



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0079952
(43) 공개일자 2014년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 10/04 (2006.01) D06M 13/248 (2006.01)
D06M 13/322 (2006.01) D06M 14/36 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0149184
(22) 출원일자 2012년12월20일
심사청구일자 2012년12월20일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박수진
대전 유성구 대덕대로 617, 102동 301호 (도룡동, 로텐하우스아파트)
정건
전북 전주시 덕진구 송천로 31, 104동 301호 (송천동1가, 서호아파트)
(74) 대리인
이은철

전체 청구항 수 : 총 7 항

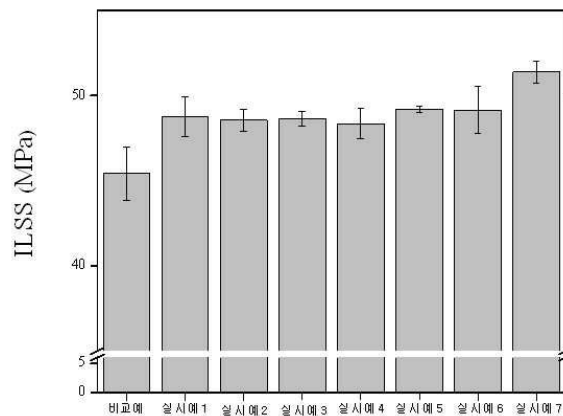
(54) 발명의 명칭 황산과 질산을 혼합한 산성 전해 용액으로 양극 산화된 탄소섬유의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 황산과 질산을 혼합한 산성 전해 용액으로 양극 산화된 탄소섬유의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소섬유를 황산과 질산을 혼합한 산성 전해 용액으로 양극 산화시켜 산소 관능기를 도입함으로써 매트릭스로 사용되는 수지와의 계면결합력을 향상시킨 고성능 탄소섬유 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 황산과 질산의 부피비가 1 : 3 내지 3 : 1인 산성 전해 용액에 전류를 인가함으로써 전기화학적으로 표면처리하여 양극 산화된 탄소섬유의 제조방법을 제공함으로써, 탄소섬유의 손상 없이 연속공정이 가능하고 안정적인 처리가 가능함과 동시에 탄소섬유가 높은 표면 에너지를 가지게 되어 수지 매트릭스와의 계면결합력이 향상되고 우수한 기계적 특성을 발현할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

탄소섬유를 표면처리하는 방법에 있어서, 황산과 질산의 부피비가 1 : 3 내지 3 : 1인 산성 전해 용액에 전류를 인가하고 전기화학적으로 표면처리하여 양극 산화된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 산성 전해 용액의 농도는 20%인 것을 특징으로 하는 양극 산화된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 전류는 0.1 내지 1A/m²의 전류밀도로 전류를 인가하는 것을 특징으로 하는 양극 산화된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 전류는 1분 동안 전류를 인가하는 것을 특징으로 하는 양극 산화된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 양극 산화된 탄소섬유.

청구항 6

제 5항의 양극 산화된 탄소섬유와 에폭시 수지로 이루어진 탄소섬유/에폭시 복합재료.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 탄소섬유/에폭시 복합재료는 30 내지 100MPa 범위에서의 층간전단강도(interlaminar shear strength)를 갖는 것을 특징으로 하는 탄소섬유/에폭시 복합재료.

명세서

기술분야

본 발명은 황산과 질산을 혼합한 산성 전해 용액으로 양극 산화된 탄소섬유의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소섬유를 황산과 질산을 혼합한 산성 전해 용액으로 양극 산화시켜 산소 관능기를 도입함으로써 매트릭스로 사용되는 수지와는 계면결합력을 향상시킨 고성능 탄소섬유 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 탄소섬유는 고강도, 고탄성, 높은 열적 특성 및 높은 전도도를 가지는 첨단소재로서, 군사용품, 항공, 건축자재 및 선박 등의 산업에 폭넓게 이용되고 있다. 특히 탄소섬유를 이용하여 제조되는 탄소섬유 강화 복합재료는 높은 비강도, 경량성, 내피로성, 내약품성 및 고탄성률 등 많은 장점으로 인해 베어링, 기어, 캠과 같은 고강도를 필요로 하는 곳이나 자동차 동체와 같은 운송장비 분야 및 스포츠 용품 분야에서 사용되고 있을 뿐만 아니라, 항공 우주 산업, 전기 전자 재료, 토목 건축 재료, 군사 장비 등 다양한 분야에서 널리 사용되고 있는 유망한 신소재이다.
- [0003] 이러한 강화재료로서의 탄소섬유는 최종 열처리 온도에 의해 그 종류가 나누어지며, 일반적으로 열처리 온도가 증가할수록 계면결합력은 감소하는 경향을 보이는데 이는 열처리 온도가 증가할수록 결정구조가 완벽해져 표면 에너지가 낮아지기 때문이다. 또한, 열처리 온도를 1,000 내지 1,500℃까지 가열하여 탄화시킨 고강도 탄소섬유는 일반적으로 크로멘(chromene)이나 피론(pyron)과 같은 염기성 관능기를 가지거나 탄소원자 자체가 루이스 염기성을 띠게 된다고 알려져 있다.
- [0004] 일반적으로 섬유강화 복합재의 물성은 강화재로 사용되는 섬유와 기지재료(matrix)의 물성에 크게 의존하지만, 외부충격의 일차적인 확산 경로로 작용하는 섬유와 매트릭스의 접촉계면에서의 결합력에 의해서도 크게 좌우된다고 알려져 있다. 복합재료의 계면(interface)은 복합재료에서 가장 중요한 심장부로서 복합재료의 물성에 결정적인 영향을 미치게 되며, 섬유와 매트릭스 수지와와의 계면결합력은 강화섬유, 수지의 종류, 섬유와 수지의 표면상태(흡집, 표면처리)에 따라 영향을 받는다.
- [0005] 탄소섬유의 계면결합력은 섬유의 표면적을 늘려 더 많은 접촉점을 제공하거나 섬유와 수지 사이의 물리화학적 상호작용을 증가시킴으로써 향상될 수 있다. 이와 같은 계면결합력을 향상시키기 위해 탄소섬유를 표면처리하는 방법인 기상산화, 액상산화, 전기화학적 산화 등이 연구되어 왔으며, 대한민국 공개특허 제10-2011-0034728호(연속식 상압플라즈마 장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리방법), 대한민국 등록특허 제10-1189153호(기계적 계면 강도가 강화된 탄소섬유강화 복합재 제조방법), 대한민국 등록특허 제10-0572995(전해도금법에 의한 니켈 도금된 탄소섬유의 제조방법) 등이 있다.
- [0006] 종래 염기성 수용액을 전해 용액으로 사용하고 비교적 높은 전류로 탄소섬유를 전기화학적으로 표면처리한 경우, 탄소섬유 표면 자체를 손상시키고 그로 인해 매트릭스 수지와와의 계면결합력이 감소되는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 황산과 질산의 부피비가 1 : 3 내지 3 : 1인 산성 전해 용액에 전류를 인가함으로써 전기화학적으로 표면처리하여 양극 산화된 탄소섬유의 제조방법을 제공함으로써, 단순히 하나의 산성 용액으로 표면처리하는 방법이 아닌, 황산과 질산의 부피비에 따라 탄소섬유를 표면처리하여 탄소섬유의 표면을 부드럽게 하고 산화 처리하여 카르복실기, 하이드록시기, 카르보닐기 등 산소 관능기를 도입함으로써 높은 표면 에너지를 가져 매트릭스 수지와와의 계면결합력이 향상되고 우수한 기계적 특성, 즉 우수한 층간전단강도(interlaminar shear strength)를 갖는 고성능 탄소섬유를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 탄소섬유를 표면처리하는 방법에 있어서, 황산과 질산의 부피비가 1 : 3 내지 3 : 1인 산성 전해 용액에 전류를 인가하고 전기화학적으로 표면처리하여 양극 산화된 탄소섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0009] 상기 산성 전해 용액의 농도는 20%인 것을 특징으로 한다.
- [0010] 상기 전류는 0.1 내지 1A/m²의 전류밀도로 전류를 인가하는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 상기 전류는 1분 동안 전류를 인가하는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기와 같은 방법으로 제조된 양극 산화된 탄소섬유를 제공한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 양극 산화된 탄소섬유와 에폭시 수지로 이루어진 탄소섬유/에폭시 복합재료를 제공한다.

[0014] 상기 탄소섬유/에폭시 복합재료는 30 내지 100MPa 범위에서의 층간전단강도(interlaminar shear strength)를 갖는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0015] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 황산과 질산의 부피비가 1 : 3 내지 3 : 1인 산성 전해 용액에 전류를 인가함으로써 전기화학적으로 표면처리하여 양극 산화된 탄소섬유의 제조방법을 제공함으로써, 탄소섬유의 손상 없이 연속공정이 가능하고 안정적인 처리가 가능함과 동시에 탄소섬유가 높은 표면 에너지를 가지게 되어 수지 매트릭스와의 계면결합력이 향상되고 우수한 기계적 특성을 발현할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명에 따라 표면처리된 탄소섬유로 만들어진 복합재료의 층간전단강도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명은 탄소섬유를 표면처리하는 방법에 있어서, 황산과 질산의 부피비가 1 : 3 내지 3 : 1인 산성 전해 용액에 전류를 인가하고 전기화학적으로 표면처리하여 양극 산화된 탄소섬유의 제조방법을 제공한다.

[0019] 이때, 황산과 질산의 부피비는 3 : 1인 것이 최적의 효과를 나타낸다.

[0020] 상기 산성 전해 용액의 농도는 10 내지 40%일 수 있으며, 20%일 때 최적의 효과를 나타낸다.

[0021] 상기 전류는 0.1 내지 1A/m²의 전류밀도로 전류를 인가하는 것이 바람직하며, 0.4 내지 0.7A/m²인 것이 최적의 효과를 나타낸다.

[0022] 상기 전류는 10 내지 120초 동안 인가할 수 있으며, 1분 동안 인가하는 것이 최적의 효과를 나타낸다.

[0023] 산성 전해 용액의 농도와 전류밀도 및 전류인가시간이 상기와 같은 범위보다 낮을 경우 양극 산화에 의해 해리되는 전해질의 농도가 낮아 탄소섬유 표면에 생성되는 산소 관능기의 양이 적어질 수 있고, 반대로 상기와 같은 범위보다 높을 경우 양극 산화에 의해 해리되어 나오는 많은 전해질이 탄소섬유 표면을 부식시키고 섬유 축 방향의 에칭 현상으로 인해 매트릭스 수지와의 계면결합력이 감소할 수 있어 바람직하지 않다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기와 같은 제조방법에 의해 제조된 양극 산화된 탄소섬유를 제공한다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기 양극 산화된 탄소섬유와 에폭시 수지로 이루어진 탄소섬유/에폭시 복합재료를 제공한다.

[0026] 이때, 에폭시 수지는 일반 비스페놀 A형 에폭시(DGEBA type Epoxy)인 것이 바람직하다.

[0027] 상기 탄소섬유/에폭시 복합재료는 30 내지 100MPa 범위에서의 층간전단강도(interlaminar shear strength)를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0028] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

실시예 1.

[0030] 강화제로 고강도 PAN계 탄소섬유 TZ-607 제품을 이용하고, 전해 용액은 HNO₃ 용액 200mL가 들어간 1L 수용액을 사용하여 1분 동안 0.4A/m²의 전류 밀도로 전기화학적으로 표면처리한 다음 증류수로 세척하고 건조시켰다.

[0031] 이후, 매트릭스로 국내 국도화학(주)의 2관능성 에폭시 올리고머인 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(DGEBA, YD-128)계 에폭시 수지와 경화제로 아미노 디페닐 메탄(DDM)을 사용하였다. 에폭시 수지는 탄소섬유로의 원활한 함침과 일방향 프리프레그 제조시 작업의 편리함을 위해 메틸에틸케톤 (MEK)으로 희석하여 사용하였다.

[0032] 일방향 프리프레그를 적층하고, 적층된 프리프레그를 열압착기를 이용하여 진공분위기 하에서 열과 압력에 의해 성형하였다. 경화 조건은 10MPa의 압력을 가함과 동시에 150℃에서 2시간 30분 동안 경화시켰으며, 최종 경화물의 섬유 부피는 50 내지 60으로 조절하였다.

실시예 2.

[0034] 상기 실시예 1.과 동일한 과정을 실시하되, 전해 용액은 H₂SO₄ 용액 200mL가 들어간 1L 수용액을 사용하여 1분 동안 0.4A/m²의 전류 밀도로 전기화학적으로 표면처리한 후 상기 실시예 1.과 동일한 과정을 실시하여 복합재료를 제조하였다.

[0035] **실시예 3.**

[0036] 상기 실시예 1.과 동일한 과정을 실시하되, 전해 용액은 HNO₃ 용액 100mL, H₂SO₄ 용액 100mL 들어간 1L 수용액을 사용하여 1분 동안 0.4A/m²의 전류 밀도로 전기화학적으로 표면처리한 후 상기 실시예 1.과 동일한 과정을 실시하여 복합재료를 제조하였다.

[0037] **실시예 4.**

[0038] 상기 실시예 1.과 동일한 과정을 실시하되, 전해 용액은 HNO₃ 용액 133mL, H₂SO₄ 용액 66mL 들어간 1L 수용액을 사용하여 1분 동안 0.4A/m²의 전류 밀도로 전기화학적으로 표면처리한 후 상기 실시예 1.과 동일한 과정을 실시하여 복합재료를 제조하였다.

[0039] **실시예 5.**

[0040] 상기 실시예 1.과 동일한 과정을 실시하되, 전해 용액은 HNO₃ 용액 66mL, H₂SO₄ 용액 133mL 들어간 1L 수용액을 사용하여 1분 동안 0.4A/m²의 전류 밀도로 전기화학적으로 표면처리한 후 상기 실시예 1.과 동일한 과정을 실시하여 복합재료를 제조하였다.

[0041] **실시예 6.**

[0042] 상기 실시예 1.과 동일한 과정을 실시하되, 전해 용액은 HNO₃ 용액 150mL, H₂SO₄ 용액 50mL 들어간 1L 수용액을 사용하여 1분 동안 0.4A/m²의 전류 밀도로 전기화학적으로 표면처리한 후 상기 실시예 1.과 동일한 과정을 실시하여 복합재료를 제조하였다.

[0043] **실시예 7.**

[0044] 상기 실시예 1.과 동일한 과정을 실시하되, 전해 용액은 HNO₃ 용액 50mL, H₂SO₄ 용액 150mL 들어간 1L 수용액을 사용하여 1분 동안 0.4A/m²의 전류 밀도로 전기화학적으로 표면처리한 후 상기 실시예 1.과 동일한 과정을 실시하여 복합재료를 제조하였다.

[0045] **비교예.**

[0046] 탄소섬유를 증류수를 이용하여 상온에서 세척한 후, 상기 실시예 1.과 동일한 과정을 실시하여 복합재료를 제조하였다.

[0047] **실험예 1.**

[0048] 상기 실시예. 1 내지 7 및 비교예에서 제조한 탄소섬유의 표면 변화를 관찰하기 위해서 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 분석을 실시하였으며, 그 결과는 표 1.에 나타내었다.

【표 1】

시 편	XPS			
	C1s(at.%)	O1s(at.%)	N1s(at.%)	O1s/C1s(at.%)
비교예	80.81	13.43	2.97	0.166
실시예1	74.55	21.05	1.52	0.282
실시예2	72.05	21.23	1.65	0.295
실시예3	72.49	21.44	2.40	0.296
실시예4	73.26	21.38	2.53	0.292
실시예5	70.34	21.32	2.84	0.303
실시예6	71.91	21.15	3.10	0.294
실시예7	67.54	24.54	4.21	0.363

[0049]

[0050] **실험예 2.**

[0051] 상기 실시예. 1 내지 7 및 비교예에서 제조한 복합재료의 기계적 물성은 만능시험기(Universal testing machine, LR5K plus, Lloyd)을 이용하여 측정하였다. Span-to-depth의 비가 4:1이며, cross-head speed는 2mm/min이다. 복합재료의 층간전단강도는 복합재료의 조건당 10개 이상의 값을 측정하여 실시하였다.

[0052] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다

도면

도면1

