 침투할 수 있도록 섬유의 직경 미만, 또는 5 μm 미만, 1 μm 미만, 500 nm 미만, 또는 250 nm 미만의 최장 치수를 갖는다. 계면 물질은, 예를 들어 50 phr 이하, 또는 약 1 내지 약 25 phr의 양으로 접착성 조성물에 존재할 수 있다. 1 내지 10 phr의 계면 물질이 계면 물질의 단일층을 적어도 포함하는 상계면을 형성하는데 충분할 수 있지만, 전기적 및/또는 열적 및/또는 열전기적 특성 이외에도 탄성을 및/또는 변형률과 같은 접착성 조성물의 특정한 특성을 증가시키기 위해 계면 물질이 필요하다면, 그의 기하학적 치수 및 밀도에 따라 보다 다량이 바람직할 수 있고, 그에 따라 생성되는 섬유 강화 중합체 조성물을 유익하게 만든다.

[0044] 한 실시양태에서, 계면 물질은 강화 섬유의 표면 화학과 매칭되는 관능기를 가질 수 있으므로, 섬유가 그의 가까이 계면 물질을 농축시킬 수 있다. 상기에서 논의된 바와 같이 접착성 조성물과 양호한 접합을 형성할 수 있는 강화 섬유는 또한 계면 물질을 강화 섬유와 경화된 접착성 조성물 사이의 계면 영역 (본원에서 '상계면' 또는 '전도성 상계면'이라 함)에 농축시킬 수 있다. 계면 물질의 관능기는 적어도 질소-함유 기 (예를 들어, 아민 기), 산소-함유 기 (예를 들어, 히드록실 기, 메타크릴레이트 기, 또는 카르복실 기), 황-함유 관능기 (예를 들어, 티오 기), 또는 아미드 기 (예를 들어, 유기 아미드, 술폰아미드, 포스포르아미드) 중 하나 이상일 수 있다. 예를 들어, 강화 섬유가 에폭시기를 갖거나 표면이 에폭시 수지와 상용성인 것으로 특정된다면, 계면 물질의 표면은 적어도 에폭시 기, 히드록실 기 또는 카르복실기를 가질 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 강화 섬유의 표면은 제1 관능기를 함유하고, 계면 물질의 표면은 제2 관능기를 함유하며, 여기서 제1 및 제2 관능기는 서로 반응할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 계면 물질은 에폭시기를 적어도 포함하는 카본 블랙, 그래핀, 흑연 나노판, 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0045] 경화된 섬유 강화 중합체 조성물의 상계면은, 임의적인 이동제가 접착성 조성물에 존재할 경우에 보다 신뢰성 있게 형성될 수 있다. 본원에서 이동제는 접착성 조성물 중의 1종 이상의 성분이 접착성 조성물의 경화시에 섬유와 접착성 조성물 사이의 계면 영역에 보다 더 농축되도록 유도하는 임의의 물질이다. 이러한 현상은 계면 물질이 섬유의 가까이로 이동하는 과정이고, 이후 입자 이동 또는 계면 물질 이동이라 한다. 이러한 경우에, 계면 물질은 이동제보다 강화 섬유와 보다 더 상용성인 것으로 보인다. 일부 경우에는, 계면 물질은 정전기력을 통해 강화 섬유로 유인되는 것으로 보일 수 있다. 본원에서 '상용성을 가짐/상용성'은 화학적으로 동일한 분자, 또는 화학적으로 유사한 분자, 또는 화학적 구성이 유사한 원자 또는 구조를 포함하는 분자, 또는 서로

회합되고 서로 화학적으로 상호작용할 수도 있는 분자를 나타낸다. 일부 상황에서, 상용성은 한 성분의 또 다른 성분에서의 가용성 및/또는 한 성분의 또 다른 성분과의 반응성을 시사하거나, 또는 한 표면이 다른 표면 상의 전하와 반대 전하를 가짐을 시사한다. "상용성이지 않음/비상용성" 또는 "유사하지 않음"은, 이동체가 접촉성 조성물에 특정한 양 (농도)으로 존재할 경우에, 이동체의 부재하에서 경화 후에 접촉성 조성물에 균일하게 분포되었을 계면 물질을, 어느 정도까지 불균일 분포시키는 현상을 말하는 것일 수 있다.

[0046] 섬유로부터 먼 곳보다 섬유의 가까이에 농축되거나 또는 한정된 거리까지 섬유 표면과 경화된 접촉성 조성물 사이의 계면 영역 또는 상계면에 존재하는 것으로 확인되는 임의의 물질이 본 발명의 접촉성 조성물에서 계면 물질을 구성한다. 하나의 계면 물질에 의해 제2 계면 물질이 접촉성 조성물의 경화시에 섬유로부터 먼 곳보다 섬유의 가까이에 더욱 농축될 수 있다면, 그러한 계면 물질은 또 다른 계면 물질에 대하여 이동체의 역할을 수행할 수 있음을 주목한다.

[0047] 이동체는 중합체, 열가소성 수지, 열경화성 수지, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 이동체는 열가소성 중합체 또는 열가소성 중합체의 조합이다. 전형적으로, 열가소성 중합체 첨가제는 가공 목적으로 열경화성 수지의 점도를 변형시키고/거나 그의 인성을 향상시키는 것으로 선택되지만, 접촉성 조성물에서의 계면 물질의 분포에 어느 정도까지 영향을 줄 수 있다. 열가소성 중합체 첨가제는, 존재할 경우에, 가공의 용이함을 위해 50 phr 이하, 또는 35 phr 이하의 양으로 사용될 수 있다. 적합한 양은 그의 이동-추진 능력 및 접촉성 조성물의 점도에 의해 한정되는 계면 물질의 이동성에 기초하여 결정된다. 접촉성 조성물의 점도가 적절하게 낮은 경우에, 접촉성 조성물에서의 계면 물질의 균일한 분포는 섬유 표면 상으로 또는 그 근처로의 입자 이동을 촉진하는 데에 필요하지 않을 수도 있음을 주목한다. 접촉성 조성물의 점도가 어느 정도 증가하였을 때, 접촉성 조성물에서의 계면 물질의 균일한 분포가 섬유 표면 상으로 또는 그 근처로의 입자 이동을 향상시킬 수 있다.

[0048] 이동체로서, 하기 열가소성 물질, 예컨대 폴리비닐 포르말, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리아세탈, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌 술폰, 폴리아릴레이트, 폴리에스테르, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 페닐트리메틸인단 구조를 갖는 폴리이미드, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아라미드, 폴리에테르니트릴, 폴리벤즈이미다졸, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물이 사용될 수 있지만, 이들로 한정되지는 않는다.

[0049] 이동체로서, 수지의 높은 열저항 및 높은 탄성 계수를 손상시키지 않는 방향족 열가소성 중합체 첨가제가 사용될 수 있다. 선택된 열가소성 중합체 첨가제는 균질 혼합물을 형성할 정도로 수지에서 고 가용성일 수 있다. 열가소성 중합체 첨가제는 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르케톤, 및 폴리에테르에테르케톤, 이들의 유도체, 동일하거나 유사한 중합체, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된, 방향족 구조를 갖는 화합물일 수 있다. 폴리에테르술폰 및 폴리에테르이미드 및 이들의 혼합물이 이들의 우수한 이동-추진 능력 때문에 관심이 있을 수 있다. 적합한 폴리에테르술폰은 예를 들어, 약 10,000 내지 약 75,000의 수 평균 분자량을 가질 수 있다.

[0050] 이동체와 계면 물질이 둘다 접촉성 조성물에 존재할 경우에, 이동체 및 계면 물질은 약 0.1 내지 약 30, 또는 약 0.1 내지 약 20의, 계면 물질에 대한 이동체의 중량비로 존재할 수 있다. 상기 범위는 필수적으로 입자 이동 및 그에 따른 상계면 형성을 위해 최적화될 수 있다.

[0051] 본 발명에서, 강화 섬유와 접촉성 조성물 사이의 계면 영역은 이 영역에서의 응력 집중을 감소시키기 위해 필요한 강화 상계면을 형성하는 계면 물질을 적어도 포함한다. 강화 상계면의 조성은 최신 기술에 따른 분석 기구에 있어서의 제한 때문에 정량적으로 입증될 수는 없지만, 바람직한 특성을 달성하기 위해 각각의 섬유 강화 중합체 조성물에 대하여 매우 특이적일 수 있고, 섬유 표면 상의 관능기 또는 표면 화학, 사이징 물질, 계면 물질, 및 강화 섬유의 가까이로 이동할 수 있는 벌크 수지 중의 다른 성분(들)을 포함하는 것으로 추정된다. 특히 탄소 섬유의 경우에, 표면 관능기는 탄소 섬유의 탄성률, 그의 표면 특징, 및 사용된 표면 처리 유형에 좌우될 수 있다.

[0052] 한 실시양태에서, 상계면은 섬유 표면 상의 관능기를 적어도 포함하는 강화 섬유에 보다 근접해 있는 접촉 층 및 전도성 계면 물질을 적어도 포함하는 벌크 접촉성 조성물에 보다 근접해 있는 전도성 층을 포함한다. 접촉 층은 강화 섬유와 경화된 접촉성 조성물 사이의 양호한 접촉을 위한 것이다. 강화 상계면을 형성하기 위해, 접촉성 조성물의 1종 이상의 성분과 반응할 수 있는 관능기를 적어도 갖는 강화 섬유를 가지고, 또한 계면 물질의 표면 화학과 상용성인 강화 섬유의 표면 화학을 가질 필요가 있다. 접촉 층의 형성은 계면 물질의 존재와 상관 없이 발생할 수 있지만, 전도성 층의 형성은 이동체에 의해 추가로 유도될 수 있다. 접촉 층은 100 nm 이하의

두께를 가질 수 있다. 파괴가 전도성 층에서, 또는 전도성 층과 벌크 접착성 조성물의 사이에서, 또는 벌크 접착성 조성물에서 발생하도록 유도하여, 섬유 강화 중합체 조성물이 보다 높은 부하를 견딜 수 있도록 하기 위해, 보다 얇은 접착 층이 두꺼운 접착 층보다 더 효과적일 수 있다. 계면 물질은 접착성 조성물의 경화 중에 전도성 층에서 계내 농축되므로, 계면 물질은 농도 구배를 가지고, 즉 계면 물질은 접착 층에 근접할 때 보다 고 농도이다.

[0053] 접착성 조성물은 촉진제를 임의로 포함할 수 있다. 촉진제가 수지와 경화제 사이의 반응을 촉진할 수 있고, 본 발명의 효과가 열화되지 않는 한, 촉진제로서의 화합물 또는 화합물의 조합의 선택은 특별히 제한되거나 한정되지 않는다. 그 예에는 우레아 화합물, 술포네이트 화합물, 붕소 트리플루오라이드 피페리딘, p-t-부틸카테콜, 술포네이트 화합물, 3급 아민 또는 그의 염, 이미다졸 또는 그의 염, 인 경화 촉진제, 금속 카르복실레이트 및 루이스 또는 브론스테드 산 또는 그의 염이 포함된다. 적합한 우레아 화합물의 예에는 N,N-디메틸-N'-(3,4-디클로로페닐) 우레아, 톨루엔 비스(디메틸우레아), 4,4'-메틸렌 비스(페닐 디메틸우레아), 및 3-페닐-1,1-디메틸우레아가 포함된다. 이러한 우레아 화합물의 시판 예에는 DCMU99 (호도가야 케미컬 캄파니, 리미티드 (Hodogaya Chemical Co., Ltd.) 제조), 및 오미큐어(Omicure) (등록 상표) 24, 52 및 94 (모두 CVC 스페셜티 케미컬즈, 인크.(CVC Specialty Chemicals, Inc.) 제조)가 포함된다. 이미다졸 화합물 또는 그의 유도체의 시판 제품에는 2MZ, 2PZ 및 2E4MZ (모두 시고쿠 케미컬즈 코포레이션(Shikoku Chemicals Corporation) 제조)가 포함된다. 적합한 루이스 산 촉매의 예에는 붕소 트리할라이드 및 염기의 착물, 예컨대 붕소 트리플루오라이드 피페리딘 착물, 붕소 트리플루오라이드 모노에틸 아민 착물, 붕소 트리플루오라이드 트리에탄올 아민 착물, 및 붕소 트리클로라이드 옥틸 아민 착물이 포함된다. 술포네이트 화합물의 예에는 메틸 p-톨루엔술포네이트, 에틸 p-톨루엔술포네이트 및 이소프로필 p-톨루엔술포네이트가 포함된다.

[0054] 접착성 조성물은 본 발명의 효과가 열화되지 않는 한, 경화된 섬유 강화 중합체 조성물의 기계적 특성, 예컨대 인성 또는 강도 또는 물리적/열적 특성을 추가로 향상시키기 위해 추가 첨가제, 예컨대 강인화제, 층간 강인화제, 또는 이들의 조합을 임의로 함유할 수 있다.

[0055] 1종 이상의 중합체 및/또는 무기 강인화제가 사용될 수 있다. 강인화제는 입자의 형태로 경화된 섬유 강화 중합체 조성물에 균일하게 분포될 수 있다. 입자는 직경이 5 마이크로미터 (μm) 미만, 또는 1 μm 미만일 수 있다. 입자의 최단 치수는 300 nm 미만일 수 있다. 섬유 층의 열경화성 수지를 강화하기 위해 강인화제가 필요한 경우에, 대부분의 입자의 최장 치수는 1 μm 이하일 수 있다. 입자가 복수 개의 강화 섬유의 바깥쪽에 농축될 수 있는 여과 효과는 최장 치수가 1 μm 를 초과할 때 발생할 수 있다. 이러한 강인화제에는 표면 개질 또는 관능화되었거나 또는 그렇지 않은, 엘라스토머, 분지형 중합체, 고분지형 중합체, 덴드리머, 고무질 중합체, 고무질 공중합체, 블록 공중합체, 코어-셸 입자, 산화물 또는 무기 물질, 예컨대 클레이, 다면체 올리고머 실세스퀴옥산 (POSS), 탄소질 물질 (예를 들어, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 풀러렌), 세라믹 및 탄화규소가 포함되나, 이들로 제한되지는 않는다. 블록 공중합체의 예에는 그의 조성이 US 6894113 (Court et al., 아토피나(Atofina), 2005)에서 개시된 공중합체가 포함되며, "나노스트렝스(Nanostrength)®" SBM (폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리메타크릴레이트) 및 AMA (폴리메타크릴레이트-폴리부틸아크릴레이트-폴리메타크릴레이트)가 있다 (이들 모두 아르케마(Arkema) 제조). 다른 적합한 블록 공중합체에는 포르테그라(Fortegra)® 및 US 7820760B2 (다우 케미컬(Dow Chemical))에서 개시된 양친매성 블록 공중합체가 있다. 공지된 코어-셸 입자의 예에는 불포화 탄소-탄소 결합을 함유하는 중합성 단량체로부터 중합된 코어 중합체에 그래프팅된 셸로서의 아민 분지형 중합체에 대하여 그의 조성이 US20100280151A1 (Nguyen et al., 도레이 인더스트리즈, 인크., 2010)에서 개시된 코어-셸 (덴드리머) 입자, 그의 조성이 EP 1632533A1 및 EP 2123711A1 (가네카 코포레이션 (Kaneka Corporation))에서 개시된 코어-셸 고무 입자, 및 그의 입자가 중합성 단량체, 예컨대 부타디엔, 스티렌, 다른 불포화 탄소-탄소 결합 단량체, 또는 이들의 조합으로부터 중합된 중합체 코어, 및 에폭시와 상용성인 중합체 셸, 전형적으로 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리글리시딜메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴 또는 유사 중합체를 갖는 입자/에폭시 블렌드의 "카네에스(KaneAce) MX" 제품 라인이 포함된다. JSR 코포레이션(JSR Corporation) 제조의 카르복실화된 폴리스티렌/폴리디비닐벤젠인 "JSR SX" 시리즈; 부타디엔 알킬 메타크릴레이트 스티렌 공중합체인 "구레하 파라로이드(Kureha Paraloid)" EXL-2655 (구레하 케미컬 인더스트리 캄파니, 리미티드(Kureha Chemical Industry Co., Ltd.) 제조); 아크릴레이트 메타크릴레이트 공중합체인 "스타필로이드(Stafiloid)" AC-3355 및 TR-2122 (이들 모두 다케다 케미컬 인더스트리즈, 리미티드(Takeda Chemical Industries, Ltd.) 제조); 및 부틸 아크릴레이트 메틸 메타크릴레이트 공중합체인 "파라로이드" EXL-2611 및 EXL-3387 (이들 모두 롬엔하스(Rohm & Haas) 제조)이 또한 본 발명에서 블록 공중합체로서 적합하다. 적합한 산화물 입자의 예에는 나노레진스 아게(nanoresins AG) 제조의 나노폭스(Nanopox)®가 포함된다. 이는 관능화

된 나노실리카 입자와 에폭시의 마스터 블렌드이다.

[0056] 층간 강인화제는 1종 이상의 열가소성 물질, 1종 이상의 엘라스토머, 또는 1종 이상의 엘라스토머와 1종 이상의 열가소성 물질의 조합, 또는 엘라스토머와 무기 물질, 예컨대 유리, 또는 복수의 나노섬유 또는 마이크로섬유의 조합일 수 있다. 층간 강인화제는 미립자 또는 바람직한 두께를 갖는 시트 (예를 들어, 필름, 매트, 직조 또는 부직 직물/베일(veil))의 형태일 수 있으며, 섬유 강화 중합체 조성물에서 2개의 강화 섬유 사이에 농축되는 것이 바람직하다. 일부 경우에, 섬유 강화 중합체 조성물 제조의 용이함 때문에 시트 형태가 바람직하다. 층간 강인화제가 미립자 형태라면, 층간 강인화제의 평균 입자 크기는 경화 후에 층간 강인화제를 층 사이에 유지하여 최고 인성 향상을 제공하기 위해 100 μm 이하, 또는 10-50 μm 일 수 있다. 입자는 복수 개의 강화 섬유의 바깥쪽에 국소적으로 위치하는 것으로 보여진다. 이러한 입자는 일반적으로 약 30 중량% 이하 또는 약 15 중량% 이하의 양 (복합물 조성물 중의 총 수지 함량의 중량 기준)으로 사용된다. 적합한 열가소성 물질의 예에는 폴리아미드가 포함된다. 공지된 폴리아미드 입자에는 도레이 인터스트리즈, 인크. 제조의 SP-500, 아르케마 제조의 "오르가솔(Orgasol)®", 및 EMS-그리보리(EMS-Grivory) 제조의 그릴아미드(Grilamid)® TR-55, 나일론-6, 나일론-12, 나일론 6/12, 나일론 6/6, 및 에보니크(Evonik) 제조의 트로가미드(Trogamid)® CX가 포함된다. 강인화제가 섬유상 형태를 가진다면, 접착성 조성물이 함침된 복수 개의 강화 섬유 매트 표면 상에 침적될 수 있다. 층간 강인화제는 접착성 조성물과 반응하는, 상기에 한정된 경화성 관능기를 추가로 포함할 수 있다. 층간 강인화제는 수지-풍부 층간의 도입에 의해 상실된, 경화된 섬유 강화 중합체 조성물의 z-방향 전기 및/또는 열 전도도를 다시 획득하기 위해, 전도성 물질이거나 전도성 물질로 코팅되거나 전도성 물질과 비-전도성 물질의 조합일 수 있다.

[0057] 본 발명의 또 다른 실시양태는 강화 섬유 및 접착성 조성물을 포함하고, 경화되었을 때 1 S/m 이상의 전기 전도도, 90 MPa (13 ksi) 이상의 층간 전단 강도 (ILSS), 70% 이상의 변환율을 제공하는 인장 강도, 및 1240 MPa (180 ksi) 이상의 압축 강도를 갖는 다기능성 섬유 강화 중합체 조성물에 관한 것이다. 본원에서 '다기능성'은 복합물의 부하 전달 능력 및 하나 이상의 비-부하 전달 기능, 예컨대 전기적, 열적, 열전기적, 감지, 또는 건전성 모니터링을 말한다.

[0058] 이 실시양태에서, 강화 섬유 및 접착성 조성물이 요구된다. 본 발명의 효과가 열화되지 않는 한, 강화 섬유 및 접착성 조성물의 선택은 특별히 제한되거나 한정되지 않는다. 적합한 강화 섬유 및 접착성 조성물의 예는 상기에 논의되었다.

[0059] 한 실시양태에서, 접착성 조성물은, 접착성 조성물이 경화되었을 때 2.8 GPa 이상, 3.5 GPa 이상, 4.0 GPa 이상, 4.5 GPa 이상, 또는 5.0 GPa 이상의 굴곡 수지 탄성률 (이하, ASTM D-790에서 개시된 3점 굽힘 방법에 따라 실온에서 건식 측정된 "수지 탄성률"이라 함)을 가질 수 있도록, 상기에 언급된 예로부터 비제한적으로 선택된 열경화성 수지 및 경화제를 적어도 포함한다. 수지 탄성률이 높을수록, 전형적으로 보다 낮은 굴곡 변형이 초래됨을 주목한다. 수지 탄성률이 높을수록 보다 높은 강도를 제공하는 경향이 있고, 일부 경우에는 장력 강도 및/또는 90° 굴곡 강도가 어느 정도 손상될 수 있으므로, 보다 높은 수지 탄성률은 경화된 섬유 강화 중합체 조성물에 우수한 압축 강도, 나공 압축 강도 및 0° 굴곡 강도를 제공한다. 그러나, 경화된 접착성 조성물이 2 mm, 3 mm 이상 또는 4 mm 이상의 굴곡 변형을 갖는 경우에, 경화된 섬유 강화 중합체 조성물은 이러한 강도를 유지하거나 향상시킬 수 있다.

[0060] 또 다른 실시양태에서, 에폭시 수지를 포함하는 접착제 수지 조성물의 높은 수지 탄성률을 달성하기 위해, 단량체 당 2개 초과 에폭시기를 갖는 에폭시 수지가 적합하다. 에폭시 수지 또는 경화제 중 어느 하나 또는 이들 둘 모두는 높은 수지 탄성률 및 강화 섬유에 대한 우수한 접착력을 제공하기 위해 아미드기를 적어도 함유할 수 있다. 아미드기는 경화된 에폭시 네트워크에 혼입되었을 때, 수소 결합의 형성 때문에 상당한 변형률을 손상시키지 않으면서 수지 탄성률을 증가시킬 수 있다. 아미드기 또는 상기에 언급된 특징을 갖는 다른기를 포함하는 이러한 열경화제, 경화제 또는 첨가제(들)를 본원에서 에폭시 강화 작용제 또는 에폭시 강화제라 한다. 이러한 경우에, 3.5 GPa 초과 수지 탄성률 및 약 3 mm 이상의 굴곡 변형이 관찰될 수 있다. 이러한 시스템은 섬유 강화 중합체 조성물의 압축 특성 및 파괴 인성 특성을 향상시키는 데에 있어서 중요하다. 이러한 화합물이 갖는 벤젠 고리 개수의 증가는 일반적으로 보다 높은 수지 탄성률을 유도한다. 또한, 또 다른 실시양태에서, 열경화제 또는 경화제의 이성질체가 사용될 수 있다. 본원에서 사용된 용어 이성질체는 동일한 개수의 원자 및기를 포함하지만, 하나 이상의 기의 위치가 상이한 화합물을 말한다. 예를 들어, 아미노벤즈아미드의 아미드기 및 아민기는 벤젠 고리에서 서로에 대하여 오르토 (1, 2), 메타 (1, 3), 또는 파라 (1, 4) 위치로 위치하여, 각각 2-아미노벤즈아미드, 3-아미노벤즈아미드, 및 4-아미노벤즈아미드를 형성할 수 있다. 서로에 대하여 오르토 또는 메타 위치에 위치하는 기는 기가 서로에 대하여 파라 위치할 때 달성되는 수지 탄성률

보다 높은 수지 탄성률을 초래하는 경향이 있다. 또 다른 실시양태에서, 경화제는 아미드 기 및 방향족 기를 적어도 포함할 수 있고, 여기서 아미드 기는 유기 아미드 기, 술폰아미드 기 또는 포스포르아미드 기, 또는 집합적으로 이들의 조합으로부터 선택된다. 아미드 기는 접착성 조성물의 강화 섬유에 대한 접착력 향상을 제공할 뿐만 아니라, 수소 결합의 형성 때문에 변형률을 손상시키지 않으면서 높은 수지 탄성률을 촉진한다. 경화제는 하나 이상의 경화성 관능기, 예컨대 질소-함유 기 (예를 들어, 아민 기), 히드록실 기, 카르복실산 기, 또는 무수물 기를 추가로 포함한다. 아민 기는 특히 가교 밀도의 증가 및 그에 따라 향상된 수지 탄성률을 제공하는 경향이 있다. 아미드 기 및 아민 기를 적어도 갖는 경화제를 본원에서 "아미도아민" 경화제라 한다. 방향족 기, 아미드 기 및 아민 기를 적어도 포함하는 화학 구조를 갖는 경화제를 본원에서 "방향족 아미도아민"이라 한다. 일반적으로 말해서, 방향족 아미도아민이 갖는 벤젠 고리 개수의 증가는 보다 높은 수지 탄성률을 초래하는 경향이 있다.

[0061] 추가 경화성 관능기 및/또는 아미드 기는 방향족 고리에서 치환될 수 있다. 예를 들어, 방향족 아미도아민이 본 발명에서 경화제로서 사용하기에 적합하다. 상기에 언급된 경화제의 예에는 벤즈아미드, 벤즈아닐리드, 및 벤젠술폰아미드 (기본 화합물 뿐만 아니라, 치환된 유도체, 예컨대 아미드 기 및/또는 벤젠 고리의 질소 원자가 하나 이상의 치환기, 예컨대 알킬 기, 아릴 기, 아랄킬 기, 비-히드로카르빌 기 등으로 치환된 화합물을 포함함), 아미노벤즈아미드 및 그의 유도체 또는 이성질체, 예를 들어 안트라닐아미드 (o-아미노벤즈아미드, 2-아미노벤즈아미드), 3-아미노벤즈아미드, 4-아미노벤즈아미드와 같은 화합물, 아미노테레프탈아미드 및 그의 유도체 또는 이성질체, 예컨대 2-아미노테레프탈아미드, N,N'-비스(4-아미노페닐) 테레프탈아미드, 디아미노벤즈아닐리드 및 그의 유도체 또는 이성질체, 예컨대 2,3-디아미노벤즈아닐리드, 3,3-디아미노벤즈아닐리드, 3,4-디아미노벤즈아닐리드, 4,4-디아미노벤즈아닐리드, 아미노벤젠술폰아미드 및 그의 유도체 또는 이성질체, 예컨대 2-아미노벤젠술폰아미드, 3-아미노벤젠술폰아미드, 4-아미노벤젠술폰아미드 (술폰아미드), 4-(2-아미노에틸)벤젠술폰아미드, 및 N-(페닐술폰)벤젠술폰아미드, 및 술폰히드라지드, 예컨대 p-톨루엔술폰히드라지드가 포함되나, 이들로 제한되지는 않는다. 방향족 아미도아민 경화제 중에서, 아미노벤즈아미드, 아미노테레프탈아미드, 디아미노벤즈아닐리드, 및 아미노벤젠술폰아미드가 우수한 수지 탄성률 및 가공의 용이함을 제공하기에 적합하다.

[0062] 요구되는 수지 탄성률을 달성하는 또 다른 방법은 요구되는 열경화성 수지를 위해 상기의 예폭시 수지와 벤족사진 수지의 조합을 사용하는 것일 수 있다. 이러한 경우에, 벤족사진 수지는 경화제로서 거동하고 추가 경화제가 요구되지 않는다. 그러나, 상기에 한정된 촉진제는 경화 과정을 가속시키는 데에 사용될 수 있다. 적합한 벤족사진 수지의 예에는 다관능성 n-페닐 벤족사진 수지, 예컨대 페놀프탈레인 기재, 티오디페닐 기재, 비스페놀 A 기재, 비스페놀 F 기재, 및/또는 디시클로펜타디엔 기재의 벤족사진이 포함되나, 이들로 제한되지는 않는다. 예폭시 수지 또는 상이한 관능기를 갖는 예폭시 수지의 혼합물이 벤족사진 수지 또는 상이한 종류의 벤족사진 수지의 혼합물과 함께 사용될 경우에, 벤족사진 수지(들)에 대한 예폭시 수지(들)의 중량비는 0.01 내지 100일 수 있다. 또 다른 방법은 높은 탄성률의 첨가제를 접착성 조성물에 혼입하는 것이다. 높은 탄성률의 첨가제의 예에는 산화물 (예를 들어, 실리카), 클레이, 다면체 올리고머 실세스퀴옥산 (POSS), 탄소질 물질 (예를 들어, 실질적으로 정렬된 및 정렬되지 않은 탄소 나노튜브, 탄소 나노관, 탄소 나노섬유), 섬유상 물질 (예를 들어, 니켈 나노스트랜드, 할로이사이트), 세라믹, 탄화규소, 다이아몬드, 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이들로 제한되지는 않는다.

[0063] 상기 이외에도, 한 실시양태에서, 접착성 조성물은 이동제 및 1종 이상의 계면 물질을 추가로 포함하고, 여기서 1종 이상의 계면 물질은 섬유 강화 중합체 조성물의 경화 후에 강화 섬유로부터 먼 곳보다 근접한 곳에서 보다 농축되고, 1종 이상의 계면 물질 중 적어도 하나는 전도성 물질이다. 본 발명의 효과가 열화되지 않는 한, 계면 물질 및 이동제의 선택은 특별히 제한되거나 한정되지 않는다. 전도성 계면 물질 및 이동제의 예는 상기에서 논의되었다. 비-전도성 계면 물질은 중합체, 코어-셸 고무 입자, 산화물, 규소-기재 물질일 수 있으나, 이들로 제한되지는 않는다. 이동 과정을 위한 이러한 물질의 관능기 요건은 상기에서 논의되었다.

[0064] 강화 섬유와 접착성 조성물 사이의 계면 영역은 1종 이상의 계면 물질을 적어도 포함하여, 이 영역에서의 응력 집중을 감소시키고 경화된 강화 중합체 조성물의 실질적으로 향상된 성능 범위를 허용하기 위해 필요한 강화 상 계면을 형성하고, 상기의 향상된 성능 범위는 이러한 강화 상계면 없이는 달성될 수 없다. 강화 상계면을 형성하기 위해서는, 강화 섬유가 계면 물질의 표면 화학과 상용성인 표면 화학을 제공할 것이 요구되고, 또한 계면 물질의 강화 섬유 가까이의 이동을 추가로 촉진하기 위해 임의로 이동제가 필요하다. 계면 물질은 섬유 강화 중합체 조성물의 경화 중에 계면 영역에서 계내 농축되므로, 계면 물질은 계면 영역에서 농도 구배를 가지고, 즉 계면 물질은 강화 섬유로부터 먼 곳보다 근접한 곳에서 보다 고 농도이다. 복합물의 바람직한 기계적 특성

및 전기적 특성을 목적으로 하는 전도성 및 비-전도성 계면 물질의 조합은 이동체의 존재하에 계면 영역으로 후속적으로 이동하여 접착성 조성물에서 맞춤 조정될 수 있다. 예를 들어, 인장-관련 특성 및 전도도를 위해서는 코어-셸 고무 입자가 카본 블랙과 함께 사용될 수 있고, 한편 압축-관련 특성 및 전도도를 위해서는 실리카 입자가 카본 블랙과 함께 사용될 수 있다.

[0065] 계면 물질은 적어도 기계적 기능을 위한 코어 물질 및 적어도 전도 기능을 위한 셸 물질을 포함하는 코어-셸 물질일 수 있다. 코어 물질은 중합체 (예를 들어, 선형 중합체, 분지형 중합체, 고분지형 중합체, 덴드리머, 공중합체 및 블록 공중합체) 또는 무기 물질 (예를 들어, 금속, 산화물, 탄소질 물질, 규소-기재 물질)로부터 선택될 수 있고, 반면에 셸은 전도성 물질, 예컨대 금속 또는 탄소질 물질이다. 본원에서 이러한 계면 물질을 다기능성 계면 물질이라 하고, 여기서 코어, 셸 또는 이들 둘 모두는 상기에 언급된 물질 이외의 것도 포함할 수 있고, 농도 구배를 갖는 별개의 층 또는 층을 가질 수 있다. 본원에서 다기능성 상계면은 조합된 관심 기능을 가지며 농도 구배를 갖는 별개의 층으로 분포된, 다기능성 계면 물질 또는 계면 물질의 조합을 포함한다.

[0066] 접착성 조성물은 촉진제, 열가소성 수지, 전도성 물질, 강인화제, 층간 강인화제, 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다. 층간 강인화제는 전도성 물질, 비-전도성 물질 또는 이들의 조합을 추가로 포함한다. 본 발명의 효과가 열화되지 않는 한, 이러한 성분의 선택은 한정되거나 제한되지 않는다. 이러한 성분의 예는 상기에서 논의되었다.

[0067] 한 실시양태에서, 강화 상계면을 갖는, 생성된 다기능성 섬유 강화 중합체는 대부분 90 MPa (13 ksi) 이상 또는 104 MPa (15 ksi) 이상의 층간 전단 강도, 및 1 S/m 이상의 전도도, 및 추가로 1240 MPa (180 ksi) 이상, 1380 MPa (200 ksi) 이상 또는 1520 MPa (220 ksi) 이상의 압축 강도, 및 70% 이상 내지 100% 이하의 변환율을 제공하는 인장 강도를 가질 수 있다.

[0068] 상기의 섬유 강화 중합체 조성물에 관한 모든 실시양태에서, 경화제(들)는 전체 열경화성 수지 100 중량부 당 약 75 중량부 (75 phr) 이하의 양으로 사용된다. 경화제는 또한 수지 탄성률 또는 유리 전이 온도 또는 이들 둘 모두를 증가시키기 위해 열경화성 수지의 당량 중량과 경화제의 당량 중량 사이의 화학량론비보다 많거나 적은 양으로 사용될 수 있다. 이러한 경우에, 경화제의 당량 중량은 반응 자리 또는 활성 수소 원자의 개수에 따라 달라지고, 분자량을 활성 수소 원자 개수로 나누어 계산한다. 예를 들어, 2-아미노벤즈아미드 (136의 분자량) 의 아민 당량 중량은 2개의 관능기의 경우에는 68, 3개의 관능기의 경우에는 45.3, 4개의 관능기의 경우에는 34, 또한 5개의 관능기의 경우에는 27.2일 수 있다.

[0069] 본 발명의 효과가 열화되지 않는 한, 섬유 강화 중합체 조성물의 제조 방법의 선택은 특별히 제한되거나 한정되지 않는다.

[0070] 한 실시양태에서, 예를 들어, 강화 섬유와 접착성 조성물을 조합하는 것을 포함하는 방법이며, 여기서 접착성 조성물은 열경화성 수지, 경화제 및 경질 계면 물질을 적어도 포함하고, 강화 섬유는 경화 중에 경질 계면 물질을 강화 섬유와 접착성 조성물 사이의 계면 영역에서 계내 농축시키기에 적합하고, 계면 영역은 계면 물질을 포함하는 것인, 섬유 강화 중합체 조성물의 제조 방법이 제공된다.

[0071] 또 다른 실시양태에서, 섬유 강화 중합체 조성물은 탄소 섬유에, 적어도 에폭시 수지, 강화 섬유의 표면 화학과 상용성인 1종 이상의 관능기 (예를 들어, 에폭시 기)를 그의 표면 상에 적어도 갖는 나노실리카를 포함하는 계면 물질, 상기에 한정된 경화제 및 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 이동체로 구성된 접착성 조성물을 함침시키는 것을 포함하고, 여기서 계면 물질은 에폭시 수지의 경화 중에 계면 영역에서 계내 농축되므로 계면 물질은 계면 영역에서 농도 구배를 가지고, 계면 물질은 탄소 섬유로부터 먼 곳보다 탄소 섬유의 가까이에서 보다 고 농도를 갖는 것인 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0072] 또 다른 실시양태는 낮은 수지 점도를 갖는 수지 주입 방법이 이용되는, 섬유 강화 중합체 조성물에서 강화 상계면을 형성하는 방법에 관한 것이다. 이러한 경우에, 이동체는 바람직한 개조물을 제조하기 위해 적층된 섬유 패브릭 및/또는 섬유 매트와 바깥쪽에 농축된다. 열경화성 수지, 경화제, 및 계면 물질을 적어도 포함하는 접착성 조성물은 가압 처리되어 개조물로 침투함으로써, 침투 과정 동안에 이동체의 일부가 부분적으로 접착성 조성물과 혼합되어 그 내부로 들어간다. 접착성 조성물에 이동체의 일부가 포함됨으로써, 강화 상계면이 섬유 강화 중합체 조성물의 경화 동안에 형성될 수 있다. 이동체의 나머지는 2개의 패브릭 시트 또는 매트 사이의 층간에 농축되고, 섬유 강화 중합체 조성물의 내충격성 및 내손상성을 향상시킬 수 있다. 50 μm 미만의 평균 크기를 갖는 열가소성 입자가 이동체로서 사용될 수 있다. 이러한 열가소성 물질의 예에는 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르케톤, 및 폴리에테르에테르케

톤, 이들의 유도체, 유사 중합체, 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이들로 제한되지는 않는다.

- [0073] 본 발명의 섬유 강화 중합체 조성물은 예를 들어, 열경화성이거나 또는 실온에서 경화가능할 수 있다. 다른 실시양태에서, 상기에 언급된 섬유 강화 중합체 조성물은 최종 경화 온도로의 1단계 경화에 의해, 또는 섬유 강화 중합체 조성물 중의 계면 물질의 강화 섬유 표면으로의 이동을 허용하는 특정한 기간의 체류 시간 동안 특정한 체류 온도에서 섬유 강화 중합체 조성물이 체류한 다음 (유지), 상승 후에 바람직한 시간 동안 최종 경화 온도에서 경화되는 다단계 경화에 의해 경화될 수 있다. 체류 온도는 접착성 조성물이 낮은 점도를 갖는 온도 범위에 있을 수 있다. 체류 시간은 약 5분 이상일 수 있다. 접착제 수지 조성물의 최종 경화 온도는 상승 중에 접착제 수지 조성물이 20% 이상의 경화 정도에 도달한 후에 설정될 수 있다. 변화율은 0.5℃/분 이상, 5℃/분 이상, 20℃/분 이상 또는 50℃/분 이상일 수 있다. 최종 경화 온도는 약 220℃ 이하, 또는 약 180℃ 이하일 수 있다. 섬유 강화 중합체 조성물은 경화 정도가 적어도 80%에 도달할 때까지 최종 경화 온도에서 유지될 수 있다. 진공 및/또는 외부 가압이 경화 동안에 강화 중합체 조성물에 적용될 수 있다. 이러한 방법의 예에는 오토클레이브, 진공백, 가압-프레스 (즉, 경화되어야 하는 물품의 한 면은 가열 도구의 표면과 접촉하고, 나머지 다른 면은 가열 매체와 함께 또는 가열 매체 없이 가압 공기하에 있음), 또는 유사 방법이 포함된다. 열 이외의 다른 에너지 공급원, 예컨대 전자빔, 전도 방법, 마이크로파 오븐, 또는 플라즈마-보조 마이크로파 오븐, 또는 이러한 방법의 조합을 사용하는 다른 경화 방법이 적용될 수 있음을 주목한다. 또한, 다른 외부 압력 방법, 예컨대 수축 랩핑, 블래더 블로잉, 가압판, 또는 테이블 롤링이 사용될 수 있다.
- [0074] 섬유 강화 중합체 복합물에 있어서, 본 발명의 한 실시양태는 섬유와 수지 매트릭스 (접착성 조성물)를 조합하여 경화성 섬유 강화 중합체 조성물 (때로는 "프리프레그"라고도 함)을 제조하고, 이것을 후속 경화시켜 복합물 물품을 제조하는 제조 방법에 관한 것이다. 섬유를, 메틸 에틸 케톤 또는 메탄올과 같은 용매에 용해된 수지 매트릭스 조에 침지시키고, 상기 조로부터 취출시켜 용매를 제거하는 습식 방법이 이용가능하다.
- [0075] 또 다른 적합한 방법은 접착성 조성물을 가열하여 그의 점도를 낮추고, 강화 섬유에 직접 적용하여 수지-함침된 프리프레그를 수득하거나; 또는 또 다른 방법으로서, 접착성 조성물을 이형지 상에 코팅시켜 얇은 필름을 수득하는 고온 용융 방법이다. 필름을 열 및 압력에 의해 강화 섬유 시트와 양쪽 표면에서 결합시킨다.
- [0076] 프리프레그로부터 복합물 물품을 제조하기 위해, 예를 들어, 하나 이상의 플라이(ply)를 도구 표면 또는 맨드릴 상에 적용한다. 이 공정은 종종 테이프-랩핑이라고도 한다. 이들 플라이를 라미네이팅하기 위해 열 및 압력이 필요하다. 도구는 접이식이거나, 경화 후에 제거된다. 진공 라인이 설치된 오븐에서의 오토클레이브 및 진공백과 같은 경화 방법이 사용될 수 있다. 1단계 경화 사이클, 또는 각각의 단계가 일정 시간 동안 특정한 온도에서 수행되는 다단계 경화 사이클을 사용하여, 약 220℃ 또는 180℃ 이하의 경화 온도에 도달할 수 있다. 그러나, 다른 적합한 방법, 예컨대 전도성 가열, 마이크로파 가열, 전자빔 가열 및 유사 방법이 또한 이용될 수 있다. 오토클레이브 방법에서는 플라이를 압축시키기 위해 압력이 이용되는 반면에, 진공백 방법은 부재가 오븐에서 경화될 때 백에 도입된 진공 압력에 의존한다. 고 품질 복합물 부재를 위해서는 오토클레이브 방법이 사용될 수 있다. 다른 실시양태에서, 0.5℃/분 이상, 1℃/분 이상, 5℃/분 이상, 또는 10℃/분 이상의 적합한 가열 속도 및 진공 및/또는 압축 압력을 외부 수단에 의해 제공하는 임의의 방법이 사용될 수 있다.
- [0077] 프리프레그를 형성하지 않고, 접착성 조성물을 바람직한 부재의 형상을 위해 도구 또는 맨드릴 상에 합치되는 강화 섬유에 직접 적용하고, 가열하여 경화시킬 수 있다. 이러한 방법에는 필라멘트-권취, 인발 성형, 수지 사출 성형 및 수지 이송 성형/수지 주입, 진공 보조 수지 이송 성형이 포함되나, 이들로 제한되지는 않는다.
- [0078] 수지 이송 성형 방법은 강화 섬유 기재 물질에 액체 열경화성 수지 조성물을 직접 함침시키고 경화시키는 방법이다. 이러한 방법은 중간 생성물, 예컨대 프리프레그를 포함하지 않으므로, 성형 비용 감소에 있어서 큰 잠재력을 가지며, 우주선, 항공기, 철도 차량, 자동차, 해양 선박 등을 위한 구조재의 제조에 있어서 유리하게 사용된다.
- [0079] 필라멘트 권취 방법은 하나 내지 수십 개의 강화 섬유 로빙(roving)을 한 방향으로 함께 인발 가공하고, 이들이 미리 결정된 각도의 장력하에 회전하는 금속 코어 (맨드릴)의 둘레에 랩핑될 때 열경화성 수지 조성물이 함침되는 방법이다. 로빙의 랩핑이 미리 결정된 두께에 도달한 후에, 경화시킨 다음, 금속 코어를 제거한다.
- [0080] 인발 방법은 강화 섬유를 액체 열경화성 수지 조성물이 충전된 함침 탱크를 통해 연속적으로 통과시켜 이들 섬유에 열경화성 수지 조성물을 함침시킨 후에, 성형 및 경화를 위해 압착 다이 및 가열 다이를 통과시키고, 인장 기기를 이용하여 이들을 연속적으로 인발 가공하는 방법이다. 이 방법은 성형 섬유-강화 복합 재료를 연속적으로 성형하는 장점을 제공하므로, 낚시대, 막대, 파이프, 시트, 안테나, 건축 구조재 등을 위한 강화 섬유-강화

플라스틱 (FRP)의 제조를 위해 사용된다.

[0081] 본 발명에 따른 복합물 물품은 스포츠 분야, 일반 산업 분야, 및 항공우주 및 우주 분야에서 유리하게 사용된다. 이들 재료가 유리하게 사용되는 실질적인 스포츠 분야는 골프 샤프트, 낚싯대, 테니스 또는 배드민턴 라켓, 하키 스틱 및 스키 폴을 포함한다. 이들 재료가 유리하게 사용되는 실질적인 일반 산업 분야는 차량, 예컨대 자동차, 자전거, 해양 선박 및 철도 차량용 구조재, 구동축, 리프 스프링(leaf spring), 풍차 날개, 압력 용기, 플라이휠(flywheel), 제지 롤러, 지붕 재료, 케이블, 및 보수/강화 재료를 포함한다.

[0082] 본 발명에서 관형 복합물 물품은 골프 샤프트, 낚싯대 등을 위해 유리하게 사용된다.

[0083] **강화 상계면의 검사**

[0084] 육안 검사를 위해, 고배율 광학 현미경 또는 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 파괴 모드 및 계면 물질의 위치/분포를 입증할 수 있다. 접합 구조물의 파괴 후에, 계면 물질은 접착성 조성물과 함께 섬유 표면 상에서 발견될 수 있다. 이러한 경우에, 접착성 조성물의 흔재 모드의 파괴 또는 응집 파괴의 가능성이 있다. 양호한 입자 이동은 섬유 표면 상에서 입자의 약 50% 이상의 피복율을 나타내고 (본원에서 "입자 피복율"이라 함), 입자 이동 부재는 약 5% 미만의 피복율을 나타내며, 약간의 입자 이동은 약 5 내지 50%의 피복율을 나타낸다. 섬유 강화 중합체 복합물의 다양한 기계적 특성을 동시에 향상시키기 위해서는 50% 이상의 입자 피복율이 필요하지만, 일부 특정한 바람직한 특성을 향상시키는 데에 있어서 일부 경우에는 10% 이상 또는 20% 이상의 입자 피복율도 적합하다.

[0085] 두께를 관통하는 계면 물질의 존재를 검사하고 그의 위치를 파악하기 위한 다수의 방법이 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있다. 한 예는 복합물 구조물을 섬유 방향에 대하여 90°, 45° 로 절단하는 것이다. 절단 횡단면을 기계적으로 또는 이온빔, 예컨대 아르곤에 의해 연마시키고, 고배율 광학 현미경 또는 전자 현미경으로 검사한다. SEM도 가능한 한 방법이다. SEM을 통해 상계면을 관찰할 수 없는 경우에는, 다른 이용가능한 최신 기술에 따른 기구를 이용하여 또 다른 전자 주사 방법, 예컨대 TEM, 화학적 분석 (예를 들어, X선 광전자 분광법 (XPS), 비행 시간형 2차 이온 질량 분석법 (ToF-SIMS), 적외선 (IR) 분광법, 라만법(Raman), 이들과 동일하거나 유사한 방법) 또는 기계적 특성 (예를 들어, 나노압입법, 원자력 현미경법 (AFM)), 또는 유사 방법을 통해 상계면의 존재 및 그의 두께를 입증할 수 있음을 주목한다.

[0086] 계면 물질이 농축되는 계면 영역 또는 상계면이 관찰되고 입증될 수 있다. 상계면은 전형적으로 섬유의 표면으로부터, 주위의 수지 풍부 영역에서의 계면 물질의 농도와 비교하여 계면 물질이 더 이상 농축되어 있지 않은 한정된 거리까지 측정된다. 2개의 섬유 사이에서 발견되는 경화된 접착제의 양에 따라, 1종 이상의 상이한 종류의 계면 물질의 하나 이상의 층을 포함하는 상계면이 100 마이크로미터까지 연장될 수 있다. 1종 이상의 상이한 종류의 계면 물질의 하나 이상의 층을 포함하는 상계면 두께는 섬유 직경의 약 1 이하일 수 있다. 두께는 섬유 직경의 약 1/2 이하일 수 있다.

[0087] **실시예**

[0088] 이어서, 본 발명의 특정 실시양태가 하기 성분을 사용하는 하기 실시예에 의해 상세히 설명된다:

성분	제품명	제조사	설명
에폭시	ELM434	스미토모 케미컬 캄파니, 리미티드	120의 평균 EEW를 갖는, 4 관능가의 테트라 글리시딜 디아미노 디페닐 메탄 (ELM434)
	에폰(Epon)® 828	모멘티브 스페셜티 케미컬즈(Momentive Specialty Chemicals)	188의 평균 EEW를 갖는 이관능성 비스페놀 A/에피클로로히드린 (EP828)
	에폰® 825	모멘티브	177의 평균 EEW를 갖는, 2 관능가의 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 (EP825)
	에피클론® 830	다이니펜 잉크 앤드 케미컬즈, 인크.(Dainippon Ink and Chemicals, Inc.)	177의 평균 EEW를 갖는, 2 관능가의 비스페놀 F의 디글리시딜 에테르 (EPc830)
	GAN	니뽀 가야쿠 가부시카가이샤(Nippon Kayaku K.K.)	166의 평균 EEW를 갖는, 2 관능가의 글리시딜아닐린 (GAN)
	F-a 타입 벤족 사진	시고쿠 케미컬즈 코포레이션	비스페놀-F 벤족사진 타입 1, 당량 217 (BOX-F)
	에폰® 2005	모멘티브	1300의 평균 EEW를 갖는, 2 관능가의 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 (EP2005)
이동체	스미카엑셀(Sumikaexcel)® PES5003P	스미토모 케미컬 캄파니, 리미티드	폴리에테르술폰, MW 38,200 (PES1)
	VW-10700RP	솔베이(Solvay)	폴리에테르술폰, MW 21,000 (PES2)
	울템(Ultem)® 1000P	사빅(Sabic)	폴리에테르이미드 (PEI)
층간 강인 화제	그릴아미드® TR55	EMS-그리보리	폴리아미드 (PA)
	마이크로펠(Micropearl) NI 타입	세키스이 케미컬 캄파니, 리미티드(Sekisui Chemical Co., Ltd.)	디비닐벤젠 중합체 금속 도금 (DVB-Ni)

[0089]

성분	제품명	제조사	설명
경화제	아라두르(Aradur)® 9664-1	헨즈만 어드밴스드 머티리얼즈	4,4'-디아미노디페닐 술폰 (4,4-DDS)
	아라두르® 9719-1	헨즈만 어드밴스드 머티리얼즈	3,3'-디아미노디페닐 술폰 (3,3-DDS)
	안트라닐아미드	시그마 알드리치(Sigma Aldrich)	2-아미노벤즈아미드 또는 안트라닐아미드 (AAA)
계면 물질	카네 에이스 MX416	가네카 텍사스 코포레이션(Kaneka Texas Corporation)	에폭시 수지 중의 25 중량%의 코어-셸 고무 입자 (CSR)
	실리카-X	도레이 인터스트리즈, 인크.	에폭시 수지 중의 에폭시 관능화된 실리카 분말 100 nm (실리카)
	C S1-25	아르케마	비스페놀 A 에폭시 중의 25 중량%의 비관능화 다중벽 탄소 나노튜브 (CNT1), 고체
	CNT-X	도레이 인터스트리즈, 인크.	에폭시 수지 중의 에폭시 관능기로 관능화된 3 중량%의 MWCNT (CNT2)
	CB-X	유.에스. 리서치 나노머티리얼즈(U.S. Research Nanomaterials)	에폭시 수지 중의 에폭시 관능화된 카본 블랙 분말 (CB)
섬유	T700GC-12K-41E	도레이 인터스트리즈, 인크.	에폭시, 페놀, BMI 수지 시스템을 위한 12,000 섬유, 인장 강도 4.9 GPa, 인장 탄성률 240 GPa, 인장 변형률 2.0%, 타입-4 사이징 (T700G-41)
	T800SC-24K-10E	도레이 인터스트리즈, 인크.	에폭시 수지 시스템을 위한 24,000 섬유, 인장 강도 5.9 GPa, 인장 탄성률 290 GPa, 인장 변형률 2.0%, 타입-1 사이징 (T800S-10)
	T800GC-24K-31E	도레이 인터스트리즈, 인크.	에폭시 수지 시스템을 위한 24,000 섬유, 인장 강도 5.9 GPa, 인장 탄성률 290 GPa, 인장 변형률 2.0%, 타입-3 사이징 (T800G-31)
	MX-12K-30E	도레이 인터스트리즈, 인크.	에폭시 수지 시스템을 위한 12,000 섬유, 인장 강도 4.9 GPa, 인장 탄성률 370 GPa, 인장 변형률 1.2%, 밀도 1.77 g/cm ³ , 타입-3 사이징 (MX-30)

[0090]

[0091]

CNT-X 물질은 1 내지 5 μm의 단길이 에폭시 관능화된 MWCNT (다중벽 탄소 나노튜브) 및 하기의 표 1의 제법에 따른 에폭시 혼합물로부터 제조하였다. 산화된 MWCNT 및 글리시독시프로필트리메톡시 실란 (GPS)은 각각 유.에스. 리서치 나노머티리얼즈 및 젤레스트(Gelst)로부터 구입하였다. CNT를 메탄올/탈이온수 (95/5 중량%) 중의 3 중량%의 GPS의 용액에 넣고 90분 동안 교반하였다. 고형분을 원심분리에 의해 제거하고 새로운 메탄올에 재분산시켰다. 상기 절차를 2회 반복하여, 메탄올 중의 에폭시-관능화된 CNT의 최종 분산물을 획득하였다. 분산물을 에폭시 혼합물과 혼합하고, 메탄올을 가열 및 진공하에 제거하였다.

[0092]

카본 블랙을 80℃의 진한 질산에서 2시간 동안 산화시킨 후에, 상기 절차를 반복하여 카본 블랙/에폭시 혼합물을 제조하였다.

[0093]

실리카-X 물질 (에폭시-관능화된 나노실리카)은, 파이버 옵틱 센터, 인크.(Fiber Optic Center, Inc.)로부터 구입한 앙스트롬스피어(AngstromSphere) 실리카 분말 (100 nm)을 하기의 표 1의 제법에 따른 에폭시 혼합물에 혼합함으로써 제조하였다. 글리시독시프로필트리메톡시 실란 (GPS)은 젤레스트로부터 구입하였다. 실리카 분말을 메탄올/탈이온수 (95/5 중량%) 중의 3 중량%의 GPS의 용액에 넣고 90분 동안 교반하였다. 고형분을 원심분

리에 의해 제거하고 새로운 메탄올에 재분산시켰다. 상기 절차를 2회 반복하여, 메탄올 중의 관능화된 실리카의 최종 분산물을 수득하였다. 분산물을 에폭시 혼합물과 혼합하고, 메탄올을 가열 및 진공하에 제거하였다.

[0094] MX 섬유는, T800S 섬유와 유사한 방사 공정으로 유사한 PAN 전구체를 사용하여 제조하였다. 그러나, 보다 높은 탄성률을 얻기 위해서는, 3000℃의 최고 탄화 온도까지 적용될 수 있었다. 표면 처리 및 사이징 적용을 위해, 유사한 공정을 이용하였다. 이러한 MX 섬유의 경우에, 탄소에 대한 산소의 비는 약 0.1인 것으로 확인되었다.

[0095] **비교예 1-7 및 실시예 1-5**

[0096] 비교예 1-6 및 실시예 1-5는 상계면 및 접착이 섬유 복합물 시스템의 기계적 특성 및 전도도에 미치는 영향을 보여준다. T800S-10 및 T800G-31 섬유를 사용하여, 각각 낮은 수준 내지 중간 수준 및 높은 수준의 접착을 모의하였다.

[0097] 수지 조성물의 각각의 성분을 적절한 양으로 100℃에서 예비가열된 혼합기에 충전하였다. 충전 후에, 온도를 160℃로 상승시키고 동시에, 혼합물을 교반하였고, 1시간 동안 유지하였다. 그 후에, 혼합물을 65℃로 냉각시키고, 경화제를 충전하였다. 최종 수지 혼합물을 1시간 동안 교반한 후에, 방출시키고, 일부를 냉동고에 보관하였다.

[0098] 고온의 혼합물 일부를 총 20분 동안 1500 rpm으로 회전하는 자전 공전식 혼합기에서 탈기시키고, 0.25 in 두께의 테플론(Teflon)® 삽입물을 갖는 금속 몰드에 부었다. 수지를 1.7℃/분의 변화율로 180℃까지 가열하고, 경화의 완료를 위해 2시간 동안 체류시켰고, 최종적으로 실온으로 냉각시켰다. 굴곡 테스트를 위해 ASTM D-790에 따라 테스트하기 위해 수지 플레이트를 준비하였다.

[0099] 프리프레그를 제조하기 위해, 고온의 수지를 먼저 나이프 코팅기를 이용하여 이형지 상에 얇은 필름으로 주조하였다. 필름을 가열 및 압축 압력에 의해 섬유 층과 양쪽 면에서 결합시켰다. 약 190 g/m²의 탄소 섬유 면적 중량 및 약 35 중량%의 수지 함량을 갖는 UD 프리프레그를 수득하였다. 프리프레그를 절단하고, 각각의 기계적 테스트 타입에 대하여 표 2에서 나열된 배열로 수동 레이업을 실시하고, ASTM 절차 및 z-방향 전기 전도도 테스트를 수행하였다. 패넬을 180℃의 오토클레이브에서 2시간 동안 1.7℃/분의 변화율 및 0.59 MPa의 압력으로 경화시켰다.

[0100] 13 ksi 미만의 ILSS를 갖는 낮은 수준 내지 중간 수준의 접착 시스템에서 확인되는 바와 같이, 비교예 1에서 전도도는 약 2 S/m였다. 그러나, 이 경우에 전도도는, 비교예 2에서 비-전도성 상계면이 상기 시스템에 도입되었을 때 (즉, 접착이 향상되었음) 1 S/m 미만으로 감소하였고, 비교예 3에서 CNT1이 수지에 혼입되고 상계면이 형성되지 않았을 때 (즉, 접착의 향상이 관찰되지 않았음) 약 4.5 S/m로 증가하였다.

[0101] 13 ksi 초과인 ILSS를 갖는 높은 수준의 접착 시스템에서 확인되는 바와 같이, 비교예 4에서 전도도는 약 10⁻³ S/m였고, 이 값은 T800S-10 섬유를 갖는 상응하는 시스템과 비교하여 매우 낮다. 비교예 5에서 비-전도성 상계면이 상기 시스템에 도입되었을 때, 전도도는 대략 절반으로 감소하였다. 그러나, 비교예 6-7에서 관찰되는 바와 같이, CNT1이 수지에 도입되었을 때, 전도도의 상당한 향상이 관찰되었지만, 1 S/m에 도달하지는 않았다. 이는 CNT1 (비관능화 CNT)이 수지의 양호한 피복 (양호한 접착)에 의해 상실되었던 전도 경로를 다시 획득하기에 충분한 정도로 계면 영역에 농축되지 않았음을 시사한다. 놀랍게도, 실시예 1에서 에폭시-관능화된 CNT2가 도입되었을 때, 일부 CNT2가 계면 영역으로 이동할 수 있었고, 이로써 1 S/m을 초과하는 전도도가 초래되었다.

[0102] 실시예 2-3은 복합물의 기계적 성능 향상을 위한 상이한 수지 시스템으로, 실시예 1에서 확인되는 전도도를 확장하였다. 보다 작은 중형비를 이용하여 상계면에서의 CNT2의 양이 증가할수록 전도도가 추가로 증가할 수 있을 것으로 예상되었다. 그러나, 이러한 경우에 보다 높은 탄성률의 수지가 사용되었으므로, 기계적 특성, 예컨대 인장, ILSS 및 압축은 보다 낮은 탄성률의 수지를 갖는 시스템으로부터 상당히 증가하였다.

[0103] 실시예 4-5 (카본 블랙 대 CNT)에서 계면 물질의 중형비가 감소하였을 때, 보다 많은 입자가 상계면으로 이동할 수 있으므로, 전도도가 약 2 S/m로 증가하였고, 그에 따라 접착 절연 층에 의해 상실되었던 전도도가 다시 획득되었고 복합물의 두께를 관통하는 전도 경로가 주로 섬유-섬유 접착에 의해 달성되는 비교예 1 (낮은 수준 내지 중간 수준의 접착 시스템)과 유사한 전도도를 제공하였다.

[0104] **실시예 6-9**

[0105] 수지, 프리프레그, 및 기계적 및 전도도 테스트를 이전의 실시예와 같은 절차를 이용하여 수행하였다. 이들 시스템은 T700G-41 섬유를 사용하는 높은 수준의 접착 시스템이었다. 관능화된 카본 블랙을 전도성 계면 물질로

서 사용하였고, 관능화된 실리카 및 CSR을 비-전도성 계면 물질로서 사용하였다.

[0106] 실시예 6-7에서 확인되는 바와 같이, 카본 블랙의 양이 증가할수록 전도도도 증가하였다. 상계면으로 이동하지 않으며 벌크 수지에 체류하는 추가량의 카본 블랙은 비교예 3 (낮은 수준 내지 중간 수준의 접착 시스템)과 유사한, 수지를 관통하는 추가 전도 경로를 제공하였다.

[0107] 흥미롭게도, 실시예 8-9에서 전도성 및 비-전도성 계면 물질이 둘다 상계면에 도입되었을 때, 2종의 이러한 계면 물질 사이에 이동의 경쟁이 존재하여, 전도도의 약간의 감소가 초래되었지만, 이들 시스템의 기계적 성능은 상당히 향상되었다.

[0108] **비교예 8-11 및 실시예 10**

[0109] 수지, 프리프레그, 및 기계적 및 전도도 테스트를 이전의 실시예와 같은 절차를 이용하여 수행하였다. 이들 시스템은 T800G-31을 사용하는 높은 수준의 접착 시스템이었다. 이들 시스템은 PA와 같은 층간 강인화제가 사용되었을 때, 전도도의 증가에 있어서의 어려움을 입증하였다.

[0110] 층간 강인화제는 2개의 섬유 층 사이에 절연 층을 형성하고, 전도 경로를 상당히 방해한다. 비교예 8에서 확인되는 바와 같이, 전도도는 층간 강인화제가 존재하지 않는 유사한 시스템의 약 1/4이었다. 그러나, 실시예 10에서 확인되는 바와 같이, 이러한 문제는 전도성 상계면 형성을 위해 카본 블랙을 포함시키고 층 사이에 전도성 층간 강인화제 (DVB-Ni)를 포함시킴으로써 효과적으로 해결될 수 있었다. 비교예 9-11에서 확인되는 바와 같이, 이러한 조합 없이는 전도도가 1 S/m에 도달할 수 없었다.

[0111] **비교예 12 및 실시예 11**

[0112] 수지, 프리프레그, 및 기계적 및 전도도 테스트를 이전의 실시예와 같은 절차를 이용하여 수행하였다. 이들 시스템은 높은 탄성률의 탄소 섬유 MX-30을 사용하는 높은 수준의 접착 시스템이었다.

[0113] 실시예 11에서 확인되는 바와 같이, 전도성 상계면이 가공되었을 때, 상기 시스템의 전도도는 대조군 (비교예 12)의 0.0009 S/m로부터 약 1.5 S/m로 증가하였지만, 기계적 특성은 두 시스템 모두에서 유사하게 유지되었다.

[0114] 상기의 기재내용은 관련 기술분야의 통상의 기술자가 본 발명을 실시하고 이용할 수 있도록 하기 위해 제시되었고, 특정한 적용 및 그의 요건을 고려하여 제공된 것이다. 바람직한 실시양태에 대한 다양한 변화가 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 용이하게 자명해질 것이고, 본원에서 한정된 일반 원리는 본 발명의 취지 및 범주로부터 이탈하지 않으면서 다른 실시양태 및 분야에 적용될 수 있다. 따라서, 본 발명을 제시된 실시양태로 제한하려는 것이 아니며, 본원에 기재된 원리 및 특징과 일치하는 최대 범주가 부여되어야 한다.

[0115] 본 출원은 다수의 수치 범위 제한을 기재한다. 본 발명은 기재된 수치 범위의 전체에 걸쳐서 실시될 수 있으므로, 정확한 범위의 제한이 본 명세서에서 축어적으로 서술되지 않더라도, 기재된 수치 범위는 본질적으로 기재된 수치 범위 내의 모든 범위를 지지한다. 마지막으로, 본 출원에서 언급된 특허 및 간행물의 전체 개시내용은 본원에 참조로 포함된다.

[0116] <표 1>

$$\% \text{ 변환율} = \frac{TS}{\text{스트랜드 강도} \times V_f} \times 100$$

[0122]

[0123]

Z-방향 전기 전도도 측정. 25 mm x 25 mm의 시편 ($W_1 \times W_2$)을 패넬로부터 준비하였다. 시편의 상면 및 하면을 둘다 기계적으로 연마시켜 상층을 50 μm 까지 제거하고, 시편의 두께 (t)를 측정하였다. 은 도료 (도타이트 (Dotite) D-550)를 연마된 표면에 도포한 다음, 25-mm 너비의 구리 테이프 (3M 1181)를 적용하였다. 부피비저항 (RV)을 하기로부터 결정하였다. 전기 전도도는 $1/RV$ 이다.

[0124]

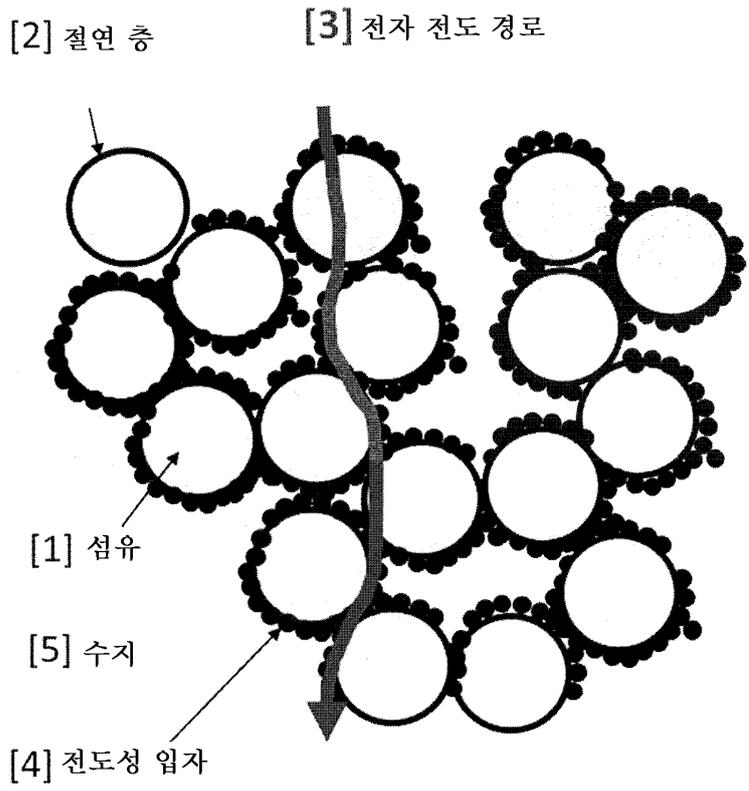
$$RV = \frac{W_1 \times W_2}{t} \times R$$

[0125]

여기서, R 은 디지털 멀티미터에 의해 4개 프로브 방법으로 시편의 상면과 하면의 사이에서 측정된 저항이다 (어드밴테스트(Advantest) R6581).

도면

도면1



도면2

