



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월16일

(11) 등록번호 10-1566959

(24) 등록일자 2015년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D01F 9/12 (2006.01) D06M 14/36 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0105221

(22) 출원일자 2014년08월13일

심사청구일자 2014년08월13일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140002991 A*

KR1020100121386 A

JP2733568 B2

KR1020050061495 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이영석

대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트

506동 901호(엑스포 아파트)

김민일

경북 구미시 구미중앙로3길 12-15

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이동희

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 최중환

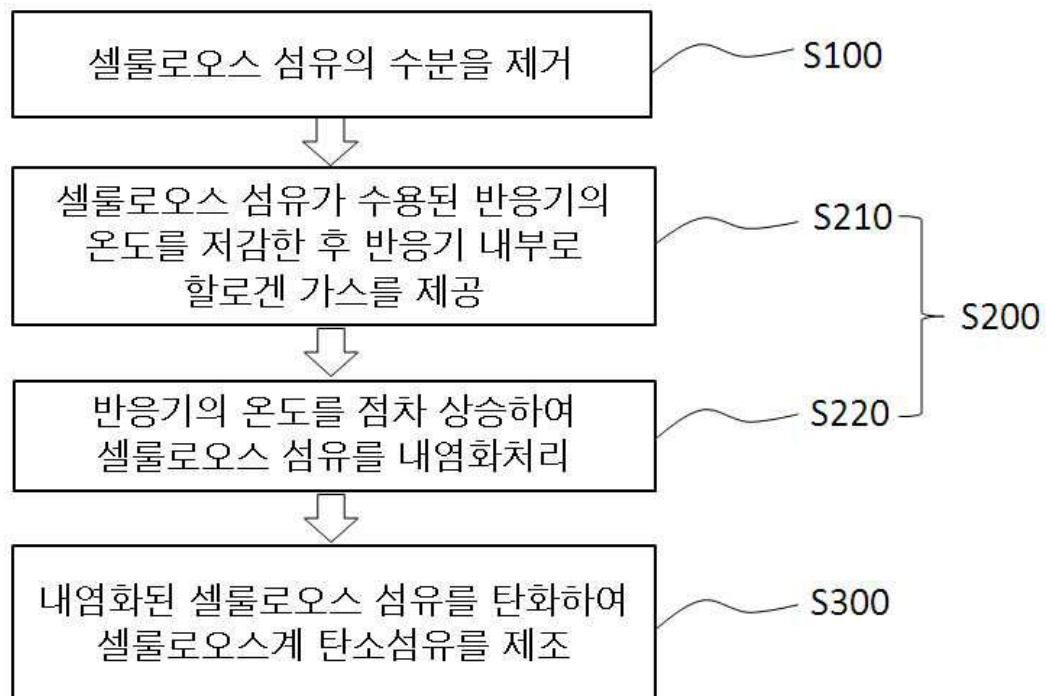
(54) 발명의 명칭 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법 및 이에 의해 제조된 셀룰로오스계 탄소섬유

(57) 요약

내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법 및 이에 의해 제조된 셀룰로오스계 탄소섬유가 개시된다. 본 발명의 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법은, (a) 셀룰로오스 섬유의 수분을 제거하는 단계; (b) 상기 수분이 제거된 셀룰로오스 섬유에 할로겐 가스를 제공하되, 상기 할로겐 가스의 온도가 반응시간 경과에 따라 점차 저온

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



범위에서 고온 범위로 상승하도록 하면서 상기 셀룰로오스 섬유를 내염화하는 단계; 및 (c) 상기 셀룰로오스 섬유를 탄화하여 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면, 저온에서 할로젠 가스를 주입한 후 고온으로 반응 온도를 상승시켜 기상 할로젠 내염화 처리를 진행함으로써, 종래 공기 분위기에서 내염화처리를 진행하는 것에 비해 낮은 온도에서 짧은 시간 동안 신속하게 내염화 공정을 진행할 수 있을 뿐만 아니라, 종래 직접 기상 할로젠화 반응에 비해 내염화처리 과정에서 재료의 손상이 발생하는 것을 최대한 방지할 수 있게 된다.

(72) 발명자

이다영

충북 청주시 상당구 산성로116번길 23, 505동 902호 (용담동, 가좌마을5단지부영아파트)

박미선

충청북도 증평군 장뜰로 110, 106동 402호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 G01201310010026

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 충남대학교 산학협력단

연구사업명 핵심방산소재기술개발사업

연구과제명 생화학 유해가스 선택흡착용 고기능성 활성탄소섬유 및 보호구 응용 제품 개발

기 여 율 1/1

주관기관 코오롱인더스트리(주)

연구기간 2013.10.01 ~ 2014.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 셀룰로오스 섬유에 수분을 제거하는 단계;
- (b) 상기 수분이 제거된 셀룰로오스 섬유에 할로젠 가스를 제공하되, 상기 할로젠 가스의 온도가 반응시간 경과에 따라 점차 저온 범위에서 고온 범위로 상승하도록 하면서 상기 셀룰로오스 섬유를 내염화하는 단계; 및
- (c) 상기 셀룰로오스 섬유를 탄화하여 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조하는 단계를 포함하는 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (b)단계는,

- (b1) 내부에 상기 셀룰로오스 섬유가 수용된 반응기의 온도를 저감한 후 상기 반응기 내부로 상기 할로젠 가스를 제공하는 단계; 및
- (b2) 상기 반응기의 온도를 점차 상승하여 상기 셀룰로오스 섬유를 내염화하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 섬유는, 천연 셀룰로오스 섬유, 셀룰로오스 재생섬유 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 저온 범위는 4 내지 6℃인 것을 특징으로 하는 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고온 범위는 25 내지 180℃인 것을 특징으로 하는 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 할로젠 가스는 불소, 염소, 브롬, 요오드 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 할로젠 가스의 온도를 상승하여 상기 셀룰로오스 섬유를 내염화하는 반응은 5분 내지 20분 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (b)단계에서는 상기 셀룰로오스 섬유가 수용된 반응기 내부로 상기 할로젠 가스와 불활성 기체를 제공하되,

상기 할로젠 가스 분압은 0.05 내지 1bar이며, 상기 불활성 기체를 통해 상기 가스 분압을 조절 가능한 것을 특징으로 하는 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 (c)단계는 상기 셀룰로오스 섬유와 상기 할로젠 가스의 접촉을 제거한 후 600 내지 1,000℃의 탄소화 온도에서 30분 내지 60분 동안 불활성 가스 분위기에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법.

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법 및 이에 의해 제조된 셀룰로오스계 탄소섬유에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 종래 공기 분위기에서 내염화처리를 진행하는 것에 비해 낮은 온도에서 짧은 시간 동안 신속하게 내염화 공정을 진행할 수 있으며, 내염화처리 과정에서 재료의 손상이 발생하는 것을 최대한 방지할 수 있고, 내염화 공정 중 생성되는 폐기물의 양을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 모든 종류의 셀룰로오스 섬유에 적용 가능하며 높은 수율의 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조할 수 있는 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법 및 이에 의해 제조된 셀룰로오스계 탄소섬유에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

일반적으로 탄소섬유는 고강도, 고탄성률 및 저밀도, 낮은 열팽창률 등의 다양한 특성으로 인하여 스포츠 용품, 항공우주, 자동차, 토목, 건축, 풍차 블레이드 및 압력용기 등의 소재로 다양한 산업분야에 사용되고 있으며, 사용빈도가 증가함에 따라 탄소섬유의 생산성 향상 및 안정화가 요구되고 있다.

[0003]

탄소섬유는 전구체의 종류에 따라 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN)계, 피치(pitch)계, 셀룰로오스(cellulose)계 탄소섬유로 나눌 수 있다. 이 중 셀룰로오스는 다른 탄소섬유용 전구체와는 다르게 석유나 석탄 등으로부터 파생된 재료가 아닌 식물로부터 얻어지는 전구체이다.

[0004]

셀룰로오스는 지구상에서 연간 약 1,000 ~ 1,500억톤 생산되고 있는 생물자원으로, 다른 탄소섬유용 전구체보다 자원 확보가 용이하며, 친환경적이고, 가격이 저렴하다는 장점이 있다. 반면, 셀룰로오스를 이용하여 탄소섬유를 제조할 경우 20% 이하의 낮은 수율을 보이고 있어 특수한 용도 외에는 그 사용이 제한적이다.

[0005]

종래 탄소섬유의 제조 공정은, 방사섬유를 내염화 처리한 후 불활성 분위기 하에서 탄화 처리하는 방법이 적용되었다. 한편, 탄소섬유 제조 공정에 있어서 가장 중요한 공정은 내염화 공정으로, 종래에는 공기 분위기에서 200 ~ 300℃로 승온하여 진행하였다. 내염화 공정은 탄소섬유 제조 공정에서 가장 오랜 시간 동안 진행되며, 내염화 공정의 조건에 따라 탄소섬유의 제조 수율이 크게 변화된다.

[0006]

종래 탄소섬유를 제조하는 방법 중 일 예로, 대나무계 셀룰로오스 섬유(천연 셀룰로오스 섬유)의 비어있는 공간에 페놀 레진을 함침한 후 탄소섬유를 제조하는 방법이 제안되었다. 그러나 이러한 방법은 페놀 레진의 함량을 조절하기 어렵고, 페놀 레진을 함침할 수 있는 공간이 있는 대나무계 셀룰로오스 섬유에만 적용이 가능하다는 단점이 있다.

[0007]

또한, 또 다른 예로, 셀룰로오스계 탄소섬유의 제조 수율을 증가시키기 위하여 열을 이용한 내염화 공정 대신 암모늄클로라이드(ammonium chloride, NH_4Cl) 수용액에 셀룰로오스 방사섬유를 담지한 후 탄화를 거쳐 탄소섬유를 제조하는 방법이 제안되었다. 그러나 이러한 방법은 상온에서 셀룰로오스 방사섬유를 내염화하여 셀룰로오스계 탄소섬유의 수율을 증가시킬 수 있으나, 액상의 암모늄클로라이드 수용액을 사용하기 때문에 제조 과정에서 다량의 폐기물이 발생하는 문제점이 있다.

- [0008] 또한, 또 다른 예로, 셀룰로오스에 불소가 함유된 2,2-difluoroethanol 및 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentanol을 치환하여 셀룰로오스의 열적 안정성을 향상시켜 탄화 수율을 증가시키는 방법이 제안되었으나, 이 또한 치환 방법이 복잡하고 액상 반응의 한계상 제조 과정에서 다량의 폐기물이 발생하는 문제점이 있다.
- [0009] 한편, 직접 기상 할로젠화 반응(처음부터 고온의 할로젠 가스를 직접 주입하여 내염화처리를 진행)의 경우, 할로젠 가스의 높은 반응성으로 인해 쉽고 간단한 방법으로 할로젠 원소를 도입할 수 있다. 그러나 직접 기상 할로젠화 반응은 급격한 반응 속도로 반응이 진행되어, 내화학성이 떨어지는 셀룰로오스와 같은 고분자재료를 이용할 경우 재료가 손상되는 경우가 발생하는 문제점이 있다.
- [0010] 현재 상기와 같이 셀룰로오스계 탄소섬유의 낮은 수율을 향상시키기 위한 다양한 내염화 방법을 시도하고 있으나, 내염화 과정에서 생성되는 폐기물의 양이 적고, 모든 셀룰로오스 섬유에 적용할 수 있으며, 저온의 내염화 반응 온도에서 단시간 동안 반응하여 높은 수율의 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조할 수 있는 방법은 아직 개시되지 못하고 있으며, 이를 해결할 수 있는 직접 기상 할로젠화 반응은 그 높은 반응 속도로 인하여 셀룰로오스 방사섬유에 적용하는데 어려움이 있다. 따라서 이를 구현할 수 있는 새로운 기술의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제10-2011-0035215호 (2011.04.06 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은, 종래 공기 분위기에서 내염화처리를 진행하는 것에 비해 낮은 온도에서 짧은 시간 동안 신속하게 내염화 공정을 진행할 수 있을 뿐만 아니라 내염화처리 과정에서 재료의 손상이 발생하는 것을 최대한 방지할 수 있는 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법 및 이에 의해 제조된 셀룰로오스계 탄소섬유를 제공하는 것이다.
- [0013] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 내염화 공정 중 생성되는 폐기물의 양을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 모든 종류의 셀룰로오스 섬유에 적용 가능하며 높은 수율의 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조할 수 있는 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법 및 이에 의해 제조된 셀룰로오스계 탄소섬유를 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 해결과제는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 해결과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해되어 질 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명의 일 측면에 따르면, (a) 셀룰로오스 섬유의 수분을 제거하는 단계; (b) 상기 수분이 제거된 셀룰로오스 섬유에 할로젠 가스를 제공하되, 상기 할로젠 가스의 온도가 반응시간 경과에 따라 점차 저온 범위에서 고온 범위로 상승하도록 하면서 상기 셀룰로오스 섬유를 내염화하는 단계; 및 (c) 상기 셀룰로오스 섬유를 탄화하여 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조하는 단계를 포함하는 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법이 제공된다.
- [0016] 상기 (b)단계는, (b1) 내부에 상기 셀룰로오스 섬유가 수용된 반응기의 온도를 저감한 후 상기 반응기 내부로 상기 할로젠 가스를 제공하는 단계; 및 (b2) 상기 반응기의 온도를 점차 상승하여 상기 셀룰로오스 섬유를 내염화하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 셀룰로오스 섬유는, 천연 셀룰로오스 섬유, 셀룰로오스 재생섬유 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0018] 상기 저온 범위는 4 내지 6℃일 수 있다.
- [0019] 상기 고온 범위는 25 내지 180℃일 수 있다.
- [0020] 상기 할로젠 가스는 불소, 염소, 브롬, 요오드 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0021] 상기 할로젠 가스의 온도를 상승하여 상기 셀룰로오스 섬유를 내염화하는 반응은 5분 내지 20분 범위에서 이루어질 수 있다.

[0022] 상기 (b)단계에서는 상기 셀룰로오스 섬유가 수용된 반응기 내부로 상기 할로젠 가스와 불활성 기체를 제공하되, 상기 할로젠 가스 분압은 0.05 내지 1bar이며, 상기 불활성 기체를 통해 상기 가스 분압을 조절할 수 있다.

[0023] 상기 탄화공정은 상기 셀룰로오스 섬유와 상기 할로젠 가스의 접촉을 제거한 후 600 내지 1,000℃의 탄소화 온도에서 30분 내지 60분 동안 불활성 가스 분위기에서 이루어질 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따르면, 저온에서 할로젠 가스를 주입한 후 고온으로 반응 온도를 상승시켜 기상 할로젠 내염화 처리를 진행함으로써, 종래 공기 분위기에서 내염화처리를 진행하는 것에 비해 낮은 온도에서 짧은 시간 동안 신속하게 내염화 공정을 진행할 수 있게 된다.

[0025] 또한, 종래 직접 기상 할로젠화 반응에 비해 내염화처리 과정에서 재료(셀룰로오스 섬유)의 손상이 발생하는 것을 최대한 방지할 수 있게 된다.

[0026] 또한, 내염화 공정 중 생성되는 폐기물의 양을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 모든 종류의 셀룰로오스 섬유에 적용 가능하며 높은 수율의 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조할 수 있는 이점이 있다.

[0027] 본 발명의 효과는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해되어 질 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법을 나타내는 순서도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 기상 할로젠 내염화처리된 셀룰로오스 내염화 섬유의 이미지이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 2의 불소 처리 조건에 따른 적외선 분광법을 이용한 관능기의 분석 데이터이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 기상 할로젠 내염화처리된 셀룰로오스 방사섬유의 C1s 분석 데이터이다.

도 5는 본 발명의 실시예 2에 의하여 제조된 기상 할로젠 내염화처리된 셀룰로오스 방사섬유의 C1s 분석 데이터이다.

도 6은 본 발명의 실시예 3에 의하여 제조된 기상 할로젠 내염화처리된 셀룰로오스 방사섬유의 C1s 분석 데이터이다.

도 7은 본 발명의 비교예 2에 의하여 제조된 기상 할로젠 내염화처리된 셀룰로오스 방사섬유의 C1s 분석 데이터이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 2의 불소 처리 조건에 따른 셀룰로오스 방사섬유의 열중량 분석기를 이용하여 분석한 열에 따른 중량변화에 대한 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다.

[0030] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법을 나타내는 순서도이다.

[0031] 본 발명의 바람직한 일 실시 예에 따른 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법은, 종래의 셀룰로오스계 탄소 섬유의 내염화 공정에 비해 상대적으로 낮은 반응 온도와 짧은 반응 시간에서 내염화 공정을 진행할 수 있으며, 또한 내염화 공정에서의 재료 손상을 방지하고 생성되는 폐기물의 양의 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 높은 수

율의 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조 가능하도록 마련된다.

- [0032] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 내염화성 셀룰로오스계 탄소섬유 제조방법은, 셀룰로오스 섬유의 수분을 제거하는 단계(S100)와, 수분이 제거된 셀룰로오스 섬유에 할로젠 가스를 제공하되, 할로젠 가스의 온도가 반응시간 경과에 따라 점차 저온 범위에서 고온 범위로 상승하도록 하면서 셀룰로오스 섬유를 내염화하는 단계(S200)와, 내염화된 셀룰로오스 섬유를 탄화하여 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조하는 단계(S300)를 포함한다.
- [0033] 본 실시예에서, 셀룰로오스 섬유는, 셀룰로오스를 기반으로 하는 천연 셀룰로오스 섬유, 레이온과 라이오셀과 같이 식물로부터 추출한 셀룰로오스를 가공하여 제조되는 재생섬유 및 이들의 혼합물로 구성되는 군중에서 선택되어 적용 가능하다.
- [0034] 먼저, 전처리 공정으로서 셀룰로오스 섬유가 함유하고 있는 수분을 제거한다(S100).
- [0035] S100단계에서는, 셀룰로오스 섬유가 함유하고 있는 수분이 후술하는 기상 할로젠 내염화 처리공정에서 셀룰로오스 섬유의 표면관능기 조절에 악영향을 미치므로, 전처리 단계로서 셀룰로오스 섬유에 함유된 수분을 제거하는 것이 바람직하다. 이러한 수분 제거단계는 진공 또는 상압의 압력조건에서 셀룰로오스 섬유에 열을 가하면서 이루어진다.
- [0036] 구체적으로, 수분을 제거하고자 하는 셀룰로오스 섬유를 챔버에 수용하고 챔버 압력이 진술한 압력조건을 만족시키도록 한 후 챔버 내에 온도를 60 내지 120℃로 유지하는 것이 바람직한데, 챔버 내의 온도가 상기 하한치 미만일 경우에는 셀룰로오스 섬유 표면에 수분이 남아 있게 되어 표면관능기 조절에 악영향을 미치고, 챔버 내의 온도가 상기 상한치를 초과하는 경우에는 에너지 소모가 크며, 상한치의 경우와 수분제거가 차이가 없어 실익이 없다.
- [0037] 그러나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며 셀룰로오스 섬유에 함유되어 있는 수분을 충분히 제거할 수 있는 장치 또는 방법이라면 어느 것이 적용되어도 무방하다.
- [0038] 다음, 후처리 공정으로서 S100단계를 통해 수분이 제거된 셀룰로오스 섬유에 할로젠 가스를 제공한다. 다만, 본 발명의 실시예에서는, 제공되는 할로젠 가스의 온도가 반응시간(내염화 반응시간) 경과에 따라 점차 저온 범위에서 고온 범위로 상승하도록 하면서 셀룰로오스 섬유를 내염화한다(S200).
- [0039] 본 발명의 실시예에서, S200단계는, 예를 들어, 내부에 셀룰로오스 섬유가 수용된 반응기(챔버)의 온도를 저감한 후 반응기 내부로 할로젠 가스를 제공하는 단계(S210)와, 반응기의 온도를 점차 상승하여 기상 할로젠화 반응을 진행시킴으로써 셀룰로오스 섬유를 내염화하는 단계(S220)를 포함한다.
- [0040] 한편, 반응성이 높은 할로젠 가스가 제공되는 기상 할로젠화 반응은 급격한 속도로 반응이 진행됨에 따라, 반응 재료가 내화확성이 우수하지 못한 셀룰로오스와 같은 고분자 재료일 경우 반응 재료가 손상되는 경우가 발생한다.
- [0041] 본 발명의 실시예에서는, 전술한 문제점을 해결하고자 할로젠 가스의 반응성을 일정 이상 저하시키는 공정을 진행한다. 구체적으로, S210단계에서는, 반응기의 온도를 저감하여 셀룰로오스 섬유로 제공되는 할로젠 가스의 초기 제공온도가 저온이 되도록 함으로써 할로젠 가스의 반응성을 저하시킬 수 있게 된다.
- [0042] 일 예로, 반응기 주변에 냉매 사이클 장치 중 증발기를 배치하여 반응기를 냉각시킬 수 있으며, 반응기를 감싸도록 증발기 배관을 설치할 수도 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니며 반응기를 특정 온도로 냉각할 수 있는 장치 또는 방법이라면 어느 것이라도 사용 가능하다.
- [0043] S200단계에서의 저온 범위, 즉 S210단계에서 반응기의 온도를 저감하는 온도 범위는 4 내지 6℃인 것이 바람직하다.
- [0044] 예를 들어, 저온 범위가 4℃ 미만인 경우, 반응기의 온도를 냉각하는데 소요되는 시간이 증가하고 에너지가 크게 소모될 뿐만 아니라 상대적으로 더 낮은 온도에 따른 할로젠 가스의 반응성 저하 성능이 크게 향상되지 않아 실질적인 효율이 크게 발생하지 않게 된다.
- [0045] 또한, 저온 범위가 6℃를 초과하는 경우, 반응기 내부로 할로젠 가스를 주입하는 과정에서 할로젠 가스와 처음으로 접촉하는 셀룰로오스 섬유(반응 재료)의 특정 부위에서 집중적으로 반응이 진행되어 셀룰로오스 섬유가 손상되는 현상이 발생할 뿐만 아니라, 균일한 표면관능기를 갖는 내염화 처리된 셀룰로오스 섬유를 제조하기 힘든 문제가 발생한다.

- [0046] 본 실시예에서, 셀룰로오스 섬유에 기상 할로젠 내염화 처리에 사용되는 할로젠 가스는 불소, 염소, 브롬, 요오드 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0047] 한편, S210단계에서는 셀룰로오스 섬유가 수용된 반응기 내부에 할로젠 가스와 더불어 불활성 기체를 제공한다.
- [0048] 이때, S200단계에서, 할로젠 가스의 분압은 0.05 내지 1bar로 형성되는 것이 바람직하며, 불활성 기체를 통해 반응기 내부의 할로젠 가스 분압을 조절 가능하게 된다.
- [0049] 예를 들어, 할로젠 가스의 분압이 0.05bar 미만인 경우, 셀룰로오스 내염화 섬유에 함유되어 있는 할로젠 원소의 함량이 미비하여 고수율의 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조할 수 없게 되는 문제가 발생한다.
- [0050] 또한, 할로젠 가스의 분압이 1bar를 초과하는 경우, 과량의 할로젠 가스로 인하여 사업화탄소의 발생과 같은 불필요한 반응을 초래할 수 있고, 셀룰로오스 내염화 섬유에 함유되어 있는 할로젠 원소의 함량이 크게 증가하지 않아 실질적인 이익이 발생하지 않게 된다.
- [0051] 여기서, 할로젠 가스의 분압을 조절 가능한 불활성 기체는 질소, 아르곤 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0052] 본 발명의 실시예에서, S220단계에서는, 반응기의 온도를 분당 3 내지 5℃의 승온속도로 상승시켜 일정 범위의 온도에서 기상 할로젠화 반응을 진행시킴으로써 셀룰로오스 섬유를 내염화하게 된다. 이때 승온속도가 분당 3℃ 미만일 경우, 일정 범위의 온도까지 승온하는데 소요되는 시간이 증가하게 되는 단점이 있으며, 승온속도가 분당 5℃를 초과하는 경우, 할로젠 가스와 셀룰로오스 섬유가 급격하게 반응하여 셀룰로오스 섬유가 손상될 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0053] 여기서, 셀룰로오스 섬유를 내염화 처리하기 위한 반응 온도, 즉 할로젠 가스의 온도를 상승하여 셀룰로오스 섬유를 내염화하기 위한 반응 온도로서 고온 범위의 온도는 25 내지 180℃인 것이 바람직하다.
- [0054] 예를 들어, 고온 범위가 25℃ 미만인 경우, 할로젠 가스가 셀룰로오스 섬유와 충분히 반응하지 않아 셀룰로오스 섬유에 도입되는 할로젠 원소의 함량이 감소하게 되는 단점이 발생한다.
- [0055] 또한, 고온 범위가 180℃를 초과하는 경우, 셀룰로오스 섬유의 표면에 결합된 할로젠 원소의 결합이 해리되는 현상이 발생하여 셀룰로오스 내염화 섬유에 함유되어 있는 할로젠 원소의 함량이 감소하는 문제가 발생한다.
- [0056] 본 실시예에서, S220단계와 같이, 반응기 내에서의 반응 온도(할로젠 가스의 온도)를 상승시켜 셀룰로오스 섬유를 기상 할로젠 내염화처리하기 위한 반응 시간은 5분 내지 20분 범위에서 형성되는 것이 바람직하다.
- [0057] 예를 들어, 반응 시간이 5분 미만인 경우, 할로젠 가스가 셀룰로오스 섬유와 반응하기 위한 시간이 충분하지 않아 셀룰로오스 섬유에 도입되는 할로젠 원소의 함량이 감소하게 되는 단점이 발생한다.
- [0058] 또한, 반응 시간이 20분을 초과하는 경우, 반응기 내에서 대부분의 할로젠 가스와 셀룰로오스 섬유 사이에 화학평형이 있거나 더 이상의 반응이 진행되지 않아, 큰 의미를 갖기 힘들게 된다.
- [0059] 다음, S200단계를 거친 셀룰로오스 섬유를 탄화하여 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조한다(S300).
- [0060] 한편, 반응기 내부의 할로젠 가스, 예를 들면 불소를 제거하지 않고 S300단계의 탄화 공정을 진행하게 되면 불소가 셀룰로오스 섬유와 반응하여 탄화수율이 감소하는 악영향을 미치게 된다.
- [0061] 따라서, S300단계에서는, S200단계를 마친 반응기 내부의 할로젠 가스를 제거한 후 별도의 불활성 기체를 다시 주입한 후 반응기를 다시 가열하여 탄화공정을 진행하게 된다. 이에 한정되지 않으며, S200단계를 마친 반응기 내에서 내염화처리된 셀룰로오스 섬유를 꺼낸 후 별도의 또 다른 반응기 내부에 수용한 후 S300단계를 실시할 수도 있다.
- [0062] 본 발명의 실시예에서, S300단계의 탄화공정은 600 내지 1,000℃의 탄소화 온도에서 30분 내지 60분 동안 불활성 가스 분위기에서 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0063] 여기서, 탄소화 온도가 600℃ 미만이거나 탄화시간이 30분 미만인 경우, 탄화가 이루어지는 범위가 미비하여 셀룰로오스계 탄소섬유의 탄소함량이 저하되는 문제가 발생한다.
- [0064] 또한, 탄소화 온도가 1,000℃를 초과하거나 탄화시간이 60분을 초과하는 경우, 탄화수율이 저하되는 문제가 발생한다.
- [0065] S300단계에서 셀룰로오스 섬유의 탄화를 위한 분위기 가스는 불활성 가스인 질소 또는 아르곤으로 적용될 수 있

다.

- [0066] 정리하자면, 본 실시예는, 저온에서 할로겐 가스를 주입한 후 고온으로 반응 온도를 상승시켜 기상 할로겐 내염화 처리를 진행함으로써, 종래 공기 분위기에서 내염화처리를 진행하는 것에 비해 낮은 온도에서 짧은 시간 동안 신속하게 내염화 공정을 진행할 수 있게 된다.
- [0067] 또한, 종래 직접 기상 할로겐화 반응(처음부터 고온의 할로겐 가스를 직접 주입하여 내염화처리를 진행)에 비해 내염화처리 과정에서 재료(셀룰로오스 섬유)의 손상이 발생하는 것을 최대한 방지할 수 있게 된다.
- [0068] 또한, 본 실시예는, 내염화 공정 중 생성되는 폐기물의 양을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 모든 종류의 셀룰로오스 섬유에 적용 가능하며 높은 수율의 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조할 수 있는 이점이 있다.
- [0069] 이하 실시예 및 시험예에 의거 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0070] 실시예 1 : 120℃에서 기상 할로겐 내염화처리된 셀룰로오스 방사섬유를 이용하여 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조
- [0071] 셀룰로오스 방사섬유는 N-methylmorpholine-N-oxide(NMMO)를 용매로 이용하여 제조된 라이오셀(lyocell) 섬유를 사용하였다. 셀룰로오스 방사섬유에 포함되어 있는 수분을 제거하기 위하여 100℃에서 1시간 동안 진공건조를 진행하였다. 기상 할로겐 내염화 처리를 위하여 할로겐 가스로서 불소가스를 사용하였다.
- [0072] 또한, 반응재료의 손상 없이 할로겐 가스를 주입하기 위하여 반응기의 온도를 환류 냉각 장치를 이용하여 5℃로 낮춘 후, 진공 건조를 실시한 셀룰로오스 방사섬유에 1bar의 불소가스를 주입하였다. 불소가스 주입한 후 반응기의 온도를 120℃까지 승온한 후 10분 동안 반응하였다.
- [0073] 기상 불소가스 내염화 처리를 실시한 셀룰로오스 내염화 섬유를 질소가스 분위기에서 10℃/min의 승온 속도로 800℃까지 승온한 후 1시간 동안 유지하여 탄화를 실시하였다. 탄화가 완료된 셀룰로오스계 탄소섬유를 상온까지 자연냉각하여 고수율의 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조하였다.
- [0074] 실시예 2 : 60℃에서 기상 할로겐 내염화처리된 셀룰로오스 방사섬유를 이용하여 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조
- [0075] 실시예 1에서 기상 할로겐 내염화처리 반응 온도를 60℃로 설정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 진행하여 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조하였다.
- [0076] 실시예 3 : 25℃에서 기상 할로겐 내염화처리된 셀룰로오스 방사섬유를 이용하여 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조
- [0077] 실시예 1에서 기상 할로겐 내염화처리 반응 온도를 25℃로 설정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 진행하여 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조하였다.
- [0078] 비교예 1 : 냉각 공정을 거치지 않은 셀룰로오스 내염화섬유 제조
- [0079] 실시예 1에서 반응기를 냉각한 후 불소 가스를 주입하는 과정만을 생략하여 셀룰로오스 내염화 섬유를 제조하였다.
- [0080] 비교예 2 : 셀룰로오스 섬유를 이용하여 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조
- [0081] 실시예 1에서 기상 할로겐 내염화처리 공정만을 생략하여 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조하였다.
- [0082] 이하, 할로겐 가스 주입방식에 따른 셀룰로오스 내염화 섬유의 특성 평가, 기상 할로겐 내염화처리된 셀룰로오스 섬유의 표면 관능기 측정, 기상 할로겐 내염화처리된 셀룰로오스 섬유의 열적 특성 평가, 기상 할로겐 내염

화처리된 셀룰로오스 섬유를 이용하여 제조된 셀룰로오스계 탄소섬유의 탄소화 수율 비교를 설명한다.

- [0083] 1. 할로젠 가스 주입 방식에 따른 셀룰로오스 내염화 섬유의 특성 평가
- [0084] 실시예 1 및 비교예 1을 통하여 제조된 기상 할로젠 내염화처리를 실시한 셀룰로오스 내염화 섬유의 이미지를 도 2에 각각 나타내었다.
- [0085] 반응기를 냉각한 후 불소가스를 주입한 실시예 1과 반응기를 냉각하지 않은 비교예 1을 비교해보면, 도 2에 도시된 바와 같이, 실시예 1의 셀룰로오스 방사섬유는 섬유가 동일한 색으로 있는 반면, 비교예 1의 셀룰로오스 방사섬유는 특정 부위가 검은 색으로 변형되고 섬유의 색상이 일정하지 않으며 섬유의 일정 부분이 끊어지는 현상이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.
- [0086] 도 2에 도시된 비교예 1의 경우, 할로젠 가스로 사용된 불소 가스의 높은 반응성으로 인하여 셀룰로오스 방사섬유의 특정 부분이 할로젠 가스를 주입하는 과정에서 집중적으로 반응이 일어났기 때문으로 판단된다.
- [0087] 2. 기상 할로젠 내염화처리된 셀룰로오스 섬유의 표면 관능기 측정
- [0088] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 2를 통하여 제조된 기상 할로젠 내염화처리를 실시한 셀룰로오스 내염화 섬유 비교예 2의 내염화 처리가 이루어지지 않은 셀룰로오스 섬유의 특성평가를 실시하였다.
- [0089] 구체적으로 적외선분광기(fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR spectroscopy)와 광전자분광기(X-ray photoelectron spectrometer, XPS)를 이용하여 셀룰로오스 내염화 섬유 및 셀룰로오스 섬유의 원자 결합 및 원자 구조를 분석하였다.
- [0090] 도 3은 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3의 불소를 이용한 기상 할로젠 내염화처리된 셀룰로오스 내염화 섬유 및 비교예 2의 내염화 처리가 이루어지지 않은 셀룰로오스 섬유의 적외선 분광기 분석결과이다.
- [0091] 도 3을 살펴보면, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3의 셀룰로오스 내염화 섬유는 비교예 2의 내염화 처리가 이루어지지 않은 셀룰로오스 섬유와 비교하여, 탄소-탄소 이중결합($C=C$, $1,630\text{cm}^{-1}$)의 양이 증가하였으며, 탄소-산소 이중결합($C=O$, $1,740\text{cm}^{-1}$)이 새롭게 생성되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0092] 이러한 결과를 바탕으로, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3의 셀룰로오스 내염화 섬유는 불소가 셀룰로오스 방사섬유의 탄소와 반응하여 일부 탄소를 제거하면서 탄소-탄소 이중결합을 생성하고, 탄소-산소 이중결합과 탄소-산소 단일결합의 양을 증가시키는 것으로 사료된다.
- [0093] 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3의 원료 물질이며 비교예 2의 셀룰로오스 방사섬유, 및 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3의 셀룰로오스 내염화 섬유의 원소 함량을 아래 표 1에 나타내었다.
- [0094] 또한, 각각의 C1s를 도 4, 도 5, 도 6 및 도 7에 나타내었다. 또한 도 4, 도 5, 도 6 및 도 7의 피크 값이 의미하는 결합을 아래 표 2에 나타내었다.

표 1

- [0095] 비교예 2의 셀룰로오스 방사섬유 및 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 셀룰로오스 내염화 섬유의 원소 함량 비교

구분	원소 함량(wt%)		
	C	O	F
실시예 1	44.77	20.82	34.41
실시예 2	45.58	24.62	29.80
실시예 3	46.03	25.72	28.25
비교예 2	77.90	22.10	-

- [0096] 상기 표 1을 살펴보면, 불소를 이용한 기상 할로젠 내염화 처리의 반응 온도가 증가할수록 셀룰로오스 방사섬유에 함유되어 있는 불소의 양이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

표 2

광전자분광기의 결과에 따른 결합구조

구분	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)
결합에너지 (eV)	284.4	258.2	286.1	287.3	288.3	289.0	290.3	292.3
결합구조	C=C	-C-	C-O	C=O	C _{sp2} -F	C-F	CF ₂	CF ₃

상기 표 2, 도 4, 도 5, 도 6 및 도 7의 결과를 살펴보면, 상온에서 120℃ 이하의 기상 할로젠 내염화 처리 반응온도에서는 대부분의 불소 관능기가 CF₃ 결합 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 반응온도가 증가할수록 C-O결합 및 CF, CF₂결합이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

3. 기상 할로젠 내염화처리된 셀룰로오스 섬유의 열적 특성 측정

도 8은 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 2의 원료 물질인 셀룰로오스 방사섬유, 및 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3의 셀룰로오스 내염화 섬유의 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA)을 실시한 분석결과이다.

열중량 분석은 상온에서 1,000℃까지 분당 10℃의 승온 속도로 측정하였으며, 분위기 가스는 질소가스를 사용하였다. 도 8을 살펴보면, 셀룰로오스 방사섬유 및 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3의 셀룰로오스 내염화 섬유는 모두 200℃ 부근에서 열분해가 시작되었으며 300℃ 이후부터 급속도로 열분해가 시작되며 400℃ 이후부터 열분해량이 서서히 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 열분해 시작 온도는 불소를 이용한 기상 할로젠 내염화 처리의 반응온도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 400℃ 이후에 감소되는 질량의 변화는, 실시예 1이 가장 적게 나타났으며 그 다음으로 실시예 2, 실시예 3, 비교예 2의 순서로 나타났다. 300℃ 이전에 열분해가 시작되는 온도는, 불소를 이용한 기상 할로젠 내염화처리 of 반응온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였는데 이는 도 6에서 나타난 것과 같이 CF₃ 결합의 분해가 다른 결합보다 일찍 일어났기 때문으로 판단할 수 있다. 400℃ 이후에 질량 감소가 감소하는 원인으로는 분해된 CF₃의 불소의 영향 때문으로 판단된다.

4. 기상 할로젠 내염화처리된 셀룰로오스 섬유를 이용하여 제조된 셀룰로오스계 탄소섬유의 탄소화 수율 비교

실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 2를 통하여 얻어진 셀룰로오스 내염화 섬유로부터 제조된 탄소섬유의 수율을 측정하였고 측정 결과를 아래 표 3에 나타내었다.

표 3

탄화수율 비교

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 2
탄화수율(%)	24.4	22.9	19.0	16.1

상기 표 3을 살펴보면, 셀룰로오스 내염화 섬유로부터 제조된 탄소섬유의 수율은 실시예 1의 경우가 가장 높게 나타났으며, 이는 불소를 이용한 기상할로젠 내염화처리를 실시하지 않은 비교예 2에 비하여 약 51.6% 증가된 수율을 가짐을 확인할 수 있었다. 또한, 내염화처리온도가 상승할수록 상대적으로 높은 탄화수율을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

본 발명을 첨부 도면과 전술된 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 그에 한정되지 않으며, 후술되는 특허청구범위에 의해 한정된다. 따라서, 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 후술되는 특허청구범

위의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변형 및 수정할 수 있다.

부호의 설명

[0108]

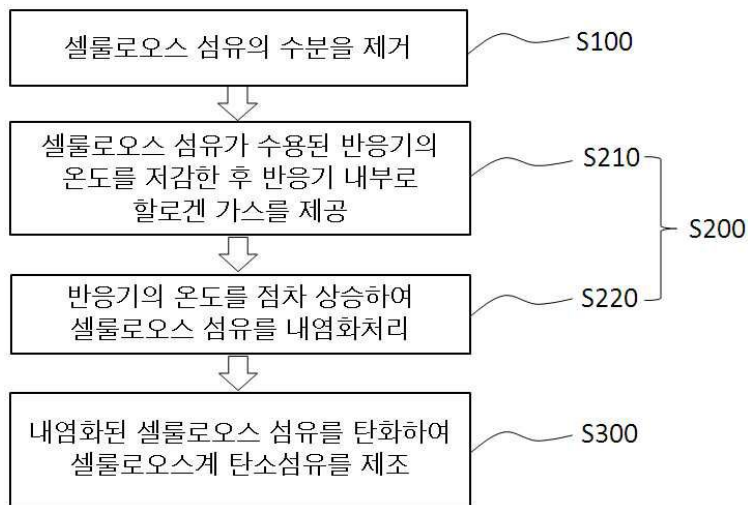
S100: 셀룰로오스 섬유유 수분 제거단계

S200: 셀룰로오스 섬유유를 내염화하는 단계

S300: 셀룰로오스계 탄소섬유를 제조하는 단계

도면

도면1



도면2

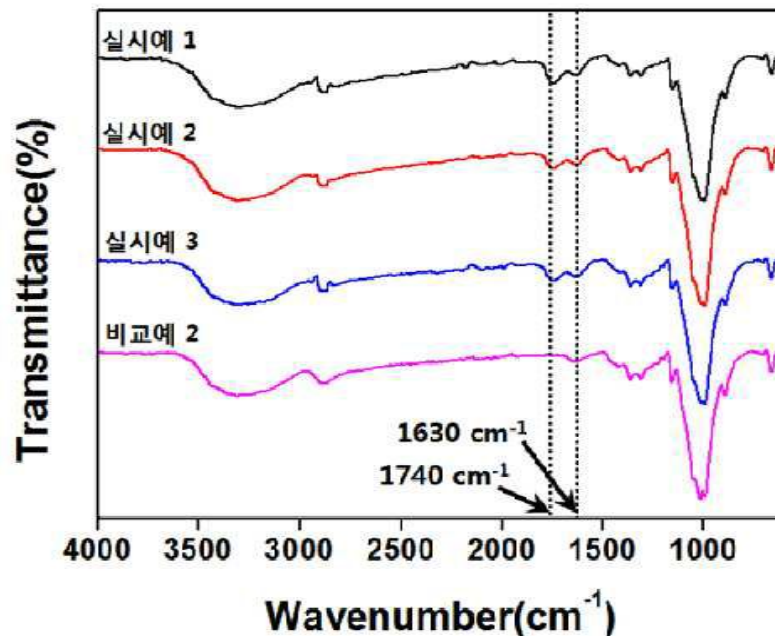


실시예 1

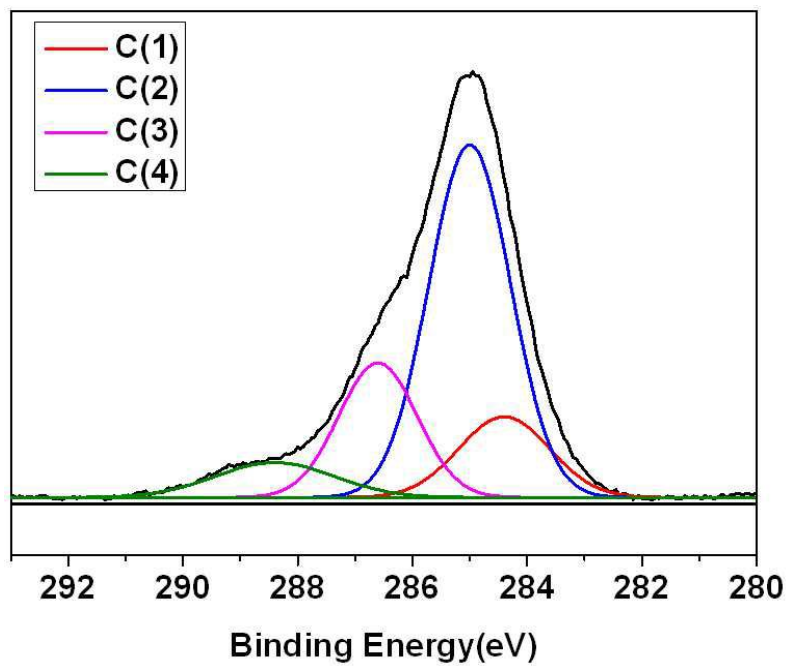


비교예 1

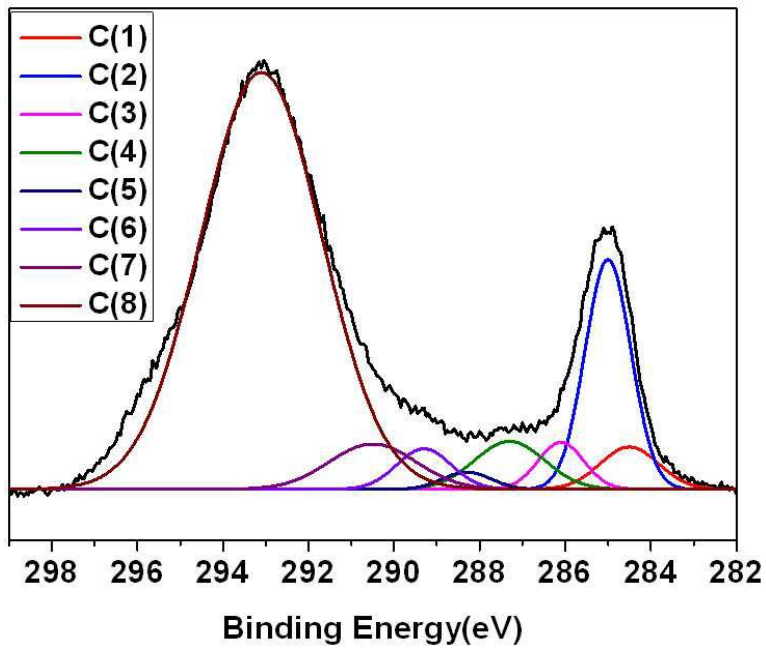
도면3



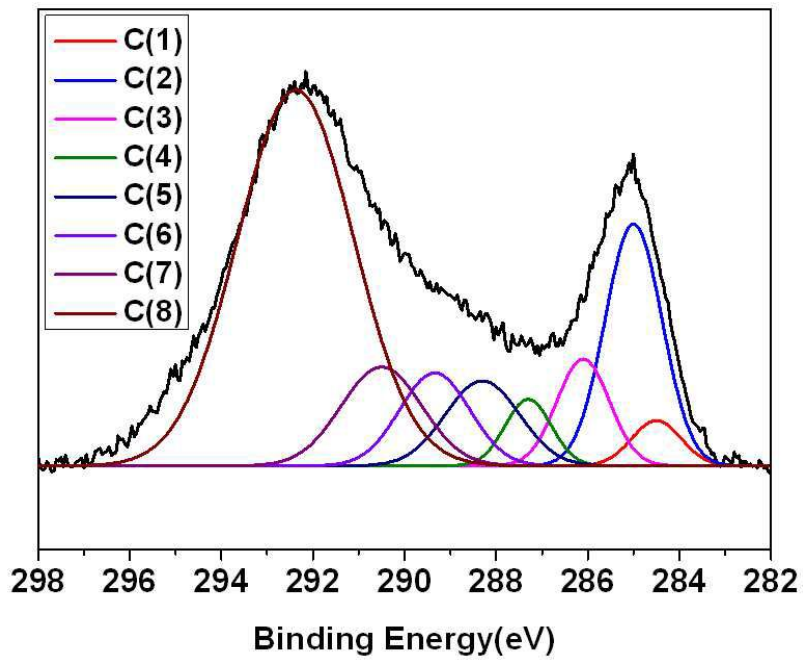
도면4



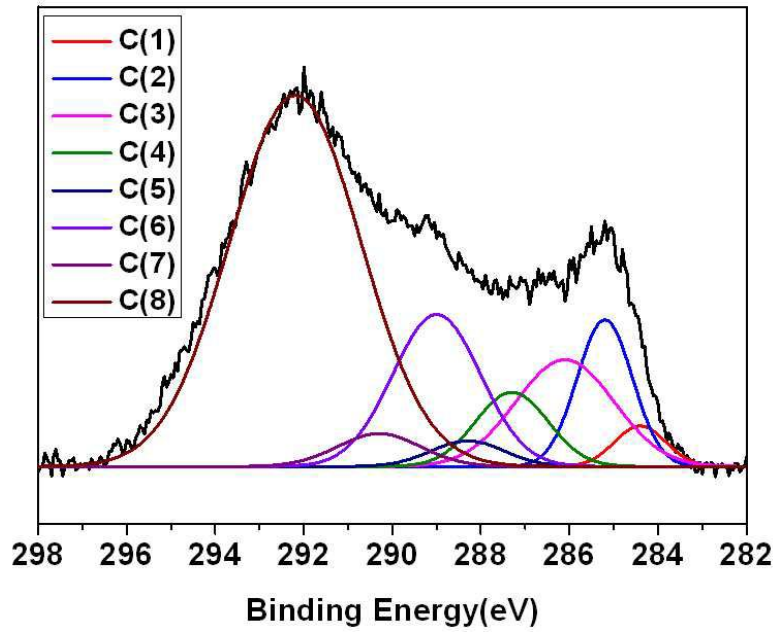
도면5



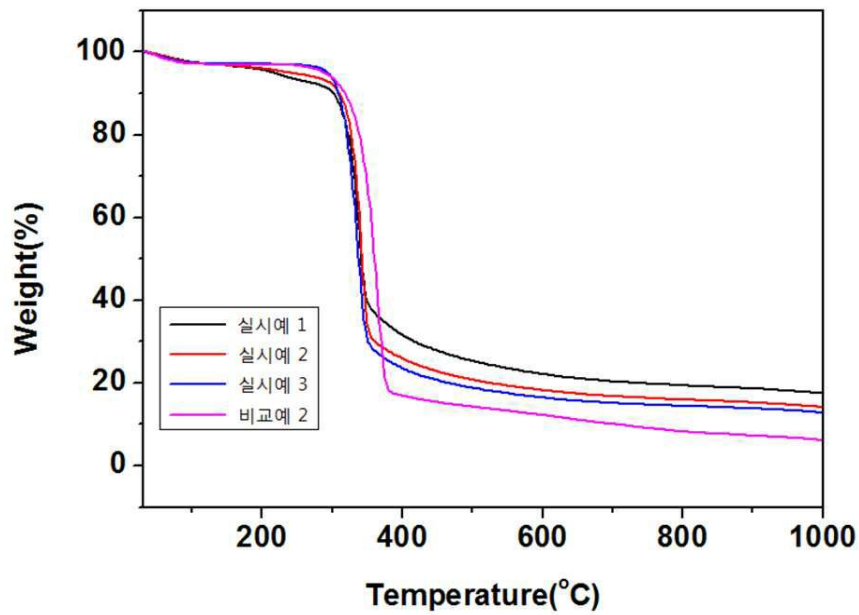
도면6



도면7



도면8



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 9

【변경전】

상기 탄화공정은

【변경후】

상기 (c)단계는