

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0085417 (43) 공개일자 2012년08월01일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) D06M 13/348 (2006.01) D06M 15/333 (2006.01) D06M 15/427 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0006723 (22) 출원일자 2011년01월24일 심사청구일자 2011년01월24일		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동) (72) 발명자 박수진 경기도 용인시 수지구 고기로 3, 원천푸르지오아파트 102동 702호 (동천동) 김병주 대전광역시 중구 안영로 68, 우남스타원 아파트 103동 1002호 (사정동) (74) 대리인 이은철, 유완식

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **고폴립성과 고전도성을 가지는 탄소섬유의 사이징 방법**

(57) 요약

본 발명은 탄소섬유의 사이징 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소섬유의 사이징 처리시 전도성이 감소하는 것을 방지하기 위하여 높은 극성의 고분자계 사이징제를 사용함으로써 탄소섬유의 전도성을 유지함과 동시에 높은 폴립성을 확보하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 사이징 방법은 탄소섬유의 폴립성을 높이기 위한 처리시 탄소섬유 고유의 전기전도성을 확보함으로써 향후 탄소섬유 자체의 전도성을 이용한 다양한 분야에 응용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

고분자계 사이징제를 사용한 탄소섬유의 사이징 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 고분자계 사이징제는 열가소성 고분자이고, 탄소섬유는 사이징 되지 않은 PAN(polyacrylonitrile, 폴리아크릴로나이트릴)계 또는 Pitch(피치)계인 것을 특징으로 하는 탄소섬유의 사이징 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 고분자계 사이징제는 분자량이 5,000 이상 1,000,000 이하인 것을 특징으로 하는 탄소섬유의 사이징 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 고분자계 사이징제는 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide; PEO), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 폴리에틸렌이민(polyethylenimine; PEI), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 폴리아크릴아미도-N-프로필트리메틸암모늄 클로라이드(poly acrylamido-N-propyltrimethylammonium chloride; PolyAPTAC) 또는 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol; PEG) 중 어느 하나를 사용하는 것을 특징으로 하는 탄소섬유의 사이징 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

사이징 되는 고분자의 함량이 탄소섬유의 중량에 대비하여 0.005 wt.% 이상 4wt.% 이하인 것을 특징으로 하는 탄소섬유의 사이징 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 탄소섬유의 사이징 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소섬유의 사이징 처리시 전도성이 감소하는 것을 방지하기 위하여 높은 극성의 고분자계 사이징제를 사용함으로써 탄소섬유의 전도성을 유지함과 동시에 높은 풀림성을 확보하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 탄소섬유를 사용한 복합재료(composite)는 항공우주산업 및 핵과 관련된 고도기술(high technology)분야와 베어링, 기어, 캠 및 자동차 동체 등과 같은 운송분야에 널리 이용되고 있다. 또한, 최근에는 그 응용범위가 군사장비, 스포츠 용품 분야 등에까지 확대되고 있는 유망한 신소재이다.

[0003] 고전도성의 탄소섬유는 내열성, 화학적 안정성, 전기전도성, 전자파 차폐성, 생체 친화성, 유연성 등의 다양하고 우수한 특징을 갖고 있어서 여러 산업분야에 폭넓은 응용이 가능하다. 특히, 우수한 전도성은 면상발열체 및 전자파차폐(electromagnetic interference shielding)의 소재로서 전자기파의 상호 간섭현상 및 전자기파의 인체에 대한 유해성을 막아주는 목적으로 사용될 뿐만 아니라, 최근 여러 가지 환경오염 문제를 해결하기 위해

화석연료를 대신할 청정에너지원인 수소연료전지 스택의 기본 골격을 이루는 바이폴라 플레이트의 주재료인 흑연을 대체할 만한 물질로도 연구되어 지고 있다.

[0004] 탄소섬유와 같이 장섬유형 재료의 경우 그 특성상 실타래와 같은 형태로 원통형 틀에 감겨진 상태로 보관되고, 섬유표면의 표면자유에너지가 높을 경우에는 섬유간의 정전기적 인력에 의한 얽힘 현상이 발견될 수 있다. 이러한 얽힘 현상은 섬유의 자연스런 풀림을 방해하여 보빈 전체를 사용할 수 없게 하는 일이 발생할 수 있다. 이에 탄소섬유의 표면보호, 높은 풀림성 및 최종 복합재료의 기지와와의 결합성 등을 고려하여 여러 가지 고분자계 소재를 이용한 사이징 방법 등이 이용되고 있다.

[0005] 탄소섬유의 사이징 방법과 관련하여 대한민국 특허공개 제1997-0006658호 외 다수가 출원 및 등록된 상태이다. 다만, 종래의 사이징 소재는 주로 탄소섬유의 표면보호 및 복합재료 제조시 기지와와의 결합력을 향상시키기 위한 것에 중점을 두고 있어서 탄소섬유 고유의 전도성이 1/2에서 심하게는 1/10 수준으로 감소되어, 탄소섬유의 전도성을 높이기 위해서는 별도의 처리과정이 요구되는 문제가 있었다.

[0006] 향후 탄소섬유 자체의 전도성을 이용한 다양한 응용가능성을 고려할 때, 탄소섬유의 고전도성을 유지하면서 동시에 높은 풀림성을 확보할 수 있는 새로운 사이징 방법이 고려되어야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은, 탄소섬유 자체의 전도성을 저하시키지 않는 고분자계 소재를 선정하여 최적의 분자량, 코팅량 및 코팅기법 등을 제시함으로써 고전도성과 고풍람성을 동시에 확보할 수 있는 탄소섬유의 사이징 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 높은 극성의 고분자계 사이징제를 사용하여 탄소섬유의 전도성을 유지함과 동시에 고풍람성을 확보할 수 있는 사이징 방법을 제공한다.

[0009] 구체적으로, 본 발명에서 사용되는 고전도성 탄소섬유는 사이징 되지 않은 순수한 PAN(polyacrylonitrile, 폴리아크릴로나이트릴)계 또는 Pitch(피치)계 탄소섬유가 바람직하고, 섬유는 1K, 3K, 6K, 12K 등의 스톨토우와 24K, 48K, 96K, 192K 등의 라지토우가 모두 사용가능하다(여기서, K는 1,000개의 단섬유를 지칭하는 것으로, 12K라 함은 12,000가닥을 의미한다.).

[0010] 또한, 본 발명에서 사용되는 사이징제는 높은 극성의 고분자계를 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 열경화성 또는 열가소성 고분자의 사용이 가능하나 작업의 용이성 및 섬유간 합사 등을 방지하기 위해서는 열가소성 고분자를 사용하는 것이 유리하다.

[0011] 본 발명에서 사이징제로 사용되는 주요 고분자로는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide; PEO), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 폴리에틸렌이민(polyethylenimine; PEI), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 폴리아크릴아미도-N-피로필트리메틸암모늄 클로라이드(poly acrylamido-N-propyltrimethylammonium chloride; PolyAPTAC), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol; PEG) 등이 있다.

[0012] 또한, 본 발명에서 사이징제로 사용되는 고분자의 분자량은 5,000 이상 1,000,000 이하인 것이 바람직하다. 고분자의 분자량이 5,000 미만인 경우에는 사이징처리 자체에 어려움이 있기 때문이다.

[0013] 또한, 고분자의 총함량이 섬유 중량대비 0.005wt.% 이상 4wt.% 이하가 바람직하다. 이는 너무 낮은 함량의 사이징 처리의 경우에는 고전도성 탄소섬유의 표면활성을 충분히 낮추지 못하여 풀림성이 충분히 부여되지 않으며, 4wt.%를 초과하여 사이징 처리가 이루어지면 탄소섬유의 표면전도성이 크게 감소되어 본 발명의 목적인 고풍람성과 고전도성이 동시에 확보된 탄소섬유의 획득이 어려워지기 때문이다.

발명의 효과

[0014] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 탄소섬유의 사이징 처리시 높은 극성의 고분자계 사이징제를 사용하여 탄소섬유를 처리함으로써, 탄소섬유 고유의 전도성을 유지함과 동시에 높은 풀림성이 확보된 탄소섬유를 생산할 수 있는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0016] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0017] 본 발명에 있어서 각각의 특성 값들은 다음의 방법에 의하여 측정하였다.
- [0018] 1) 탄소섬유의 전기전도도 측정
- [0019] 사이징된 탄소섬유의 전기적 전도도를 측정하기 위해 4-probe volume resistivity tester(MCP-T610, MITUBISHI Chemical Co., 일본)를 이용 저항(V/I)을 측정한 뒤 시편의 치수(W×T : 섬유 측면의 단면적, L : 전압 접촉부 사이의 거리)와의 관계를 이용하여 전기 전도도를 계산하였다.
- [0020] 2) 탄소섬유의 플립성 측정법
- [0021] 사이징된 탄소섬유를 직경 2 cm, 길이 10 cm, 무게 50 g인 원통에 10 m정도를 감아서 높이 10 m에서 자유낙하시 충 감긴 길이 대비 풀린 길이의 비로 측정하였다.
- [0022] 3) 사이징 고분자의 함량
- [0023] 고분자 사이징된 섬유의 무게를 측정한 뒤, 섬유를 아세톤에 2 시간 방치시킨 후, 완전 건조시켜 다시 무게를 측정하였다. 이때 발생하는 차이를 사이징된 고분자의 함량으로 판단하였다.
- [0024] **실시예 1. 고전도성 탄소섬유로서 1K PAN계 탄소섬유 사용**
- [0025] 사이징 고분자는 분자량 5,000 이상의 폴리에틸렌옥사이드(PEO)를 사용하였으며, 사이징량은 0.005 wt.%로 처리하였다. 처리된 탄소섬유는 상온에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 탄소섬유는 데시케이터에서 보관하였다. 탄소섬유의 전도성 및 플립성은 표 1에 나타내었다.
- [0026] **실시예 2. 고전도성 탄소섬유로서 12K PAN계 탄소섬유 사용**
- [0027] 사이징 고분자는 분자량 50,000 이상의 폴리비닐알코올(PVA)를 사용하였으며, 사이징량은 0.05 wt.%로 처리하였다. 처리된 탄소섬유는 상온에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 탄소섬유는 데시케이터에서 보관하였다. 탄소섬유의 전도성 및 플립성은 표 1에 나타내었다.
- [0028] **실시예 3. 고전도성 탄소섬유로서 24K PAN계 탄소섬유 사용**
- [0029] 사이징 고분자는 분자량 100,000 이상의 폴리에틸렌이미민(PEI)를 사용하였으며, 사이징량은 0.1 wt.%로 처리하였다. 처리된 탄소섬유는 상온에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 탄소섬유는 데시케이터에서 보관하였다. 탄소섬유의 전도성 및 플립성은 표 1에 나타내었다.
- [0030] **실시예 4. 고전도성 탄소섬유로서 48K PAN계 탄소섬유 사용**
- [0031] 사이징 고분자는 분자량 200,000 이상의 폴리비닐리롤리돈(PVP)를 사용하였으며, 사이징량은 0.2 wt.%로 처리하였다. 처리된 탄소섬유는 상온에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 탄소섬유는 데시케이터에서 보관하였다. 탄소섬유의 전도성 및 플립성은 표 1에 나타내었다.
- [0032] **실시예 5. 고전도성 탄소섬유로서 96K PAN계 탄소섬유 사용**

- [0033] 사이징 고분자는 분자량 500,000 이상의 폴리아크릴아미노-N-프로필트리메틸암모늄 클로라이드(PolyAPTAC)를 사용하였으며, 사이징량은 0.3 wt.%로 처리하였다. 처리된 탄소섬유는 상온에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 탄소섬유는 데시케이터에서 보관하였다. 탄소섬유의 전도성 및 플립성은 표 1에 나타내었다.
- [0034] **실시예 6. 고전도성 탄소섬유로서 192K PAN계 탄소섬유 사용**
- [0035] 사이징 고분자는 분자량 1,000,000 이하의 폴리에틸렌글리콜(PEG)를 사용하였으며, 사이징량은 0.5 wt.%로 처리하였다. 처리된 탄소섬유는 상온에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 탄소섬유는 데시케이터에서 보관하였다. 탄소섬유의 전도성 및 플립성은 표 1에 나타내었다.
- [0036] **실시예 7. 고전도성 탄소섬유로서 1K Pitch계 탄소섬유 사용**
- [0037] 사이징 고분자는 분자량 5,000 이상의 폴리에틸렌글리콜(PEG)를 사용하였으며, 사이징량은 0.05 wt.%로 처리하였다. 처리된 탄소섬유는 상온에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 탄소섬유는 데시케이터에서 보관하였다. 탄소섬유의 전도성 및 플립성은 표 1에 나타내었다.
- [0038] **실시예 8. 고전도성 탄소섬유로서 3K Pitch계 탄소섬유 사용**
- [0039] 사이징 고분자는 분자량 50,000 이상의 폴리아크릴아미노-N-프로필트리메틸암모늄 클로라이드(PolyAPTAC)를 사용하였으며, 사이징량은 0.5 wt.%로 처리하였다. 처리된 탄소섬유는 상온에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 탄소섬유는 데시케이터에서 보관하였다. 탄소섬유의 전도성 및 플립성은 표 1에 나타내었다.
- [0040] **실시예 9. 고전도성 탄소섬유로서 6K Pitch계 탄소섬유 사용**
- [0041] 사이징 고분자는 분자량 100,000 이상의 폴리비닐피롤리돈(PVP)를 사용하였으며, 사이징량은 1 wt.%로 처리하였다. 처리된 탄소섬유는 상온에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 탄소섬유는 데시케이터에서 보관하였다. 탄소섬유의 전도성 및 플립성은 표 1에 나타내었다.
- [0042] **실시예 10. 고전도성 탄소섬유로서 12K Pitch계 탄소섬유 사용**
- [0043] 사이징 고분자는 분자량 200,000 이상의 폴리에틸렌이민(PEI)를 사용하였으며, 사이징량은 2 wt.%로 처리하였다. 처리된 탄소섬유는 상온에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 탄소섬유는 데시케이터에서 보관하였다. 탄소섬유의 전도성 및 플립성은 표 1에 나타내었다.
- [0044] **실시예 11. 고전도성 탄소섬유로서 24K Pitch계 탄소섬유 사용**
- [0045] 사이징 고분자는 분자량 500,000 이상의 폴리비닐알코올(PVA)을 사용하였으며, 사이징량은 3 wt.%로 처리하였다. 처리된 탄소섬유는 상온에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 탄소섬유는 데시케이터에서 보관하였다. 탄소섬유의 전도성 및 플립성은 표 1에 나타내었다.
- [0046] **실시예 12. 고전도성 탄소섬유로서 48K Pitch계 탄소섬유 사용**
- [0047] 사이징 고분자는 분자량 1,000,000 이하의 폴리에틸렌옥사이드(PEO)를 사용하였으며, 사이징량은 4 wt.%로 처리하였다. 처리된 탄소섬유는 상온에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 탄소섬유는 데시케이터에서 보관하였다. 탄소섬유의 전도성 및 플립성은 표 1에 나타내었다.
- [0048] **비교예 1. 고전도성 탄소섬유로서 12K PAN계 탄소섬유 사용**
- [0049] 사이징 고분자는 분자량 3000 이하의 고분자로서 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)를 사용하였으며, 사이징량은 0.1

wt.%로 처리하였다. 처리된 탄소섬유는 상온에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 탄소섬유는 테시케이터에서 보관하였다. 탄소섬유의 전도성 및 플립성은 표 1에 나타내었다.

비교예 2. 고전도성 탄소섬유로서 12K Pitch계 탄소섬유를 사용한 경우.

사이징 고분자는 분자량 1,500,000 이상의 에폭시(Epoxy) 고분자를 사용하였으며, 사이징량은 1.0 wt.%로 처리하였다. 처리된 탄소섬유는 상온에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 탄소섬유는 테시케이터에서 보관하였다. 탄소섬유의 전도성 및 플립성은 표 1에 나타내었다.

표 1

	사이징조건	표면전도성	플립성
미처리	-	PAN계 $0.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ Pitch계 $0.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$	×
실시예 1	1K, PAN계, PEO, 분자량 5000, 0.005 wt.%	$0.95 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$	○
실시예 2	12K, PAN계, PVA, 분자량 50000, 0.05 wt.%	$0.99 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$	○
실시예 3	24K, PAN계, PEI, 분자량 100000, 0.1 wt.%	$1.04 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$	○
실시예 4	48K, PAN계, PVP, 분자량 200000, 0.2 wt.%	$1.10 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$	○
실시예 5	96K, PAN계, PolyAPTAC, 분자량 500000, 0.3 wt.%	$1.13 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$	○
실시예 6	192K, PAN계, PEG, 분자량 1000000, 0.5 wt.%	$1.15 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$	○
실시예 7	1K, Pitch계, PEG, 분자량 5000, 0.05 wt.%	$0.75 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$	○
실시예 8	3K, Pitch계, PolyAPTAC, 분자량 50000, 0.5 wt.%	$0.79 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$	○
실시예 9	6K, Pitch계, PVP, 분자량 100000, 1 wt.%	$0.82 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$	○
실시예10	12K, Pitch계, PEI, 분자량 200000, 2 wt.%	$0.84 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$	○
실시예11	24K, PAN계, PVA, 분자량 500000, 3 wt.%	$0.90 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$	○
실시예12	48K, Pitch계, PEO, 분자량 1000000, 4 wt.%	$0.95 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$	○
비교예 1	12K, PAN계, PEO, 분자량 3000, 0.1 wt.%	$0.93 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$	×
비교예 2	12K, Pitch계, 에폭시(Epoxy), 분자량 1500000, 1.0 wt.%	측정불가	○

단, 상기 값은 각 실시예를 10회씩 반복하여 분석한 후 평균값을 기입한 것이다.