



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0087321
(43) 공개일자 2010년08월04일

(51) Int. Cl.

D01F 9/22 (2006.01) *D01F 1/02* (2006.01)
D01F 1/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7010388

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년10월10일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년05월11일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/079536

(87) 국제공개번호 WO 2009/049174

국제공개일자 2009년04월16일

(30) 우선권주장

60/979,146 2007년10월11일 미국(US)

(71) 출원인

조지아 테크 리서치 코퍼레이션

미국 조지아 애틀란타 엔터블유 10번가 505 (우:
30332-0415)

(72) 발명자

쿠말, 사티시

미국 30345 조지아 애틀란타 애비 라인 2250

채, 한, 기

미국 30324 조지아 애틀란타 먼로 플레이스 노쓰
이스트 2000 아파트먼트 6310

최, 영, 호

미국 30345 조지아 애틀란타 샬로우포드 로드
2500 아파트먼트 4120

(74) 대리인

남상선

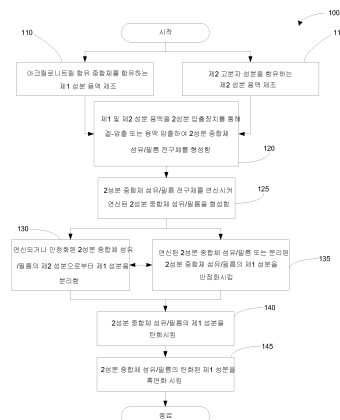
전체 청구항 수 : 총 189 항

(54) 탄소 섬유 및 필름, 및 이들의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 다양한 구체예에는 개선된 탄소 섬유 및 필름, 및 이러한 탄소 섬유 및 필름의 제조 방법을 제공한다. 본원에 개시된 탄소 섬유 및 필름은 일반적으로 아크릴로니트릴 함유 중합체로부터 형성된다. 탄소 섬유 및/또는 필름은 또한 아크릴로니트릴 함유 중합체, 탄소 나노튜브, 흑연 시트, 또는 이들 모두를 포함하는 복합체로부터 형성될 수 있다. 본원에 기술된 섬유 및 필름은 섬유 또는 필름에 대한 목적하는 용도에 따라 달라지지만, 높은 강도, 높은 탄성계수, 높은 전기 전도성, 높은 열 전도성 또는 광학적 투명성 중 하나 이상을 나타내도록 조정될 수 있다.

대표도 - 도1a



특허청구의 범위

청구항 1

제 1 성분의 용액 및 제 2 성분의 용액을 2성분 압출 장치를 통해 압출하여, 제 1 성분 및 제 2 성분을 포함하는 2성분 중합체 섬유를 형성시키는 단계, 및

2성분 중합체 섬유를 연신시켜(drawing) 연신된 2성분 중합체 섬유를 형성시키는 단계를 포함하며,

제 1 성분이 아크릴로니트릴 함유 중합체를 포함하는, 탄소 섬유 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 연신된 2성분 중합체 섬유를 안정화시키는 것을 추가로 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 연신되거나 안정화된 2성분 중합체 섬유의 제 2 성분으로부터 제 1 성분을 분리하는 것을 추가로 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 2성분 중합체 섬유의 제 1 성분을 탄화시키는 것을 추가로 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 2성분 중합체 섬유의 탄화된 제 1 성분을 흑연화시키는 것을 추가로 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 압출이 겔-압출을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 압출이 용액-압출을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 연신된 2성분 중합체 섬유가 약 100nm 내지 약 1mm의 평균 직경을 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 9

제 2항에 있어서, 안정화가 연신된 중합체 섬유를 장력 하에서 안정화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 10

제 2항에 있어서, 안정화가 연신된 중합체 섬유를 산화 환경 중에서 안정화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 11

제 2항에 있어서, 안정화가 연신된 중합체 섬유를 약 200℃ 내지 약 400℃에서 약 36시간 이하의 시간 동안 안정화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 12

제 3항에 있어서, 분리가, 연신되거나 안정화된 2성분 중합체 섬유로부터 제 2 성분을 용해시키고; 제 1 성분과

제 2 성분 간의 계면에서의 임의의 상호작용을 감소시키도록, 연신되거나 안정화된 2성분 중합체 섬유를 초음파 처리(sonicate)하며; 연신되거나 안정화된 2성분 중합체 섬유로부터 제 2 성분을 용융시키도록 가열하고; 연신되거나 안정화된 2성분 중합체 섬유로부터 제 2 성분을 연소시키도록 가열하거나; 상기한 것들 중 둘 이상을 포함하는 조합 처리를 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 13

제 3항에 있어서, 분리 및 안정화가 동시에 일어나는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 14

제 4항에 있어서, 탄화가 안정화된 중합체 섬유를 장력 하에서 탄화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 15

제 4항에 있어서, 탄화가 안정화된 중합체 섬유를 불활성 환경 중에서 탄화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 16

제 4항에 있어서, 탄화가 안정화된 중합체 섬유를 약 500℃ 내지 약 1800℃에서 약 2시간 이하의 시간 동안 탄화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 17

제 5항에 있어서, 흑연화가 탄화된 중합체 섬유를 장력 하에서 흑연화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 18

제 5항에 있어서, 흑연화가 탄화된 중합체 섬유를 비-질소 함유 불활성 환경 중에서 흑연화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 19

제 5항에 있어서, 흑연화가 탄화된 중합체 섬유를 약 1800℃ 내지 약 2800℃에서 약 1시간 이하의 시간 동안 흑연화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 20

제 1항에 있어서, 탄소 섬유가 약 10nm 내지 약 10 μ m의 평균 직경을 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 21

제 1항 내지 제 20항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 탄소 섬유.

청구항 22

탄소 나노튜브(CNT)와 아크릴로니트릴 함유 중합체를 접촉시켜 제 1 성분 용액을 형성시키는 단계;

제 1 성분 용액 및 제 2 성분 용액을 압출하여, 제 1 성분 및 제 2 성분을 포함하는 2성분 중합체-CNT 섬유 전구체를 형성시키는 단계; 및

2성분 중합체-CNT 섬유 전구체를 연신하여, 연신된 2성분 중합체-CNT 섬유를 형성시키는 단계를 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 23

제 22항에 있어서, 연신된 2성분 중합체-CNT 섬유를 안정화시키는 것을 추가로 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 24

제 1항 내지 제 23항 중 어느 한 항에 있어서, 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-CNT 섬유의 제 2 성분으로부터 제 1 성분을 분리하는 것을 추가로 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 25

제 1항 내지 제 24항 중 어느 한 항에 있어서, 2성분 중합체-CNT 섬유의 제 1 성분을 탄화시키는 것을 추가로 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 26

제 1항 내지 제 25항 중 어느 한 항에 있어서, 2성분 중합체-CNT 섬유의 탄화된 제 1 성분을 흑연화시키는 것을 추가로 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 27

제 22항에 있어서, CNT가 단일 벽 나노튜브, 이중 벽 나노튜브, 삼중 벽 나노튜브, 또는 상기 유형의 CNT 중 둘 이상을 포함하는 조합체를 추가로 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 28

제 22항에 있어서, CNT가 약 0.5nm 내지 약 25nm의 평균 직경을 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 29

제 22항에 있어서, CNT가 약 10nm 이하의 평균 직경을 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 30

제 22항에 있어서, CNT가 약 10nm 이상의 평균 길이를 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 31

제 22항에 있어서, CNT가 2성분 중합체-CNT 섬유 전구체의 전체 중량을 기준으로, 2성분 중합체-CNT 섬유 전구체의 약 0.001중량% 내지 약 40중량%로 포함되는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 32

제 22항에 있어서, 연신된 중합체-CNT 섬유는 약 100nm 내지 약 1mm의 평균 직경을 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 33

제 23항에 있어서, 안정화가 연신된 중합체-CNT 섬유를 장력 하에서 안정화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 34

제 23항에 있어서, 안정화가 연신된 중합체-CNT 섬유를 산화 환경 중에서 안정화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 35

제 23항에 있어서, 안정화가 연신된 중합체-CNT 섬유를 약 200℃ 내지 약 400℃에서 약 36시간 이하의 시간 동안 안정화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 36

제 24항에 있어서, 분리가, 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-CNT 섬유로부터 제 2 성분을 용해시키고; 제 1 성분과 제 2 성분 간의 계면에서의 임의의 상호작용을 감소시키도록, 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-CNT 섬유를 초음파처리하며; 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-CNT 섬유로부터 제 2 성분을 용융시키도록 가열하고; 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-CNT 섬유로부터 제 2 성분을 연소시키도록 가열하거나; 상기한 것들 중 둘 이상을 포함하는 조합 처리를 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 37

제 24항에 있어서, 분리 및 안정화가 동시에 일어나는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 38

제 25항에 있어서, 탄화가 안정화된 중합체-CNT 섬유를 장력 하에서 탄화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 39

제 25항에 있어서, 탄화가 안정화된 중합체-CNT 섬유를 불활성 환경 중에서 탄화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 40

제 25항에 있어서, 탄화가 안정화된 중합체-CNT 섬유를 약 500℃ 내지 약 1800℃에서 약 2시간 이하의 시간 동안 탄화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 41

제 26항에 있어서, 흑연화가 탄화된 중합체-CNT 섬유를 장력 하에서 흑연화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 42

제 26항에 있어서, 흑연화가 탄화된 중합체-CNT 섬유를 비-질소 함유 불활성환경 중에서 흑연화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 43

제 26항에 있어서, 흑연화가 탄화된 중합체-CNT 섬유를 약 1800℃ 내지 약 2800℃에서 약 1시간 이하의 시간 동안 흑연화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 44

제 22항에 있어서, 탄소 섬유가 약 10nm 내지 약 10 μ m의 평균 직경을 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 45

제 22항에 있어서, CNT가 탄소 섬유의 전체 중량을 기준으로 탄소 섬유의 약 0.001중량% 내지 약 80중량%로 포함되는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 46

제 22항에 있어서, 탄소 섬유 중의 CNT가 박리되는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 47

제 22항에 있어서, 탄소 섬유가 각각의 CNT의 벽으로부터 약 0.34nm 내지 약 50nm로 방사상으로 연장되는 결정화된 흑연 영역을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 48

제 47항에 있어서, 결정화된 흑연 영역이 각각의 CNT의 벽으로부터 약 2nm 이상 방사상으로 연장되는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 49

제 22항에 있어서, 탄소 섬유가 CNT를 포함하지 않는 탄소 섬유보다 25% 이상 더 큰 전기 전도성을 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 50

제 22항에 있어서, 압출이 겔-압출을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 51

제 22항에 있어서, 압출이 용액-압출을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 52

제 22항에 있어서, 탄소 섬유가 CNT없이 제조된 탄소 섬유보다 0.5GPa 이상 더 큰 인장 강도를 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 53

제 22항에 있어서, 탄소 섬유가 CNT없이 제조된 탄소 섬유보다 50GPa 이상 더 큰 인장 탄성계수(tensile modulus)를 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 54

탄소 나노튜브(CNT)와 아크릴로니트릴 함유 중합체를 접촉시켜 제 1 성분 용액을 형성시키는 단계;

제 1 성분 용액 및 제 2 성분 용액을 압출하여, 제 1 성분 및 제 2 성분을 포함하는 2성분 중합체-CNT 필름 전구체를 형성시키는 단계; 및

2성분 중합체-CNT 필름 전구체를 연신하여 연신된 2성분 중합체-CNT 필름을 형성시키는 단계를 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 55

제 54항에 있어서, 연신된 2성분 중합체-CNT 필름을 안정화시키는 것을 추가로 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 56

제 1항 내지 제 55항 중 어느 한 항에 있어서, 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-CNT 필름의 제 2 성분으로부터 제 1 성분을 분리하는 것을 추가로 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 57

제 1항 내지 제 56항 중 어느 한 항에 있어서, 2성분 중합체-CNT 필름의 제 1 성분을 탄화시키는 것을 추가로 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 58

제 1항 내지 제 57항 중 어느 한 항에 있어서, 2성분 중합체-CNT 필름의 탄화된 제 1 성분을 흑연화시키는 것을 추가로 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 59

제 54항에 있어서, CNT가 단일 벽 나노튜브, 이중 벽 나노튜브, 삼중 벽 나노튜브, 다중-벽 나노튜브, 또는 상 기 유형의 CNT 중 둘 이상을 포함하는 조합체를 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 60

제 54항에 있어서, CNT가 약 0.5nm 내지 약 25nm의 평균 직경을 갖는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 61

제 54항에 있어서, CNT가 약 10nm 이하의 평균 직경을 갖는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 62

제 54항에 있어서, CNT가 약 10nm 이상의 평균 길이를 갖는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 63

제 54항에 있어서, CNT가 2성분 중합체-CNT 필름 전구체의 전체 중량을 기준으로, 2성분 중합체-CNT 필름 전구체의 약 0.001중량% 내지 약 40중량%로 포함되는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 64

제 54항에 있어서, 연신된 중합체-CNT 필름이 약 50nm 내지 약 50 μ m의 평균 두께를 갖는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 65

제 55항에 있어서, 안정화가 연신된 중합체-CNT 필름을 장력 하에서 안정화시키는 것을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 66

제 55항에 있어서, 안정화가 연신된 중합체-CNT 필름을 산화 환경 중에서 안정화시키는 것을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 67

제 55항에 있어서, 안정화가 연신된 중합체-CNT 필름을 약 200℃ 내지 약 400℃에서 약 36시간 이하의 시간 동안 안정화시키는 것을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 68

제 56항에 있어서, 분리가, 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-CNT 필름으로부터 제 2 성분을 용해시키고; 제 1 성분과 제 2 성분 간의 계면에서의 임의의 상호작용을 감소시키도록, 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-CNT 필름을 초음파처리하며; 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-CNT 필름으로부터 제 2 성분을 용융시키도록 가열하고; 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-CNT 필름으로부터 제 2 성분을 연소시키도록 가열하거나; 상기한 것들 중 둘 이상을 포함하는 조합 처리를 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 69

제 56항에 있어서, 분리 및 안정화가 동시에 일어나는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 70

제 57항에 있어서, 탄화가 안정화된 중합체-CNT 필름을 장력 하에서 탄화시키는 것을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 71

제 57항에 있어서, 탄화가 안정화된 중합체-CNT 필름을 불활성 환경 중에서 탄화시키는 것을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 72

제 57항에 있어서, 탄화가 안정화된 중합체-CNT 필름을 약 500℃ 내지 약 1800℃에서 약 2시간 이하의 시간 동안 탄화시키는 것을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 73

제 58항에 있어서, 흑연화가 탄화된 중합체-CNT 필름을 장력 하에서 흑연화시키는 것을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 74

제 58항에 있어서, 흑연화가 탄화된 중합체-CNT 필름을 비-질소 함유 불활성환경 중에서 흑연화시키는 것을 포

함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 75

제 58항에 있어서, 흑연화가 탄화된 중합체-CNT 필름을 약 1800℃ 내지 약 2800℃에서 약 1시간 이하의 시간 동안 흑연화시키는 것을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 76

제 54항에 있어서, 탄소 필름이 약 25nm 내지 약 25 μ m의 평균 두께를 갖는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 77

제 54항에 있어서, CNT가 탄소 필름의 전체 중량을 기준으로 탄소 필름의 약 0.001중량% 내지 약 80중량%로 포함되는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 78

제 54항에 있어서, 탄소 필름 중의 CNT가 박리되는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 79

제 54항에 있어서, 탄소 필름이 각각의 CNT의 벽으로부터 약 0.34nm 내지 약 50nm로 방사상으로 연장되는 결정화된 흑연 영역을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 80

제 79항에 있어서, 결정화된 흑연 영역이 각각의 CNT의 벽으로부터 약 2nm 이상 방사상으로 연장되는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 81

제 54항에 있어서, 탄소 필름이 CNT를 포함하지 않는 탄소 필름보다 25% 이상 더 큰 전기 전도성을 갖는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 82

제 54항에 있어서, 압출이 겔-압출을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 83

제 54항에 있어서, 압출이 용액-압출을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 84

제 54항에 있어서, 탄소 필름이 CNT없이 제조된 탄소 필름보다 0.5GPa 이상 더 큰 인장 강도를 갖는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 85

제 54항에 있어서, 탄소 필름이 CNT없이 제조된 탄소 필름보다 50GPa 이상 더 큰 인장 탄성계수를 갖는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 86

흑연 시트와 아크릴로니트릴 함유 중합체를 접촉시켜 제 1 성분 용액을 형성시키는 단계;

제 1 성분 용액 및 제 2 성분 용액을 압출하여, 제 1 성분 및 제 2 성분을 포함하는 2성분 중합체-흑연 시트 섬유 전구체를 형성시키는 단계; 및

2성분 중합체-흑연 시트 섬유 전구체를 연신하여 연신된 2성분 중합체-흑연 시트 섬유를 형성시키는 단계를 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 87

제 86항에 있어서, 연신된 2성분 중합체-흑연 시트 섬유를 안정화시키는 것을 추가로 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 88

제 1항 내지 제 87항 중 어느 한 항에 있어서, 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-흑연 시트 섬유의 제 2 성분으로부터 제 1 성분을 분리하는 것을 추가로 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 89

제 1항 내지 제 88항 중 어느 한 항에 있어서, 2성분 중합체-흑연 시트 섬유의 제 1 성분을 탄화시키는 것을 추가로 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 90

제 1항 내지 제 89항 중 어느 한 항에 있어서, 2성분 중합체-흑연 시트 섬유의 탄화된 제 1 성분을 흑연화시키는 것을 추가로 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 91

제 86항에 있어서, 흑연 시트가 약 0.5nm 내지 약 100nm의 평균 폭을 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 92

제 86항에 있어서, 흑연 시트가 약 0.5nm 내지 약 25nm의 평균 두께를 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 93

제 86항에 있어서, 흑연 시트가 약 10nm 이하의 평균 폭을 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 94

제 86항에 있어서, 흑연 시트가 약 10nm 이상의 평균 길이를 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 95

제 86항에 있어서, 흑연 시트가 2성분 중합체-흑연 시트 섬유 전구체의 전체 중량을 기준으로, 2성분 중합체-흑연 시트 섬유 전구체의 약 0.001중량% 내지 약 40중량%로 포함되는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 96

제 86항에 있어서, 연신된 중합체-흑연 시트 섬유가 약 100nm 내지 약 1mm의 평균 직경을 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 97

제 87항에 있어서, 안정화가 연신된 중합체-흑연 시트 섬유를 장력 하에서 안정화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 98

제 87항에 있어서, 안정화가 연신된 중합체-흑연 시트 섬유를 산화 환경 중에서 안정화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 99

제 87항에 있어서, 안정화가 연신된 중합체-흑연 시트 섬유를 약 200℃ 내지 약 400℃에서 약 36시간 이하의 시간 동안 안정화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 100

제 88항에 있어서, 분리가, 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-흑연 시트 섬유로부터 제 2 성분을 용해시키고; 제 1 성분과 제 2 성분 간의 계면에서의 임의의 상호작용을 감소시키도록, 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-흑연 시트 섬유를 초음파처리하며; 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-흑연 시트 섬유로부터 제 2 성분을 용융시키도록 가열하고; 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-흑연 시트 섬유로부터 제 2 성분을 연소시키도록 가열하거나; 상기한 것들 중 둘 이상을 포함하는 조합 처리를 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 101

제 88항에 있어서, 분리 및 안정화가 동시에 일어나는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 102

제 89항에 있어서, 탄화가 안정화된 중합체-흑연 시트 섬유를 장력 하에서 탄화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 103

제 89항에 있어서, 탄화가 안정화된 중합체-흑연 시트 섬유를 불활성 환경 중에서 탄화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 104

제 89항에 있어서, 탄화가 안정화된 중합체-흑연 시트 섬유를 약 500℃ 내지 약 1800℃에서 약 2시간 이하의 시간 동안 탄화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 105

제 90항에 있어서, 흑연화가 탄화된 중합체-흑연 시트 섬유를 장력 하에서 흑연화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 106

제 90항에 있어서, 흑연화가 탄화된 중합체-흑연 시트 섬유를 비-질소 함유 불활성 환경 중에서 흑연화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 107

제 90항에 있어서, 흑연화가 탄화된 중합체-흑연 시트 섬유를 약 1800℃ 내지 약 2800℃에서 약 1시간 이하의 시간 동안 흑연화시키는 것을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 108

제 86항에 있어서, 탄소 섬유가 약 10nm 내지 약 10 μ m의 평균 직경을 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 109

제 86항에 있어서, 흑연 시트가 탄소 섬유의 전체 중량을 기준으로 탄소 섬유의 약 0.001중량% 내지 약 80중량%로 포함되는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 110

제 86항에 있어서, 탄소 섬유 중의 흑연 시트가 박리되는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 111

제 86항에 있어서, 탄소 섬유가 각각의 흑연 시트의 면(face)으로부터 약 0.34nm 내지 약 50nm로 방사상으로 연장되는 결정화된 흑연 영역을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 112

제 111항에 있어서, 결정화된 흑연 영역이 각각의 흑연 시트의 면으로부터 약 2nm 이상 방사상으로 연장되는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 113

제 86항에 있어서, 탄소 섬유가 흑연 시트를 포함하지 않는 탄소 섬유보다 25% 이상 더 큰 전기 전도성을 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 114

제 86항에 있어서, 압축이 겔-압축을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 115

제 86항에 있어서, 압축이 용액-압축을 포함하는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 116

제 86항에 있어서, 탄소 섬유가 CNT없이 제조된 탄소 섬유보다 0.5GPa 이상 더 큰 인장 강도를 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 117

제 86항에 있어서, 탄소 섬유가 흑연 시트없이 제조된 탄소 섬유보다 50GPa 이상 더 큰 인장 탄성계수를 갖는, 탄소 섬유 제조 방법.

청구항 118

흑연 시트와 아크릴로니트릴 함유 중합체를 접촉시켜 제 1 성분 용액을 형성시키는 단계;

제 1 성분 용액 및 제 2 성분 용액을 압출하여, 제 1 성분 및 제 2 성분을 포함하는 2성분 중합체-흑연 시트 필름 섬유 전구체를 형성시키는 단계; 및

2성분 중합체-흑연 시트 필름 전구체를 연신하여 연신된 2성분 중합체-흑연 시트 필름을 형성시키는 단계를 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 119

제 118항에 있어서, 연신된 2성분 중합체-흑연 시트 필름을 안정화시키는 것을 추가로 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 120

제 1항 내지 제 119항 중 어느 한 항에 있어서, 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-흑연 시트 필름의 제 2 성분 으로부터 제 1 성분을 분리하는 것을 추가로 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 121

제 1항 내지 제 120항 중 어느 한 항에 있어서, 2성분 중합체-흑연 시트 필름의 제 1 성분을 탄화시키는 것을 추가로 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 122

제 1항 내지 제 121항 중 어느 한 항에 있어서, 2성분 중합체-흑연 시트 필름의 탄화된 제 1 성분을 흑연화시키는 것을 추가로 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 123

제 118항에 있어서, 흑연 시트가 약 0.5nm 내지 약 100nm의 평균 폭을 갖는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 124

제 118항에 있어서, 흑연 시트가 약 0.5nm 내지 약 25nm의 평균 두께를 갖는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 125

제 118항에 있어서, 흑연 시트가 약 10nm 이하의 평균 폭을 갖는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 126

제 118항에 있어서, 흑연 시트가 약 10nm 이상의 평균 길이를 갖는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 127

제 118항에 있어서, 흑연 시트가 2성분 중합체-흑연 시트 필름 전구체의 전체 중량을 기준으로, 2성분 중합체-흑연 시트 필름 전구체의 약 0.001중량% 내지 약 40중량%로 포함되는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 128

제 118항에 있어서, 연신된 중합체-흑연 시트 필름이 약 50nm 내지 약 50 μ m의 평균 두께를 갖는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 129

제 119항에 있어서, 안정화가 연신된 중합체-흑연 시트 필름을 장력 하에서 안정화시키는 것을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 130

제 119항에 있어서, 안정화가 연신된 중합체-흑연 시트 필름을 산화 환경 중에서 안정화시키는 것을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 131

제 119항에 있어서, 안정화가 연신된 중합체-흑연 시트 필름을 약 200℃ 내지 약 400℃에서 약 36시간 이하의 시간 동안 안정화시키는 것을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 132

제 120항에 있어서, 분리가, 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-흑연 시트 필름으로부터 제 2 성분을 용해시키고; 제 1 성분과 제 2 성분 간의 계면에서의 임의의 상호작용을 감소시키도록, 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-흑연 시트 필름을 초음파처리하며; 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-흑연 시트 필름으로부터 제 2 성분을 용융시키도록 가열하고; 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-흑연 시트 필름으로부터 제 2 성분을 연소시키도록 가열하거나; 상기한 것들 중 둘 이상을 포함하는 조합 처리를 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 133

제 120항에 있어서, 분리 및 안정화가 동시에 일어나는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 134

제 121항에 있어서, 탄화가 안정화된 중합체-흑연 시트 필름을 장력 하에서 탄화시키는 것을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 135

제 121항에 있어서, 탄화가 안정화된 중합체-흑연 시트 필름을 불활성 환경 중에서 탄화시키는 것을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 136

제 121항에 있어서, 탄화가 안정화된 중합체-흑연 시트 필름을 약 500℃ 내지 약 1800℃에서 약 2시간 이하의 시간 동안 탄화시키는 것을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 137

제 122항에 있어서, 흑연화가 탄화된 중합체-흑연 시트 필름을 장력 하에서 흑연화시키는 것을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 138

제 122항에 있어서, 흑연화가 탄화된 중합체-흑연 시트 필름을 비-질소 함유 불활성 환경 중에서 흑연화시키는 것을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 139

제 122항에 있어서, 흑연화가 탄화된 중합체-흑연 시트 필름을 약 1800℃ 내지 약 2800℃에서 약 1시간 이하의 시간 동안 흑연화시키는 것을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 140

제 118항에 있어서, 탄소 필름이 약 25nm 내지 약 25 μ m의 평균 두께를 갖는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 141

제 118항에 있어서, 흑연 시트가 탄소 필름의 전체 중량을 기준으로 탄소 필름의 약 0.001중량% 내지 약 80중량%로 포함되는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 142

제 118항에 있어서, 탄소 필름 중의 흑연 시트가 박리되는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 143

제 118항에 있어서, 탄소 필름이 각각의 흑연 시트의 면으로부터 약 0.34nm 내지 약 50nm로 방사상으로 연장되는 결정화된 흑연 영역을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 144

제 143항에 있어서, 결정화된 흑연 영역이 각각의 흑연 시트의 면으로부터 약 2nm 이상 방사상으로 연장되는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 145

제 118항에 있어서, 탄소 필름이 흑연 시트를 포함하지 않는 탄소 필름보다 25% 이상 더 큰 전기 전도성을 갖는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 146

제 118항에 있어서, 압출이 겔-압출을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 147

제 118항에 있어서, 압출이 용액-압출을 포함하는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 148

제 118항에 있어서, 탄소 필름이 흑연 시트 없이 제조된 탄소 필름보다 0.5GPa 이상 더 큰 인장 강도를 갖는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 149

제 118항에 있어서, 탄소 필름이 흑연 시트없이 제조된 탄소 필름보다 50GPa 이상 더 큰 인장 탄성계수를 갖는, 탄소 필름 제조 방법.

청구항 150

약 10nm 내지 약 10 μ m의 평균 직경; 및

각각의 CNT의 벽으로부터 약 0.34nm 내지 약 50nm로 방사상으로 연장되는 결정화된 흑연 영역을 포함하는, 탄소 나노튜브(CNT) 및 아크릴로니트릴 함유 중합체로부터 형성된 탄소 섬유.

청구항 151

제 150항에 있어서, 결정화된 흑연 영역이 각각의 CNT의 벽으로부터 약 2nm 이상 방사상으로 연장되는 탄소 섬유.

청구항 152

제 150항에 있어서, 탄소 섬유의 평균 직경이 약 500nm 이하인 탄소 섬유.

청구항 153

제 150항에 있어서, CNT가 약 0.5nm 내지 약 25nm의 평균 직경을 갖는 탄소 섬유.

청구항 154

제 150항에 있어서, CNT가 약 10nm 이하의 평균 직경을 갖는 탄소 섬유.

청구항 155

제 150항에 있어서, 탄소 섬유 중의 CNT가 박리되는 탄소 섬유.

청구항 156

제 150항에 있어서, 탄소 섬유가 CNT를 포함하지 않는 탄소 섬유보다 25% 이상 더 큰 전기 전도성을 갖는 탄소 섬유.

청구항 157

제 150항에 있어서, 탄소 섬유가 CNT 없이 형성된 탄소 섬유보다 약 0.65GPa 이상 더 큰 인장 강도를 포함하는 탄소 섬유.

청구항 158

제 150항에 있어서, 탄소 섬유가 CNT 없이 형성된 탄소 섬유보다 약 75GPa 이상 더 큰 인장 탄성계수를 포함하는 탄소 섬유.

청구항 159

제 150항에 있어서, 탄소 섬유가 광학적으로 투명한 탄소 섬유.

청구항 160

약 25nm 내지 약 25 μ m의 평균 두께; 및

각각의 CNT의 벽으로부터 약 0.34nm 내지 약 50nm로 방사상으로 연장되는 결정화된 흑연 영역을 포함하는, 탄소 나노튜브(CNT) 및 아크릴로니트릴 함유 중합체로부터 형성된 탄소 필름.

청구항 161

제 160항에 있어서, 결정화된 흑연 영역이 각각의 CNT의 벽으로부터 약 2nm 이상 방사상으로 연장되는 탄소 필름.

청구항 162

제 160항에 있어서, 탄소 필름의 평균 두께가 약 1 μ m 이하인 탄소 필름.

청구항 163

제 160항에 있어서, CNT가 약 0.5nm 내지 약 25nm의 평균 직경을 갖는 탄소 필름.

청구항 164

제 160항에 있어서, CNT가 약 10nm 이하의 평균 직경을 갖는 탄소 필름.

청구항 165

제 160항에 있어서, 탄소 필름 중의 CNT가 박리되는 탄소 필름.

청구항 166

제 160항에 있어서, 탄소 필름이 CNT를 포함하지 않는 탄소 필름보다 25% 이상 더 큰 전기 전도성을 갖는 탄소 필름.

청구항 167

제 160항에 있어서, 탄소 필름이 CNT 없이 형성된 탄소 필름보다 약 0.65GPa 이상 더 큰 인장 강도를 포함하는 탄소 필름.

청구항 168

제 160항에 있어서, 탄소 필름이 CNT 없이 형성된 탄소 필름보다 약 75GPa 이상 더 큰 인장 탄성계수를 포함하는 탄소 필름.

청구항 169

제 160항에 있어서, 탄소 필름이 광학적으로 투명한 탄소 필름.

청구항 170

약 10nm 내지 약 10 μ m의 평균 직경; 및

각각의 흑연 시트의 면으로부터 약 0.34nm 내지 약 50nm로 방사상으로 연장되는 결정화된 흑연 영역을 포함하는, 흑연 시트 및 아크릴로니트릴 함유 중합체로부터 형성된 탄소 섬유.

청구항 171

제 170항에 있어서, 결정화된 흑연 영역이 각각의 흑연 시트의 면으로부터 약 2nm 이상 방사상으로 연장되는 탄소 섬유.

청구항 172

제 170항에 있어서, 탄소 섬유의 평균 직경이 약 500nm 이하인 탄소 섬유.

청구항 173

제 170항에 있어서, 흑연 시트가 약 0.5nm 내지 약 100nm의 평균 폭을 갖는 탄소 섬유.

청구항 174

제 170항에 있어서, 흑연 시트가 약 0.5nm 내지 약 25nm의 평균 두께를 갖는 탄소 섬유.

청구항 175

제 170항에 있어서, 탄소 섬유 중의 흑연 시트가 박리되는 탄소 섬유.

청구항 176

제 170항에 있어서, 탄소 섬유가 흑연 시트를 포함하지 않는 탄소 섬유보다 25% 이상 더 큰 전기 전도성을 갖는 탄소 섬유.

청구항 177

제 170항에 있어서, 탄소 섬유가 흑연 시트 없이 형성된 탄소 섬유보다 약 0.65GPa 이상 더 큰 인장 강도를 포함하는 탄소 섬유.

청구항 178

제 170항에 있어서, 탄소 섬유가 흑연 시트 없이 형성된 탄소 섬유보다 약 75GPa 이상 더 큰 인장 탄성계수를 포함하는 탄소 섬유.

청구항 179

제 170항에 있어서, 탄소 섬유가 광학적으로 투명한 탄소 섬유.

청구항 180

약 25nm 내지 약 25 μ m의 평균 두께; 및

각각의 흑연 시트의 벽으로부터 약 0.34nm 내지 약 50nm로 방사상으로 연장되는 결정화된 흑연 영역을 포함하는, 흑연 시트 및 아크릴로니트릴 함유 중합체로부터 형성된 탄소 필름.

청구항 181

제 180항에 있어서, 결정화된 흑연 영역이 각각의 흑연 시트의 면으로부터 약 2nm 이상 방사상으로 연장되는 탄소 필름.

청구항 182

제 180항에 있어서, 탄소 필름의 평균 두께가 약 1 μ m 이하인 탄소 필름.

청구항 183

제 180항에 있어서, 흑연 시트가 약 0.5nm 내지 약 100nm의 평균 폭을 갖는 탄소 필름.

청구항 184

제 180항에 있어서, 흑연 시트가 약 0.5nm 내지 약 25nm의 평균 두께를 갖는 탄소 필름.

청구항 185

제 180항에 있어서, 탄소 필름 중의 흑연 시트가 박리되는 탄소 필름.

청구항 186

제 180항에 있어서, 탄소 필름이 흑연 시트를 포함하지 않는 탄소 필름보다 25% 이상 더 큰 전기 전도성을 갖는 탄소 필름.

청구항 187

제 180항에 있어서, 탄소 필름이 흑연 시트 없이 형성된 탄소 필름보다 약 0.65GPa 이상 더 큰 인장 강도를 포함하는 탄소 필름.

청구항 188

제 180항에 있어서, 탄소 필름이 흑연 시트 없이 형성된 탄소 필름보다 약 75GPa 이상 더 큰 인장 탄성계수를 포함하는 탄소 필름.

청구항 189

제 180항에 있어서, 탄소 필름이 광학적으로 투명한 탄소 필름.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명의 다양한 구체예는 일반적으로 탄소 섬유 및 필름에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 아크릴로니트릴 함유 중합체로부터 형성된 탄소 섬유 및 필름, 및 이러한 탄소 섬유 및 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아크릴로니트릴 함유 중합체는 직물, 카펫 및 탄소 섬유와 같은 그러한 용도에 대해 섬유에서 사용하기에 중요한 상업적 중합체이다. 폴리아크릴로니트릴 공중합체로부터 제조된 아크릴 섬유는 현재 탄소 섬유에 대해 유력한 전구체인데, 이는 부분적으로는 폴리아크릴로니트릴-기재 탄소 섬유가 양호한 인장 및 압축 특성을 나타내기 때문이다.

[0003] 최근, CNT가 복합체 내에 잘 분산되어 있는 나노튜브 함유 중합체 복합체, 및 특히 탄소 나노튜브(CNT) 함유 탄소 섬유를 제조하기 위해 방법들이 개발되고 있다. 예를 들어, 이의 전문이 이하에 충분히 기재되어 있는 바대로 본원에 참고로 포함되어 있는 미국 특허 번호 제 6,852,410호가 그러한 방법을 개시하고 있다. 다른 개선예 중에서, 이들 방법은 개선된 인장 탄성계수(tensile modulus) 및 강도를 갖는 복합체 섬유를 제공한다. 그러나, 새로운 용도가 계속적으로 개발되고 있기 때문에, 개선된 물질 또한 계속하여 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 따라서, 증가된 인장 탄성계수 및 강도를 나타내는 새로운 탄소 섬유 및 탄소 필름이 요구되고 있다. 또한, 탄소 섬유 및 필름을 제조하는 새로운 방법이 요구된다. 본 발명의 다양한 구체예가 관련되는 그러한 물질 및 방법이 제공되어야 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 간단한 요약

[0006] 본 발명의 다양한 구체예는 탄소 섬유 및 필름, 및 이러한 탄소 섬유 및 필름의 제조 방법에 관한 것이다. 높은 강도 및 높은 탄성계수의 섬유 및 필름은 이들로 제한되는 것은 아니나, 보강 물질(예를 들어, 타이어코드 및 시멘트에서), 항공기 부품, 고성능 비히클(예를 들어, 공식규격의 경주용 자동차 및 오토바이)에 대한 차체(body panel), 스포츠 장비(예를 들어, 바이크, 골프 채, 테니스 라켓, 및 스키), 및 기타 요구되는 기계적 용도를 포함하는 다양한 용도에서 유용할 수 있다. 이들의 전기적 및 열적 전도성 덕분에, 이들 탄소 필름 및 섬유들은 전자 장치, 연료 전지, 전기화학적 커패시터 등에서 사용되고 있음을 확인할 수 있다.

[0007] 광범위하게 기술하자면 본 발명의 다양한 구체예에 따른 탄소 섬유의 제조 방법은, 제 1 성분의 용액 및 제 2 성분의 용액을 2성분 압출 장치를 통해 압출하여 제 1 성분 및 제 2 성분을 갖는 2성분 중합체 섬유를 형성시키고, 상기 2성분 중합체 섬유를 연신시켜 연신된 2성분 중합체 섬유를 형성시키는 것을 포함한다. 상기 제 1 성분은 일반적으로 아크릴로니트릴 함유 중합체를 포함한다. 몇몇의 경우에, 압출은 겔-압출 또는 용액-압출에 의해 실시될 수 있다.

[0008] 상기 방법은 또한 연신된 2성분 중합체 섬유를 안정화시키는 것을 포함할 수 있다. 상기 안정화는 장력 하에서 및/또는 산화 환경 중에서 및/또는 약 200℃ 내지 약 400℃에서 약 36시간 이하의 시간 동안 실시될 수 있다. 상기 방법은 또한 안정화된 중합체 섬유를 탄화시키는 것을 포함할 수 있다. 상기 탄화는 장력 하에서 및/또는 불활성 환경 중에서 및/또는 약 500℃ 내지 약 1800℃에서 약 2시간 이하의 시간 동안 실시될 수 있다. 더욱 더 추가로, 상기 방법은 또한 탄화된 중합체 섬유를 흑연화시키는 것을 포함할 수 있다. 상기 흑연화는 장력 하에서 및/또는 비-질소 함유 불활성 환경 중에서 및/또는 약 1800℃ 내지 약 2800℃에서 약 1시간 이하의 시간 동안 실시될 수 있다.

[0009] 상기 방법은 또한 연신되거나 안정화된 2성분 중합체 섬유의 제 2 성분으로부터 제 1 성분을 분리하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 상기 분리는 연신되거나 안정화된 2성분 중합체 섬유로부터 제 2 성분을 용해시키고, 제 1 성분과 제 2 성분 간의 임의의 계면에서의 상호작용이 감소되도록, 연신되거나 안정화된 2성분 중합체 섬유를 초음파 처리하고(sonicating), 연신되거나 안정화된 2성분 중합체 섬유로부터 제 2 성분을 용융시키도록 가열하고, 연신되거나 안정화된 2성분 중합체 섬유로부터 제 2 성분을 연소시키도록 가열하거나, 또는 상기한 것들 중

둘 이상을 포함하는 조합 처리에 의해 수행될 수 있다. 상기 안정화 및 분리는 동시에 일어날 수 있다.

- [0010] 연신 후에, 연신된 중합체 섬유는 약 100nm 내지 약 1mm의 평균 직경을 지닐 수 있다. 최종 탄소 섬유는 약 10nm 내지 약 10 μ m의 평균 직경을 지닐 수 있다.
- [0011] 본 발명의 다른 다양한 구체예는 탄소 나노튜브(CNT) 함유 탄소 섬유 또는 필름의 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법은 CNT를 아크틸로니트릴 함유 중합체와 접촉시켜 제 1 성분 용액을 형성시키고; 제 1 성분 용액 및 제 2 성분 용액을 압출시켜, 제 1 성분 및 제 2 성분을 포함하는 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름 전구체를 형성시키고; 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름 전구체를 연신시켜 연신된 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름을 형성시키는 것을 포함한다.
- [0012] 상기 방법은 또한 연신된 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름을 안정화시키고; 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름의 제 2 성분으로부터 제 1 성분을 분리시키고; 안정화된 중합체-CNT 섬유 또는 필름을 탄화시키고/시키거나; 탄화된 중합체-CNT 섬유 또는 필름을 흑연화시키는 것을 포함할 수 있다. 상기 방법에 의해서는 CNT를 함유하지 않는 탄소 섬유 또는 필름에 대해서보다 25% 더 큰 전기 전도성을 나타내는 탄소 섬유 또는 필름이 제조될 수 있다. 상기 방법에 의해서는 또한 CNT 없이 제조된 탄소 섬유 또는 필름보다 0.5GPa 이상 더 큰 인장 강도를 갖는 탄소 섬유 또는 필름이 제조될 수 있다. 상기 탄소 섬유 또는 필름은 CNT 없이 제조된 탄소 섬유 또는 필름보다 50GPa 이상 더 큰 인장 탄성계수를 갖는다.
- [0013] 특정 구체예에서, CNT는 단일 벽 나노튜브, 이중 벽 나노튜브, 삼중 벽 나노튜브, 다중 벽(즉, 4개 이상의 벽) 나노튜브, 또는 상기 유형의 CNT 중 둘 이상을 갖는 조합물을 포함할 수 있다. 몇몇의 구체예에서, CNT는 약 0.5nm 내지 약 25nm의 평균 직경을 갖는다. 다른 구체예에서, CNT는 약 10nm 이하의 평균 직경을 갖는다. CNT는 약 10nm 이상의 평균 길이를 가질 수 있다. CNT는 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름 전구체의 약 0.001중량% 내지 약 40중량%를 차지할 수 있다. 유사하게, CNT는 탄소 섬유 또는 필름의 전체 중량을 기준으로, 최종 탄소 섬유 또는 필름의 약 0.001중량% 내지 약 80중량%로 포함될 수 있다.
- [0014] 전체 연신된 중합체-CNT 섬유는 약 100nm 내지 약 1mm의 평균 직경을 지닐 수 있다. 최종 탄소 섬유는 약 10nm 내지 약 10 μ m의 평균 직경을 지닐 수 있다. 유사하게, 연신된 중합체-CNT 필름은 약 50nm 내지 약 50 μ m의 평균 두께를 지닐 수 있다. 최종 탄소 필름은 약 25nm 내지 약 25 μ m의 평균 두께를 지닐 수 있다.
- [0015] 몇몇의 구체예에서, 최종 탄소 섬유 또는 필름에서의 CNT는 박리된다. 상기 탄소 섬유 또는 필름은 각각의 CNT의 벽으로부터 약 0.34nm 내지 약 50nm로 방사상으로 연장되는 결정화된 흑연 영역을 지닐 수 있다. 몇몇의 구체예에서, 결정화된 흑연 영역은 각각의 CNT의 벽으로부터 약 2nm 이상 방사상으로 연장된다.
- [0016] 본 발명의 다양한 다른 구체예는 흑연 시트를 함유하는 탄소 섬유 또는 필름의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 흑연 시트와 아크틸로니트릴 함유 중합체를 접촉시켜 제 1 성분 용액을 형성시키고, 제 1 성분 용액 및 제 2 성분 용액을 압출시켜, 제 1 성분 및 제 2 성분을 포함하는 2성분 중합체-흑연 시트 섬유 또는 필름 전구체를 형성시키고, 2성분 중합체-흑연 시트 섬유 또는 필름 전구체를 연신시켜 연신된 2성분 중합체-흑연 시트 섬유 또는 필름을 형성시키는 단계를 포함한다.
- [0017] 이들 방법은 또한 연신된 2성분 중합체-흑연 시트 또는 필름을 안정화시키고, 연신되거나 안정화된 2성분 중합체-흑연 시트 섬유 또는 필름의 제 2 성분으로부터 제 1 성분을 분리하고, 안정화된 중합체-흑연 시트 섬유 또는 필름을 탄화시키고/시키거나, 탄화된 중합체-흑연 시트 섬유 또는 필름을 흑연화시키는 것을 포함할 수 있다. 상기 방법에 의해, 흑연 시트를 함유하지 않는 탄소 섬유 또는 필름보다 25% 이상 더 큰 전기 전도성을 나타내는 탄소 섬유 또는 필름이 제조될 수 있다. 상기 방법에 의해서는 또한 흑연 시트 없이 제조된 탄소 섬유 또는 필름보다 0.5GPa 이상 더 큰 인장 강도를 갖는 탄소 섬유 또는 필름이 제조될 수 있다. 상기 탄소 섬유 또는 필름은 흑연 시트 없이 제조된 탄소 섬유 또는 필름보다 50GPa 이상 더 큰 인장 탄성계수를 가질 수 있다.
- [0018] 특정 구체예에서, 흑연 시트는 약 0.5nm 내지 약 100nm의 평균 폭을 지닐 수 있다. 다른 구체예에서, 흑연 시트는 약 10nm 이하의 평균 폭을 지닐 수 있다. 흑연 시트는 또한 약 0.5nm 내지 약 25nm의 평균 두께를 지닐 수 있다. 상기 흑연 시트는 또한 약 10nm 이상의 평균 길이를 지닐 수 있다. 흑연 시트는 2성분 중합체-흑연 시트 섬유 또는 필름 전구체의 약 0.001중량% 내지 약 40중량%를 차지할 수 있다. 유사하게, 흑연 시트는 탄소 섬유 또는 필름의 전체 중량을 기준으로, 최종 탄소 섬유 또는 필름의 약 0.001중량% 내지 약 80중량%로 포함될 수 있다.
- [0019] 연신된 중합체-흑연 시트 섬유는 약 100nm 내지 약 1mm의 평균 직경을 지닐 수 있다. 최종 탄소 섬유는 약

10nm 내지 약 10 μ m의 평균 직경을 지닐 수 있다. 유사하게, 연신된 중합체-흑연 시트 필름은 약 50nm 내지 약 50 μ m의 평균 두께를 지닐 수 있다. 최종 탄소 필름은 약 25nm 내지 약 25 μ m의 평균 두께를 지닐 수 있다.

[0020] 몇몇의 구체예에서, 최종 탄소 섬유 또는 필름 내 흑연 시트는 박리된다. 상기 탄소 섬유 또는 필름은 각각의 흑연 시트의 면으로부터 약 0.34nm 내지 약 50nm로 방사상으로 연장되는 결정화된 흑연 영역을 지닐 수 있다. 몇몇의 구체예에서, 결정화된 흑연 영역은 각각의 흑연 시트의 면으로부터 약 2nm 이상 방사상으로 연장된다.

[0021] 본 발명의 다양한 다른 구체예는 탄소 섬유 또는 필름에 관한 것이다. 탄소 섬유 또는 필름은 CNT 및 아크릴로니트릴 함유 중합체로부터 형성될 수 있다. 이러한 탄소 섬유는 약 10nm 내지 약 10 μ m의 평균 직경을 지닐 수 있고; 탄소 필름은 약 25nm 내지 약 25 μ m의 평균 두께를 지닐 수 있다. 몇몇의 예에서, 탄소 섬유는 약 500nm 이하의 평균 직경을 지닐 수 있는 반면, 탄소 필름은 약 1 μ m 이하의 평균 두께를 지닐 수 있다.

[0022] 각각의 CNT의 벽으로부터 약 0.34nm 내지 약 50nm로 방사상으로 연장되는 결정화된 흑연 영역이 탄소 섬유 또는 필름에서 확인될 수 있다. 몇몇의 구체예에서, 결정화된 흑연 영역은 각각의 CNT 벽으로부터 약 2nm 이상 방사상으로 연장된다.

[0023] 탄소 섬유 또는 필름은 박리된 CNT를 지닐 수 있다. 탄소 섬유 또는 필름은 CNT를 함유하지 않는 탄소 섬유 또는 필름보다 25% 이상 더 큰 전기 전도성을 나타낼 수 있다. 섬유 또는 필름의 특정 치수에 따라 좌우되나, 몇몇의 구체예에서 이들은 광학적으로 투명할 수 있다.

[0024] 탄소 섬유 또는 필름은 CNT 없이 형성된 탄소 섬유 또는 필름보다 약 0.65GPa 이상 더 큰 인장 강도를 지닐 수 있다. 상기 탄소 섬유 또는 섬유는 CNT 없이 형성된 탄소 섬유 또는 필름보다 약 75GPa 이상 더 큰 인장 탄성계수를 지닐 수 있다.

[0025] 본 발명의 더욱 다른 구체예는 탄소 섬유 또는 필름에 관한 것이다. 상기 탄소 섬유 또는 필름은 흑연 시트 및 아크릴로니트릴 함유 중합체로부터 형성될 수 있다. 이러한 탄소 섬유는 약 10nm 내지 약 10 μ m의 평균 단면 치수를 지닌다; 탄소 필름은 약 25nm 내지 약 25 μ m의 평균 두께를 지닌다. 몇몇의 예에서, 탄소 섬유는 약 500nm 이하의 평균 직경을 지닐 수 있는 반면, 탄소 필름은 약 1 μ m 이하의 평균 두께를 지닐 수 있다.

[0026] 흑연 시트의 면으로부터 약 0.34nm 내지 약 50nm로 방사상으로 연장되는 결정화된 흑연 영역이 탄소 섬유 또는 필름에서 확인될 수 있다. 몇몇의 구체예에서, 결정화된 흑연 영역은 각각의 흑연 시트의 면으로부터 약 2nm 이상 방사상으로 연장된다.

[0027] 탄소 섬유 또는 필름은 박리된 흑연 시트를 지닐 수 있다. 탄소 섬유 또는 필름은 흑연 시트를 함유하지 않는 탄소 섬유 또는 필름보다 25% 이상 더 큰 전기 전도성을 나타낼 수 있다. 상기 섬유 또는 필름의 특정 치수에 따라 좌우되긴 하지만, 몇몇의 구체예에서 이들은 광학적으로 투명할 수 있다.

[0028] 탄소 섬유 또는 필름은 흑연 시트 없이 형성된 탄소 섬유 또는 필름보다 약 0.65GPa 이상 더 큰 인장 강도를 지닐 수 있다. 상기 탄소 섬유 또는 필름은 흑연 시트 없이 형성된 탄소 섬유 또는 필름보다 약 75GPa 이상 더 큰 인장 탄성계수를 지닐 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 본 발명의 다른 양태 및 특징이, 첨부되는 도면과 함께 하기한 상세한 설명을 숙지한 당업자에게는 자명해지게 될 것이다:

도 1a 및 1b는 본 발명의 몇몇의 구체예에 따른 탄소 섬유 또는 필름의 제조 방법을 예시하는 공정 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 몇몇 구체예에 따른 2성분 압출 장치의 개략도이다.

도 3은 본 발명의 몇몇의 구체예에 따른 다양한 2성분 섬유의 기하구조에 대한 개략도이다.

도 4는 본 발명의 몇몇의 구체예에 따른 다양한 2성분 필름 기하구조의 개략도이다.

도 5는 원(pristine) CNT의 (a) 고-해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM) 이미지 및 라만 스펙트럼을 포함한다.

도 6은 (a) 낮은 배율에서 그리고 (b) 높은 배율에서 PMMA 해(sea) 성분으로부터 PAN/CNT 도(island) 섬유의 분리를 보여주는 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 포함한다.

도 7은 안정화 및 탄화 동안 섬유에서 응력 또는 장력을 유도하기 위한 장치의 개략도이다.

도 8은 탄화된 PAN 및 PAN/CNT(99/1) 섬유에 대한 응력-장력 곡선을 포함한다.

도 9는 단면적의 함수로서의 탄화된 PAN 및 PAN/CNT 섬유의 인장 강도를 포함한다.

도 10은 (a) 탄화된 PAN 도 섬유 및 (b) 탄화된 PAN/CNT 도 섬유의 갈라진 표면에 대한 SEM 이미지를 포함한다.

도 11은 (a) 탄화된 PAN 및 (b) 내지 (d) 탄화된 PAN/CNT 섬유에 대한 HR-TEM 이미지를 포함한다.

도 12는 탄화된 섬 PAN 및 PAN/CNT(99/1) 섬유의 라만 스펙트럼을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 지금부터 여러 도면을 통틀어 유사 도면 부호가 유사 부분을 나타내는 도면을 참고하여, 본 발명의 예시적인 구체예를 상세히 설명할 것이다. 본 설명의 전체를 통해, 특정 값 또는 파라미터를 갖는 다양한 성분이 확인될 수 있지만, 이들은 예시적인 구체예로서 제공된다. 참으로, 다수의 비교되는 파라미터, 사이즈, 범위 및/또는 값으로서 본 발명의 다양한 양태 및 구상을 제한하지 않는 예시적인 구체예가 실시될 수 있다. 상기한 "제 1", "제 2" 등은 임의의 순서, 양 또는 중요성을 나타내는 것이 아니라, 오히려 하나의 요소를 다른 것으로부터 구분하는데 사용된 것이다. 또한 용어 "하나의"는 양을 제한하는 것이 아니라, 오히려 기준된 용어의 "하나 이상의" 존재를 나타내기 위한 것이다.
- [0031] 본원에 개시된 작은 직경의 탄소 섬유 및 작은 두께의 탄소 필름은 아크릴로니트릴 함유 중합체로부터 형성된다. 더욱이, 상기 탄소 섬유 및/또는 탄소 필름은 임의로 아크릴로니트릴 함유 중합체 및 탄소 나노튜브(CNT)를 포함하는 복합체로부터 형성될 수 있다. 다른 구체예에서, 탄소 섬유 및/또는 필름은 임의로 아크릴로니트릴 함유 중합체 및 흑연 시트의 개개 또는 그룹을 포함하는 복합체로부터 형성될 수 있다. CNT 및/또는 흑연 시트를 탄소 섬유 및/또는 필름 전구체 내로 혼입시키면 다수의 유리한 특성을 나타내는 탄소 섬유 및/또는 탄소 필름이 얻어질 것인데, 이에 대해서는 이하에서 더욱 상세히 설명할 것이다.
- [0032] 본원에 기술된 작게 치수화된(즉, 작은 직경 또는 두께) 탄소 섬유 또는 필름을 제조하는데 사용되는 아크릴로니트릴 함유 중합체에는 아크릴로니트릴 단량체 및 다른(즉, 하나 이상의 다른) 단량체를 함유하는 공중합체를 포함할 수 있다. 따라서, 용어 "공중합체"는 또한 둘 초과와 상이한 단량체를 갖는 삼원혼성중합체 및 다른 중합체를 포함한다. 아크릴로니트릴 함유 중합체의 예에는 이들로 제한되는 것은 아니나, 폴리(아크릴로니트릴-메틸 아크릴레이트), 폴리(아크릴로니트릴-메타크릴산), 폴리(아크릴로니트릴-아크릴산), 폴리(아크릴로니트릴-이타콘산), 폴리(아크릴로니트릴-메틸 메타크릴레이트), 폴리(아크릴로니트릴-이타콘산-메틸 아크릴레이트), 폴리(아크릴로니트릴-메타크릴산-메틸 아크릴레이트), 폴리(아크릴로니트릴-비닐 피리딘), 폴리(아크릴로니트릴-비닐 클로라이드), 폴리(아크릴로니트릴-비닐 아세테이트) 및 이들의 조합물이 포함된다.
- [0033] 아크릴로니트릴 공중합체 중의 공단량체 성분의 상대량, 및 아크릴로니트릴 함유 중합체의 분자량은 요망되는 섬유 또는 필름 특징에 따라 좌우된다. 다양한 양이 사용될 수 있지만, 바람직하게는 아크릴로니트릴 단량체 혼입량은 전체 아크릴로니트릴 함유 중합체의 전체 중량을 기준으로 약 85중량% 초과이다. 또한 다른 범위가 사용될 수 있지만, 아크릴로니트릴 함유 중합체의 바람직한 분자량 범위는 약 50,000g/mole 내지 약 2,000,000g/mole이며, 100,000g/mole 내지 약 500,000g/mole이 훨씬 더 바람직하다.
- [0034] 본원에 기재된 작게 치수화된 탄소 섬유 또는 필름을 제조하는데 사용되는 탄소 나노튜브는 임의 유형의 탄소 나노튜브일 수 있지만, 여기에는 단일 벽 나노튜브(SWNT), 이중 벽 나노튜브(DWNT), 삼중 벽 나노튜브(TWNT), 다중 벽 탄소 나노튜브(MWNT) 등, 또는 상기 유형의 탄소 나노튜브 중 둘 이상을 포함하는 조합물(예를 들어, SWNT와 DWNT의 혼합물, DWNT와 TWNT의 혼합물, SWNT, DWNT 및 TWNT의 혼합물 등)이 포함된다. 상기 CNT는 튜브형 또는 붕괴된 나노튜브일 수 있다.
- [0035] 탄소 나노튜브는 이로 제한되지 않지만 고온으로부터의 가스상 합성, 고압 일산화탄소, 탄소 함유 공급원료 및 금속 촉매 입자를 이용하는 촉매적 증기 증착, 레이저 박리, arc 방법, 또는 탄소 나노튜브를 합성하는 임의의 다른 방법을 포함하는 임의의 공지된 수단으로부터 제조될 수 있다.
- [0036] 합성으로부터 얻어진 CNT는 일반적으로 분말 형태이지만, 이는 또한 카펫, 숲, 진주 또는 유사 배열의 형태로 사용될 수 있다. 나노튜브의 평균 직경은 약 0.5nm 내지 약 25nm일 수 있지만, 약 0.5nm 내지 약 10nm가 바람직하다. 몇몇의 구체예에서, 약 10nm 이하의 평균 직경을 갖는 나노튜브를 사용하는 것이 바람직하다. 나노튜브의 평균 길이는 약 10nm 이상일 수 있다. 예를 들어, 밀리미터 또는 심지어는 센티미터 범위의 길이를 갖는

나노튜브가 사용될 수 있다.

- [0037] CNT 샘플 내에서 불순물에 의해 발생된 부정적인 영향에 대한 가능성을 최소화시키기 위해서, CNT가 95% 이상, 및 바람직하게는 99% 이상의 순도를 갖는 것이 바람직하다. 따라서, CNT는 임의적으로 비-나노튜브 탄소, 예컨대 무정형 탄소 및 금속 촉매 잔류물을 제거하기 위해 정제될 수 있다.
- [0038] 정제는 임의의 공지된 수단에 의해 실시될 수 있다. 탄소 나노튜브의 정제 과정은 당업자에게 널리 공지되어 있다. 임의로 정제된 CNT는 또한 건조될 수 있다. 유사하게, 건조 과정이 또한 당업자에게 널리 공지되어 있다.
- [0039] 더욱이, CNT는 작용기를 갖는 이들의 말단 및/또는 측부 상에서 임의로 유도체화될 수 있다. 이러한 작용기에는 알킬; 아실; 아릴; 아르알킬; 할로젠; 치환되거나 치환되지 않은 티올; 치환되거나 치환되지 않은 아미노; 히드록실; OR' (여기서, R'은 알킬, 아실, 아릴, 아르알킬, 치환되거나 치환되지 않은 아미노, 치환되거나 치환되지 않은 티올 및 할로젠을 포함할 수 있다); 또는 하나 이상의 헤테로원자가 임의로 개재되고 하나 이상의 $=O$, 또는 $=S$, 히드록실, 아미노알킬 기, 아미노산 또는 펩티드로 치환된 선형 또는 고리형 탄소 사슬이 포함될 수 있다. 치환 정도는 목적하는 화학적 효과를 얻기 위해 조정될 수 있으며, 이는 당업자에 의해 이해될 것이다. 일 예로, 알킬, 아실, 아릴, 아르알킬 기 내 탄소 원자 수는 1 내지 약 30의 범위 내일 수 있다.
- [0040] CNT는 주쇄 내에 임의로 비-탄소 요소를 또한 포함할 수 있다. 탄소 섬유 또는 필름의 특정 용도에 따라 좌우되지만, 예를 들어, 붕소, 질소, 황, 실리콘 등과 같은 원소가 CNT의 주쇄 내에 포함될 수 있다.
- [0041] 유사하게, 본원에 기술된 작게 치수화된 탄소 섬유 또는 필름을 제조하는데 사용된 흑연 시트는 임의의 공지된 합성 수단으로부터 제조될 수 있다. 흑연 시트의 평균 폭은 약 0.5nm 내지 약 100nm일 수 있고, 약 0.5nm 내지 약 50nm가 바람직하다. 몇몇의 구체예에서, 약 10nm 이하의 평균 폭을 갖는 흑연 시트를 사용하는 것이 바람직하다. 흑연 시트의 평균 길이는 약 10nm 이상일 수 있다. 예를 들어, 밀리미터 또는 심지어는 센티미터 범위에 있는 길이를 갖는 흑연 시트가 사용될 수 있었다. 흑연 시트의 평균 두께는 약 0.5nm 내지 약 25nm일 수 있으며, 약 0.5nm 내지 약 10nm가 바람직하다. 작게 치수화된 탄소 섬유 또는 필름을 제조하는데 흑연 시트 그룹이 사용되는 경우, 한 그룹 내 75개 정도의 흑연 시트가 존재할 수 있다.
- [0042] CNT에 대해서와 유사한 방식으로, 흑연 시트는 바람직하게는 흑연 샘플 내 불순물에 의해 발생된 유해한 효과에 대한 가능성을 최소화시키도록 정제된다. 탄소 나노튜브를 사용한 경우에서와 같이, 흑연 시트는 유도체화되고/되거나 프레임워크 중에 비-탄소 원소를 포함할 수 있다. 프레임워크 중의 비-탄소 원소의 혼입 및 임의적인 유도체화는, 탄소 섬유 또는 필름 내에서의 흑연 시트의 집합(aggregation)을 최소화하기 위해 실시될 수 있다.
- [0043] 지금부터 설명할 것이지만, 탄소 섬유 및 필름의 작은 치수는 목적하는 작게 치수화된 섬유 또는 필름이 수득될 수 있는 다중-성분 또는 이의 컨주게이트, 섬유, 또는 필름을 제조함으로써 달성될 수 있다. 다중 성분 섬유 또는 필름 가공을 이용하면 현재의 섬유 또는 필름의 가공 장치의 치수 한계성이 극복되면서, 단일 다중 성분 섬유 또는 필름으로부터 복수개의 작게 치수화된 섬유 또는 필름을 회수할 가능성이 제공된다.
- [0044] 도 1a 및 1b를 다시 참고하여, 본 발명의 몇몇의 구체예에 따라 작은 직경 또는 두께를 갖는 탄소 섬유 또는 필름을 제조하도록 일반적으로 명명된 (100) 공정이 도시되어 있다. 편리함 및 간편함을 위해, 도 1a 및 1b에 도시된 공정은 2성분 시스템을 기준으로 한다. 2 초과 성분 다중 성분 섬유 또는 필름 중에 존재할 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 제 2 성분을 기준으로 하더라도, 제 3 성분, 제 4 성분 등의 가공은 제 2 성분에 대해 도면에 도시되고 이하에 기재된 바대로 제 3 성분, 제 4 성분 등에 대해 고려된다.
- [0045] 도 1a는 CNT 또는 흑연 시트를 포함하지 않고 아크릴로니트릴 함유 중합체로부터 탄소 섬유 또는 필름을 제조하는 방법을 예시한다. 공정(100)은, 각각 독립적으로 2성분 섬유 또는 필름의 제 1 성분 및 제 2 성분을 함유하는 개별 용액이 2성분 압출 장치를 통해 겔- 또는 용액-압출되어, 2성분 중합체 섬유 또는 필름 전구체를 형성하는 (120)에서 시작된다. 공정(100)은 또한 1차 성분 및 2차 성분의 용액의 제조를 포함할 수 있는데, 이들은 각각 (110) 및 (115)로 기술된다; 또는 상기 용액들은 사전 제조될 수 있다. 1차 성분은 아크릴로니트릴 함유 중합체를 포함한다. 2성분 중합체 섬유 전구체 또는 중합체 필름 전구체는 그 후 연신(125)되어, 연신된 2성분 중합체 섬유 또는 연신된 중합체 필름을 각각 형성한다.
- [0046] 다음으로 (130)으로 도시된 바대로, 연신된 2성분 섬유 또는 필름의 제 1 성분은 연신된 2성분 중합체 섬유 또는 필름의 제 2 성분으로부터 분리될 수 있다. 분리 후에, 연신된 2성분 중합체 섬유 또는 필름의 제 1 성분은 열적으로 안정화될 수 있는데, 이는 (135)로 도시되어 있다. 중국적으로, (140) 및 (145)로 기술되어 있듯이, 안정화된 제 1 성분 중합체 섬유 또는 필름은 각각 탄화되고 흑연화되어 최종 탄소 섬유 또는 필름을 형성할 수

있다.

- [0047] 대안적으로, 2성분 중합체 섬유 또는 필름은 연신(125) 후에 열적으로 안정화(135)될 수 있다. 일단 안정화되면, 2성분 섬유 또는 필름은 그 후 분리(130)될 수 있다. 분리(130) 후에, 2성분 섬유 또는 필름의 제 1 성분은 탄화(140)될 수 있다. 궁극적으로, 탄화(140) 후에, 2성분 섬유 또는 필름의 제 1 성분은 흑연화(145)될 수 있다.
- [0048] 이하에서 더욱 상세하게 설명되어 있듯이, 안정화(135)는, 안정화(135) 동안 2성분 중합체 섬유 또는 필름에 가해지는 온도로 인해서, 제 1 성분을 제 2 성분으로부터 분리시킬 수 있다. 이러한 구체예에서, 2성분 중합체 섬유 또는 필름의 제 1 성분은, 실제적인 분리 단계(130)를 사용하지 않고 연신된 2성분 중합체 섬유 또는 필름의 안정화(135) 후에 탄화될 수 있다. 다시, 탄화(140) 후에, 2성분 섬유 또는 필름의 제 1 성분이 흑연화(145)되어 최종 탄소 섬유 또는 필름이 형성될 수 있다.
- [0049] 예시적인 구체예에서, 겔- 또는 용액-압출(120), 연신(125), 분리(130), 안정화(135), 탄화(140), 및 흑연화(145) 중 하나 이상은 회분식이기보다는 연속식 공정이다.
- [0050] 도 1b는 아크릴로니트릴 함유 중합체 및 CNT 및/또는 흑연 시트를 함유하는 복합체로부터 탄소 섬유 또는 필름의 제조 공정을 예시한다. 도 1b에 도시된 공정은 단지 CNT 만을 참고로 하고 있지만, 공정에서 CNT 대신 또는 이에 추가하여 흑연 시트를 사용하여 실시될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 예를 들어 안정화(135)를 참고하는 경우에, 연신된 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름, 연신된 2성분 중합체-흑연 시트 섬유 또는 필름, 또는 연신된 중합체-CNT/흑연 시트 섬유 또는 필름이 또한 도면에 도시되고 이하에 기술된 공정 조건 하에서 안정화(135)될 수 있다.
- [0051] 도 1b에 도시된 공정은 각각 개별적으로 2성분 섬유 또는 필름의 제 1 성분 및 제 2 성분을 함유하는 개별 용액이 2성분 압출 장치를 통해 압출되어 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름 전구체를 형성하는 (120)에서 시작된다. 공정(100)은 또한 제 1 성분 및 제 2 성분의 용액의 제조를 포함할 수 있는데, 이것은 각각 (110) 및 (115)로 기술된다; 또는 용액들은 사전 제조될 수 있다. 이 공정에서 제 1 성분은 아크릴로니트릴 함유 중합체 및 CNT (합성되거나 정제되거나 유도체화된 것임)를 포함한다. 제 1 성분의 용액은, CNT를 아크릴로니트릴 함유 중합체와 접촉시킴에 의해 제조된다. 이 용액은 중합체-CNT 도프(dope)인 것으로 생각될 수 있다. 다음으로, 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름 전구체는 그 후 연신(125)되어 각각 연신된 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름을 형성할 수 있다.
- [0052] 도 1a에 도시된 공정의 순서에서의 변형이 또한 도 1b에 표시된 공정(100)에도 적용된다. 따라서, 연신(125) 후에, 공정(100)에는 분리(130), 안정화(135), 탄화(140) 및 흑연화(145)가; 안정화(135), 분리(130), 탄화(140), 및 흑연화(145)기; 또는 안정화(135), 탄화(140) 및 흑연화(145)가 처리될 수 있다. 도 1a에 도시된 공정에서와 같이, 예시적인 구체예에서, 압출(120), 연신(125), 분리(130), 안정화(135), 탄화(140) 및 흑연화(145) 단계 중 하나 이상은 연속적인 공정 단계이다.
- [0053] 도 1a 및 1b에 도시된 공정은 각각 작은 직경 또는 두께를 갖는 탄소를 갖는 탄소 섬유 또는 필름을 제조하기 위한 것이다. 그러나, 각각 이러한 작은 직경 또는 두께를 갖는 현미경으로만 볼 수 있는(microscopic) 섬유 또는 필름은 연신(125) 또는 안정화(135) 단계 후 어느 하나의 공정으로부터 수거될 수 있다. 따라서, 이러한 구체예에 대해서, 공정은 적어도 탄화(140) 및 흑연화(145) 단계를 포함하지 않는다.
- [0054] 이하에서, 다양한 공정 단계를 도 1b에 도시된 공정을 참고로 설명할 것이다. 그러나, 제 1 성분의 용액의 제조(110)를 제외하고는, (즉, CNT 및/또는 흑연 시트 없이 아크릴로니트릴 함유 중합체를 사용하여 탄소 섬유 또는 필름을 제조하기 위한) 이하에 기술된 단계들은 이하에 제공된 상세사항 및 파라미터로부터 벗어나지 않고 도 1a에 도시된 공정에도 마찬가지로 적용가능하다. 따라서, 예를 들어, 안정화(135)를 참고로 하는 경우, 연신된 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름, 연신된 2성분 중합체(CNT 및/또는 흑연 시트 없이) 섬유 또는 필름은 또한 이하에 기술된 파라미터에 의해 포함된 일반적인 조건 하에서 안정화(135)될 수 있다. 마찬가지로 CNT의 양, 비 등에 대한 임의의 기준은 단지 도 1b에 도시된 공정만을 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 간편함을 위해(즉, CNT에 대해 기술된 공정 단계, 조건, 양, 비 등이 흑연 시트에 대해 다시 기재되는 본문의 반복을 최소화하기 위해), 확장에 의해 CNT에 대한 모든 기준은, CNT에 대한 대용물로 사용되든지 또는 CNT와 함께 사용되든지 간에 흑연 시트를 포함하는 것으로 의도되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0055] 아크릴로니트릴 함유 중합체와 CNT를 접촉시킴에 의해 수행되는 제 1 성분의 용액을 제조(110)하기 위해서, CNT(및/또는 확장에 의해 흑연 시트)는 먼저 용매 중에 분산된 다음, 아크릴로니트릴 함유 중합체가 첨가된다.

대안적으로, CNT 및 아크릴로니트릴 함유 중합체는 용매 중에서 동시에(즉, 단계식으로 보다는) 혼합될 수 있다. 다른 대안적인 구체예에서, 아크릴로니트릴 함유 중합체는 먼저 용매 중에 분산된 다음 CNT가 첨가될 수 있는데, 이 CNT는 무수 상태이거나 동일하거나 상이한 용매 중에 또한 분산될 수 있다. 더욱 다른 대안적인 구체예에서, CNT는 용융물 중에서 아크릴로니트릴 함유 중합체와 조합될 수 있다. 더욱 다른 대안적인 구체예에서, 무수 CNT 또는 용액 중의 CNT는 아크릴로니트릴 함유 중합체에 첨가될 수 있는데, 상기 아크릴로니트릴 함유 중합체는 단량체 단계에 있는 것이거나 아크릴로니트릴 함유 중합체를 생성하는 중합 중의 임의의 시점에 있는 것이다.

[0056] 용매는 바람직하게는 CNT 및 아크릴로니트릴 함유 중합체 둘 모두를 용해(즉, 적어도 부분적으로 가용)시킬 수 있는 것이다. 디메틸 포름아미드(DMF) 및 디메틸 아세트아미드(DMAc)가 폴리아크릴로니트릴 중합체 및 공중합체를 현탁시키거나 가용화시키는데 사용될 수 있는 예시적인 용매이다. 폴리아크릴로니트릴 중합체 및 공중합체를 현탁시키거나 가용화시키는데 사용될 수 있는 유기 용매의 다른 예에는 이들로 제한되는 것은 아니나, 디메틸설폭사이드(DMSO), 에틸렌 카르보네이트, 디옥산, 클로로아세토니트릴, 디메틸설포, 프로필렌 카르보네이트, 말로노니트릴, 숙시노니트릴, 아디포니트릴, γ -부티로락톤, 아세트산무수물, ϵ -카프로락탐, 비스(2-시아노에틸)에테르, 비스(4-시아노부틸)설포, 클로로아세토니트릴/물, 클로로아세토니트릴, 시아노아세트산, 디메틸 포스페이트, 테트라메틸렌 설폭사이드, 글루타로니트릴, 숙시노니트릴, N-포르밀헥사메틸렌아민, 2-히드록시에틸 메틸 설포, N-메틸- β -시아노에틸포름아미드, 메틸렌 디티오시아네이트, N-메틸- α, α, α -트리플루오로아세트아미드, 1-메틸-2-피리돈, 3,4-니트로페놀, 니트로메탄/물(94:6), N-니트로소피페리딘, 2-옥사졸리돈, 1,3,3,5-테트라시아노벤젠, 1,1,1-트리클로로-3-니트로-2-프로판, 및 p-페놀-설포산이 포함된다. 무기 용매의 예에는 이들로 제한되는 것은 아니나, 수성의 농축된 산, 예컨대 농축된 질산(대략 69.5중량% HNO_3), 농축된 황산(대략 96중량% H_2SO_4) 등; 및 농축된 염 용액, 예컨대 아연 클로라이드, 리튬 브로마이드, 나트륨 티오시아네이트 등이 포함된다.

[0057] 용매 중에서 나노튜브 및/또는 아크릴로니트릴 함유 중합체를 분산시키는 수단 또는 혼합 기술에는 이들로 제한되는 것은 아니나 초음파 처리(예를 들어, 조 소니케이터(bath sonicator) 또는 프로브 소니케이터), 균질화(예를 들어, 바이오-균질화기를 사용하여), 기계적 교반(예를 들어, 자기 교반 막대를 사용하여), 고전단 혼합 기술, 압출(예를 들어, 단일 나사 또는 다중 나사) 등이 포함된다. 몇몇의 구체예에서, 용매 중에서 CNT 및/또는 아크릴로니트릴 함유 중합체의 분산을 촉진시키기 위해 열이 적용될 수 있다. 일반적으로, 열은 용매의 비점까지 적용될 수 있다.

[0058] 혼합 시간은 이들로 제한되는 것은 아니나, 용매, 혼합물의 온도, 나노튜브 및/또는 아크릴로니트릴 함유 중합체의 농도, 및 혼합 기술을 포함하는 다양한 파라미터에 따라 좌우된다. 혼합 시간은 일반적으로 균일한 현탁액 또는 분산액을 제조하는데 필요한 시간이다.

[0059] CNT 및/또는 아크릴로니트릴 함유 중합체를 선택된 용매 중에 분산시켜 현탁액을 형성시킨 후에, 용매의 일부는 임의적으로 제거될 수 있다. 용매 제거는 열의 적용, 진공의 적용, 주변 용매 증발 등을 사용하는 것과 같은 임의의 공지된 수단에 의해 실시될 수 있다. 현탁액 중에서 용매의 농도를 조정하는데 필요한 시간 및 온도는 이들로 제한되는 것은 아니나 사용된 특정 용매, 제거될 용매의 양 및 용매의 특성을 포함하는 다양한 파라미터에 따라 좌우된다.

[0060] 특정 용매 중에서 아크릴로니트릴 함유 중합체의 농도는 다양한 인자에 따라 좌우되며, 이들 중 하나는 아크릴로니트릴 함유 중합체의 분자량이다. 중합체 용액의 농도는 선택된 섬유 또는 필름 압출 기술에 도움되는 점도를 제공하도록 선택된다. 일반적으로, 중합체 용액의 제조에 관하여, 중합체 분자량 및 중합체 농도는 역으로 관련된다. 다르게 말하면, 중합체의 분자량이 높을수록 목적하는 점도를 얻는데 필요한 중합체의 농도는 낮다. 예를 들어, 약 25중량% 이하의 용액은 DMF 또는 DMAc 중에서 약 50,000g/mole 정도의 분자량을 갖는 아크릴로니트릴 함유 중합체를 사용하여 제조될 수 있고; 약 15중량% 이하의 용액은 약 250,000g/mole의 분자량을 갖는 아크릴로니트릴 함유 중합체를 사용하여 제조될 수 있고; 약 5중량% 이하의 용액은 약 1,000,000g/mole의 분자량을 갖는 아크릴로니트릴 함유 중합체를 사용하여 제조될 수 있다. 용액 농도는 다른 변수 중에서도, 특정 중합체 조성, 특정 용매 및 용액 온도에 따라 또한 좌우될 것이다.

[0061] 아크릴로니트릴 함유 중합체가 나노튜브-용매 현탁액에 첨가되는 경우, 이것은 균질화되어 소위 "도프"라 불리는 광학적으로 균질한 중합체-CNT 용액 또는 현탁액을 형성한다. 아크릴로니트릴 함유 중합체는 한번에 전부, 연속적인 방식으로 서서히, 또는 단계식으로 첨가되어 대체로 균질한 용액을 제조할 수 있다. 광학적으로 균질한 용액을 제조하기 위한 중합체의 혼합은 임의의 기술, 예컨대 기계적 교반, 초음파 처리, 균질화, 고

전단 혼합, 압출, 또는 이들의 조합을 이용하여 수행될 수 있다.

- [0062] 유사하게, CNT와 아크릴로니트릴 함유 중합체가 용매와 동시에 혼합되는 경우, 3가지 성분이 혼합되어 광학적으로 균질한 중합체-CNT 도프를 형성한다. 광학적으로 균일한 용액을 제조하기 위한 나노튜브와 중합체의 혼합은 임의의 기술, 예컨대 기계적 교반, 초음파 처리, 균질화, 고전단 혼합, 압출 또는 이들의 조합을 이용하여 수행될 수 있다.
- [0063] 나노튜브는 일반적으로 도프의 약 0.001중량% 내지 약 40중량%로 포함될 것이며, 약 0.01중량% 내지 약 5중량%가 바람직하다.
- [0064] 2성분계의 제 2 성분의 선택에 대해서는 어떠한 구체적인 제한이 없다. 일반적으로, 제 2 성분은, 이것이 제 1 성분과 함께 압출되고 연신될 수 있지만, 다수의 방식 중 어느 방식으로 제 1 성분으로부터 분리될 수 있도록 선택되는데, 이에 대해서는 이하에서 설명할 것이다. 따라서, 제 2 성분 중합체는 제 1 성분의 아크릴로니트릴 함유 중합체로 가교되지 않아야 한다. 제 2 성분 중합체의 선택에 영향을 줄 수 있는 인자에는 점도, 용점, 아크릴로니트릴 함유 중합체와의 상용성, 유동성 등이 포함된다. 예를 들어, 두 중합체 성분의 점도는 비교가능한 값이어야 한다. 그렇지 않으면, 더 큰 점도 성분은 압출 단계 동안에 재배열을 방해할 것이고, 섬유 또는 필름의 단면에서의 성분의 분포를 왜곡시킬 것이다. 유사하게, 2성분 섬유 또는 필름의 두 성분을 분리시키는 데 열이 사용되는 상황에서, 제 2 성분 중합체는 제 1 성분의 아크릴로니트릴 함유 중합체와 실질적으로 유사한 용점을 지니지 않아야 하는데, 이는 이 점이 분리 공정을 복잡하게 할 수 있기 때문이다. 제 2 성분 중합체의 실제적인 선택은 또한 당업자의 능력 내에 있을 것이다.
- [0065] 제 2 성분 용액의 제조는 용매 중에 제 2 성분 중합체의 분산 또는 용해를 포함할 수 있다. 용매는 바람직하게는 제 2 성분 중합체를 가용시킬 수 있는 것이다. 예시적인 구체예에서, 용매는 제 1 성분의 용액을 제조하는데 사용된 것과 동일하다.
- [0066] 제 1 성분 용액 및 제 2 성분 용액을 제조한 후에, 용액을 중합체-CNT 섬유 또는 필름 내로 공동 압출시킨다(120). 본원에 사용된 용어 "압출되는"은 일반적으로 연신가능한 2성분 필름을 제조하는데 사용된 압출 기술뿐만 아니라, 연신가능한 2성분 섬유를 제조하는데 사용된 방사(spinning) 기술을 포함하는 것으로 의도된다. 압출 단계(120)는 연신가능한 섬유 또는 필름을 제조하는 임의의 수단을 이용하여 수행될 수 있다. 연신가능한 섬유 또는 필름을 제조하는데 적합한 기술의 예에는 이들로 제한되는 것은 아니나, 겔 압출(겔 방사를 포함하는), 습식 압출(습식 방사를 포함함), 건식 압출(건식 방사를 포함함), 건식-제트 습식 압출(건식-제트 습식 방사를 포함함), 전기압출(전기방사를 포함함), 용융 압출(용융 방사를 포함함) 등이 포함된다. 필름을 압출하는 경우에, 슬릿 형상의 다이 사용된다. 성분 용액들이 방적돌기 또는 다이를 통해 압출된 후에, 각각 상기 섬유 또는 필름은 사용된 특정 압출 기술과 일치되는 방식으로 연신된다(125).
- [0067] 예시적인 하나의 구체예에서, 성분 용액을 압출시키는데 사용된 기술은 겔 압출이다. 중합체 농도, 용매 농도, 겔화 매체 및 겔화 시간은 연신된 섬유 또는 필름의 목적하는 특성을 수행하도록 변경될 수 있으며, 이는 당업자에게 용이하게 이해될 것이다.
- [0068] 압출(120)은 2성분 압출 장치를 사용하여 수행된다. 도 2는 일반적으로 (200)으로 표시된 상기 압출 장치의 개략도를 제공한다. 도 2에 도시된 바와 같이, 개별 성분의 용액이 장치(200) 내로 독립적으로 도입된다. 개별 용액은 각 성분 용액의 목적하는 유동학적 특성이 얻어지도록 임의적으로 가열될 수 있는 챔버 중에서 저장될 수 있다. 개별 용액은 압출된 2성분 섬유 또는 필름에서 불순물에 대한 가능성을 최소화시키기 위해 필터를 통해 유동할 수 있다. 필터를 통과한 후에, 필요한 경우 개별 성분의 용액은 독립적으로, 각 용액 흐름의 분포 또는 경로를 조절하는 장치 내로 공급된다. 그 후 개별 성분의 용액은 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름을 생성하도록 방적돌기 또는 다이를 통과한다.
- [0069] 복수개의 압출된 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름 기하구조가 얻어질 수 있다. 섬유 및 필름에 대한, 이러한 대표적인 비제한적인 기하구조 그룹이 각각 도 3 및 4에 도시되어 있다. 도 3에 도시된 기하구조에는 소위 "해도형(island-in-a-sea)", "심초형(core-sheath)", "평행형(side-by-side)", "층상(layer-by-layer)" 및 "분할된 파이형"의 기하구조가 포함된다. 도 4에 도시된 기하구조에는 소위 "심초형" 및 "층상" 기하구조가 포함된다.
- [0070] 각 용액의 방적돌기 또는 다이 내로의 흐름의 분포 또는 경로를 조절하는 장치를 조정함으로써 목적하는 특정 기하구조를 생성시킬 수 있다. 널리 공지되고 상업적으로 입수가 가능한 이러한 장치는 일반적으로 하나 이상의 분배기 플레이트(distributor plate)를 함유하는데, 상기 분배기 플레이트에서는 중합체 성분들을 적절한 방적

돌기 또는 다이 입구 구멍 위치로 분배시키도록 분배기 유동 경로가 플레이트의 한 측 또는 양 측 상에서 에칭되어 있다. 분배 경로는 각각의 방적돌기 또는 다이 개구 입구 구멍 내로 축 방향으로 다수개의 개별 중합체 성분 스트림의 생성을 촉진시키도록 충분히 작을 수 있어서, 생성되는 압출된 섬유 또는 필름은 목적하는 기하구조를 가질 수 있다. 그러한 장치의 구체적인 예는 미국 특허 번호 제 5,162,074호, 제 5,344,297호, 5,466,410호, 제 5,533,883호, 제 5,551,588호, 제 5,575,063호, 제 5,620,644호 등(이들은 모두 바스프 코포레이션(Basf Corporation)에게 허여되었음), 및 미국 특허 번호 제 5,462,653호, 5,562,930호 등(이들은 모두 힐스, 인코포레이티드(Hills, Inc.)에게 허여되었음)에서 확인할 수 있다.

[0071] 압출(120) 후에, 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름은 연신(125)될 수 있다. 연신된 전체 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름(즉, 1성분 및 2 성분 모두를 포함함)의 직경 또는 두께는 각각 방적돌기 또는 다이에서의 개구 크기에 의해 조절될 수 있다. 이러한 치수는 또한 섬유 또는 필름 내에서의 1차 성분의 수에 의해 조절될 수 있다. 연신된 2성분 중합체-CNT 섬유는 약 100nm 내지 약 1mm의 평균 직경을 지닐 수 있다. 더욱 구체적으로, 연신된 2성분 중합체-CNT 전구체 섬유는 약 100nm 내지 약 100 μ m의 평균 직경을 지닐 수 있다. 유사하게는, 연신된 중합체-CNT 필름 전구체는 약 50nm 내지 약 500 μ m의 평균 두께를 지닐 수 있다. 더욱 구체적으로, 연신된 2성분 중합체-CNT 전구체 필름은 약 100nm 내지 약 100 μ m의 평균 두께를 지닐 수 있다. 연신된 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름 내에서, CNT는 튜브형일 수 있거나 이들은 평탄화되거나 붕괴될 수 있다. 특히 CNT가 약 15nm 이하의 평균 직경을 갖는 몇몇의 구체예에서, 평탄화되거나 붕괴된 CNT는 약 0.5nm 내지 약 100nm의 폭을 갖는 흑연시트가 되도록 하기 위해 풀려지게 될 수 있다.

[0072] 전체 연신된 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름은 자체적으로 바람직한 특성을 지닐 수 있다. 예를 들어, 연신된 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름은 약 0.25GPa 내지 약 2GPa의 인장 강도를 지닐 수 있다. 몇몇의 예에서, 상기 인장 강도는 약 1GPa 이상일 수 있다. 연신된 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름은 또한 약 15GPa 내지 약 30GPa의 초기 인장 탄성계수를 지닐 수 있고; 몇몇의 예에서, 인장 탄성계수는 25GPa 이상일 수 있다. 연신된 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름의 결정화도는 약 50% 이상일 수 있고, 몇몇의 예에서 상기 결정화도는 약 70% 이상일 수 있다. 중국적으로, 연신된 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름은 약 0.75 이상의 분자 배향을 지닐 수 있으며, 몇몇의 섬유 또는 필름은 약 0.9 이상의 분자 배향을 지닐 수 있다.

[0073] 연신 단계(125) 후에, 연신된 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름에는 2개의 공정 단계 중 하나가 실시될 수 있다. 연신된 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름은 분리(130)될 수 있거나, 연신된 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름은 열적으로 안정화(135)될 수 있다.

[0074] 분리(130) 동안, CNT 및 아크릴로니트릴 함유 중합체를 포함하는 제 1 성분이 연신된 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름의 제 2 성분으로부터 분리된다. 이는, 제 2 성분 중합체를 용해시키는 화학처리, 제 1 성분과 제 2 성분 간의 계면이 불량하다면 초음파 처리, 제 2 성분 중합체를 용융시키는 온화한 열 처리, 제 2 성분 중합체를 연소시켜 제거하는 더욱 강력한 열 처리 등을 이용하여 실시될 수 있다. 분리(130) 후에, 2성분 중합체-CNT 섬유 또는 필름의 제 1 성분은 안정화(135)되거나 탄화(140)될 수 있다(이전에 안정화(135)되었다면).

[0075] 안정화(135)는 일반적으로 열 처리를 포함하는데, 여기서는 연신된 중합체-CNT 섬유 또는 필름이 분리되었거나 그렇지 않은 간에, 임의적으로 응력 또는 장력 하에서 위치할 수 있다. 열 처리는 산화하는 분위기 중에서 일어난다. 이러한 산화성 안정화(135) 동안에, 제 1 성분의 아크릴로니트릴 함유 중합체는, 증가된 밀도를 갖게 하는 화학적 변형이 가해진다. 몇몇의 구체예에서, 안정화 공정에 의해 아크릴로니트릴 함유 중합체가 고리화되게 되어, 소위 "래더 중합체(ladder polymer)"라 불리는 물질이 생성되는 것으로 생각된다. 또한, 몇몇의 수소 방출 및/또는 산소 흡수가 일어날 수 있다.

[0076] 일반적으로, 안정화 단계(135)는 공기 중의 약 200 $^{\circ}$ C 내지 약 400 $^{\circ}$ C에서 일어나며, 이는 36시간 이하의 시간 동안 지속될 수 있으며, 약 30초 내지 약 24시간이 바람직하다. 정확한 온도 및 지속시간은 부분적으로 아크릴로니트릴 함유 중합체 조성, 연신된 중합체-CNT 섬유 직경 또는 필름 두께, 및 제 2 성분이 이전에 제거되었는지의 여부에 따라 좌우된다. 몇몇의 구체예에서, 열 처리는 다단계 열처리일 수 있다.

[0077] 다음으로, 2성분 섬유 또는 필름의 안정화된 제 1 성분에 분리(130) 또는 탄화(140)가 실시될 수 있다. 탄화(140)는 일반적으로 안정화 온도보다 더 상승된 온도에서 불활성 환경(예를 들어, 질소, 헬륨, 아르곤 등)에서의 열 처리를 포함한다. 이 단계는 장력 또는 응력 하에서 안정화된 제 1 성분 섬유 또는 필름을 사용하여 수행될 수 있다. 탄화(140) 동안, 안정화된 제 1 성분 섬유 또는 필름의 탄소 함량이 증가하고(예를 들어, 90중량% 초과로), 3차원 탄소 구조가 형성될 수 있다. 이는 일반적으로 열 분해를 통해 일어난다.

- [0078] 일반적으로, 탄화 단계(140)는 약 500℃ 내지 약 1800℃에서 일어난다. 추가로, 지속시간은 약 2시간 이하일 수 있고, 약 1 밀리초 내지 약 60분이 바람직하다. 정확한 온도 및 지속시간은 부분적으로, 복합체 내에 존재하는 CNT의 농도 및 아크틸로니트릴 함유 중합체 조성에 따라 좌우될 수 있다. 예를 들어, 더욱 높은 탄화 온도를 사용하면 탄성계수가 증가할 수 있다. 몇몇의 구체예에서, 열 처리는 다단계 열 처리일 수 있다.
- [0079] 탄화(140) 후에, 2성분 섬유 또는 필름의 제 1 성분에 흑연화 단계(145)가 실시될 수 있다. 흑연화(145)는 일반적으로 탄화 온도보다 더 상승된 온도에서 불활성 환경 중에서의 열 처리를 포함한다. 질소는 흑연화 단계(145)에는 사용되지 않는데, 그 이유는 질소가 탄소와 반응하여 질화물을 형성할 수 있기 때문이다. 이 단계는 응력 또는 장력 하에서 탄화된 1차 성분 섬유 또는 필름을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0080] 일반적으로, 흑연화 단계(145)는 약 1800℃ 내지 약 2800℃에서 일어난다. 지속시간은 약 1시간 이하일 수 있고, 약 1 밀리초 내지 약 15분이 바람직하다. 정확한 온도 및 지속시간은 또한 부분적으로 복합체 내에 존재하는 CNT의 농도 및 아크틸로니트릴 함유 중합체 조성에 따라 좌우된다. 몇몇의 구체예에서, 열 처리는 다단계 열처리일 수 있다.
- [0081] CNT 및/또는 흑연 시트를 함유하는 생성된 탄소 섬유 및 필름을 지금부터 참고할 것이다. 상기 언급한 바와 같이, 본문의 간결함 및 반복을 최소화시키기 위해, 확장에 의해, CNT에 대한 모든 참고사항은 CNT에 대한 대용물로 사용되든지 또는 CNT와 함께 사용되든지 간에 흑연 시트를 포함하도록 의도되는 것으로 이해되어야 한다. 몇몇의 상황에서, 명확함을 위하여, 제 1 설명에서는 흑연 시트에 대한 유사한 조건/특성을 참고할 것이지만, 이는 본문의 나머지를 통해서 반복되지 않을 것이다.
- [0082] 최종 탄소 섬유는 일반적으로 약 10nm 내지 약 10 μ m의 평균 직경을 지닌다. 더욱 구체적으로는, 이들은 약 12nm 내지 약 5 μ m의 평균 직경을 지닐 수 있다. 최종 탄소 필름은 일반적으로 약 25nm 내지 약 25 μ m의 평균 두께를 지닌다. 더욱 구체적으로, 최종 탄소 필름은 약 50nm 내지 약 5 μ m의 평균 두께를 지닐 수 있다. 필름의 폭에 대해서는 특별한 제한이 없다. 섬유 또는 필름의 구체적인 치수에 따라 다르나, 필름 또는 섬유는 광학적으로 투명할 수 있다. CNT는 약 0.001중량% 내지 약 80중량%의 범위 내에서 최종 탄소 섬유 또는 필름 중에 존재하며, 약 0.01중량% 내지 약 5중량%가 바람직하다.
- [0083] 예시적인 구체예에서, 최종 탄소 섬유 또는 필름 중의 CNT는 박리된다. 즉, CNT는 일반적으로 큰 번들 또는 로프의 CNT에서는 확인되지 않는다; 흑연 시트는 일반적으로 증착되는 시트 더미로서 확인되지 않는다. 더욱 구체적으로, 이러한 구체예에서, 최종 탄소 섬유 또는 필름 중의 CNT (및/또는 흑연 시트)는 개별 나노튜브(및/또는 시트)로서, 또는 그룹 당 10개 미만의 나노튜브(및/또는 시트)로 평균화되는 그룹(및/또는 더미)으로서 존재한다. 몇몇의 구체예에서, 그룹은 평균 5개 미만의 나노튜브를 갖는다. 다른 구체예에서, 평균 3개 미만의 나노튜브를 갖는 그룹들이 확인되었다. 이론에 결합시키려는 것은 아니지만, 나노튜브의 박리는 다양한 방식으로 수행될 수 있는 것으로 여겨진다. 증가된 농도의 나노튜브가 최종 탄소 섬유 또는 필름중에서 더 큰 번들링(bundling)을 형성시키는 것으로 확인되었다. 따라서, CNT의 박리는 더 낮은 농도의 나노튜브를 사용하여 달성될 수 있다. 또한, 연신 단계(125) 동안 규칙적이거나 연속적인 연신이 CNT의 양호한 박리를 생성시키는 것으로 생각된다. 예로서, 묶은 분산액(예를 들어, 300ml의 용매 중에 10mg의 작은 직경 CNT)을 용액 제조 단계(110) 동안 아크틸로니트릴 함유 중합체와 혼합시킨 다음 연신 단계(125) 동안 규칙적으로 연신시킴으로써, 평균 3개 미만의 나노튜브로 개별적으로 또는 그룹으로 존재하는 CNT를 갖는 탄소 섬유가 생성될 수 있다.
- [0084] 본원에 개시된 공정의 하나의 유리한 특징에서, 흑연화 단계(145)는 필수적이지 않다. 사실상, 심지어 흑연화 단계없이도, 아크틸로니트릴 함유 중합체 중의 CNT의 존재는 탄화 단계(140)의 저온에서 흑연화를 유도한다. 구체적으로, 탄화 후에, 각각의 CNT 벽으로부터 약 0.34nm 내지 약 50nm로 방사상으로 연장되는 결정화된 흑연 영역이 확인될 수 있다. 흑연 시트에 대해, 결정화된 흑연 영역은 각 시트의 표면으로부터 약 0.34nm 내지 약 50nm로 곧게 연장될 수 있다. 더욱 일반적으로, 결정화된 흑연 영역은 각각의 CNT(및/또는 흑연 시트)의 벽(및/또는 표면)으로부터 약 1nm 내지 약 30nm로 방사상으로(및/또는 곧게) 연장된다. 몇몇의 예에서, 결정화된 흑연 영역은 각각의 CNT의 벽으로부터 약 2nm 이상 방사상으로 연장된다. 달리 말하면, 중합체-나노튜브 혼합물 중 1중량% CNT의 존재는 CNT 근방의 중합체의 약 30% 이하의 반응성에 영향을 미쳤다. 이러한 결과는 본 발명의 공정의 탄화 단계(140)의 저온을 고려할 때 매우 놀라운 것이다.
- [0085] 더욱이, 안정화, 탄화 및 임의적인 흑연화 단계 중 하나 이상 동안에 섬유 또는 필름에 장력을 적용하는 것은 또한 CNT를 둘러싸는 흑연 영역의 결정화에 기여하는 것으로 생각된다. 따라서, 예시적인 구체예에서, 이러한 각각의 단계 동안에 장력이 섬유 또는 필름에 가해진다.

- [0086] 본원에 개시된 공정의 다른 유리한 특징에서, 연신된 섬유 또는 필름의 안정화 및 탄화(및 임의적으로는 흑연화)는 증가된 인장 탄성계수 및 강도를 갖는 탄소 섬유 또는 필름을 생성시킨다. 일반적으로, 인장 강도에서는 0.5GPa 이상의 증가가 그리고 인장 탄성계수에서는 50GPa 이상의 증가가, CNT를 조금도 사용하지 않고 동일한 과정을 이용하여 제조된 탄소 섬유 또는 필름에 대하여 중합체-나노튜브 혼합물에서 약 1중량% CNT를 첨가함으로써 얻어질 수 있다. 섬유 또는 필름에 있어서, 인장 강도 및/또는 인장 탄성계수에서의 50% 이상의 개선은, 중합체-나노튜브 혼합물에서 (다시, CNT를 조금도 사용하지 않고 동일한 과정을 이용하여 제조된 탄소 섬유 또는 필름에 대하여) 약 1중량%의 CNT를 첨가하여 얻어질 수 있다.
- [0087] 최종 탄소 섬유 또는 필름은 약 10GPa 이하 또는 그 초과인 인장 강도, 및 약 750GPa 이하 또는 그 초과인 인장 탄성계수를 지닐 수 있다. 예를 들어, 겔 압출에 의해 PAN 및 CNT로부터 제조된 탄화된 탄소 섬유는 흑연화 단계를 거치지 않고서도, 약 6GPa 이하의 인장 강도 및 약 600GPa 이하의 인장 탄성계수를 나타낼 수 있다. 또한, 인장 강도보다 더 큰 압축 강도를 갖는 탄소 섬유 또는 필름을 얻을 수도 있다.
- [0088] 본 발명의 탄소 섬유 또는 필름을 사용하여 얻어진 다른 개선사항에는 전기 전도성이 포함된다. 본원에 기재된 공정을 이용하여 제조된 탄소 섬유 또는 필름의 전기 전도성은 CNT 없는 탄소 섬유 또는 필름에 대해 약 25% 이상 증가될 수 있다. 일 예에서, 전도성은 50% 초과만큼 증가되었다. 뿐만 아니라, 몇몇의 구체예에서는, CNT 없는 탄소 섬유 또는 필름보다 2배, 5배, 또는 10배 초과인 전도성이 얻어질 수 있다.
- [0089] 본 발명의 다양한 구체예를 하기 비제한적인 실시예로 추가로 설명한다.
- [0090] **실시예**
- [0091] 실시예 1: 해도형 2성분 섬유
- [0092] 이 실시예에서, 99중량%의 PAN 및 약 1중량%의 CNT(99/1) 섬유를 갖는, 작은 직경의 폴리아크릴로니트릴(PAN) 및 PAN/탄소 나노튜브(CNT) 복합체를 해도형의 2성분 단면 기하구조 및 겔 방사를 이용하여 가공하였다. 상기 해(sea) 성분의 중합체는 후속하여 안정화 동안 완전한 열 분해로 제거하였고, 도(island) 성분은 안정화시키고 탄화시켰는데, 이에 의해 약 1 μ m 이하의 유효 직경을 갖는 PAN 및 PAN/CNT 기재의 탄소 섬유가 생성되었다. 이 실시예에서 더욱 상세하게 기재할 것이지만, 이 방법을 이용하여 가공된 PAN/CNT(99/1) 기재의 탄소 섬유는 약 4.5GPa(2.5N/Tex)의 인장 강도, 및 약 463GPa(257N/tex)의 인장 탄성계수를 나타낸 반면, 유사한 조건 하에서 가공된 대조군의 PAN 기재 탄소 섬유에 대한 이러한 값들은 각각 약 3.2GPa(1.8N/tex) 및 약 337GPa(187N/tex)였다. 이러한 작은 직경의 탄소 섬유의 특성은 또한 더 큰 직경(즉, 약 6 μ m 초과)의 PAN 및 PAN/CNT 기재의 탄소 섬유의 특성과 비교되었다.
- [0093] 약 250,000g/mole의 점도 평균 분자량을 갖는 PAN은 재팬 엑슬란 컴퍼니, 리미티드(Japan Exlan Company, Ltd.)로부터 입수하였다. 탄소 나노튜브(로트 번호 X0-021UA)를 유니덤, 인코포레이티드(Unidym, Inc.)로부터 입수하였고, 공기 중에서의 열중량 분석(TGA)을 기초로 본 연구에 사용된 CNT는 약 1.6중량%의 촉매 불순물을 함유하고 있었다. 도 5a에 도시된 바와 같이 고해상도 투과 전기 현미경(HR-TEM)으로부터, CNT가 이중 벽 및 삼중 벽 탄소 나노튜브와 몇몇의 다중 벽 탄소 나노튜브의 혼합물이었음이 나타났다. 도 5b에 도시된 CNT에 대한 라만 스펙트럼은 방사상 호흡 모드(radial breathing mode)를 나타내지 않는다. 약 85,000 내지 약 150,000g/mol의 분자량을 지니며 크로 인더스트리즈(Cryo Industries(코네티컷 오렌지))로부터 입수한 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)를 희생되는 "해" 성분으로서 사용하였다. 디메틸 포름아미드(DMF)를 시그마-알드리치, 코포레이션(Sigma-Aldrich, Co.)으로부터 입수하였다.
- [0094] CNT를 실온에서 초음파 처리(브랜슨(Branson) 3510R-MT, 100W, 42kHz) 하에 약 24시간 동안 리터 당 약 40밀리그램(mg/L)의 농도에서 DMF 중에 분산시켰다. 약 14.85g의 PAN을 약 80℃에서 약 100mL DMF 중에 용해하였다. 광학적으로 균질한 CNT/DMF 분산액을 PAN/DMF 용액에 첨가하였다. 임의의 과량의 용매를 교반하면서 약 80℃에서의 진공 증류로 증발시켜 목적하는 용액 농도를 얻었는데, 이것은 100mL 용매 당 약 15g의 고형물이었다. 해 성분에 대한 용액은 약 55g의 PMMA를 약 150℃에서 약 100mL의 DMF 중에 용해시킴으로써 제조하였다.
- [0095] 해도형 섬유를 약 250 μ m의 직경을 갖는 방적돌기를 이용하여 가공하였다. 2성분 방사 장치는 도 2에 도시된 것과 유사하게 설계하였다. 두 용액 저장소(즉, PAN 또는 PAN/CNT를 함유하고 있는 도 저장소, 및 PMMA를 함유하고 있는 해 저장소)를 약 120℃에서 유지하는 반면, 방적돌기는 약 140℃에서 유지하였다. 해 성분 및 도 성분 둘 모두의 용적 유량은 분 당 약 1.5 세제곱센티미터(cm³/min)이었는데, 이는 방적돌기 직경을 기초로 분당 약 61미터(m/min)의 선형 제트 속도와 동일하다. 용액을 약 -50℃에서 유지된 메탄올 욕 내로 방사하였다. 방적돌기와 메탄올 욕 사이의 공기 갭은 약 5cm에서 유지되었다. 방사된 섬유를 약 200m/min에서 취하고, 이것을

도 성분의 겔화를 보장하는 수일 동안 약 -50°C 에서 메탄올 욕 중에 침지시킨 채로 유지하였다.

- [0096] 겔 2성분 섬유를 약 110°C , 약 150°C , 및 약 170°C 에서 인-라인 가열기를 이용하여 여러 단계에서 연신시켰다. PMMA 해 성분을 갖는 PAN 및 PAN/CNT 겔 섬유의 전체 연신 비는 약 10이었다. 이는 방사 단계 동안에 메탄올 욕 내에서 3.3의 연신 비는 포함하지 않았다.
- [0097] 연신된 섬유는 후속하여 약 70°C 에서 약 3일 동안 진공 건조되었다. 도 6은 해 성분을 분리하거나 분리하지 않은 해도형 섬유 전구체의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 제공한다. PMMA 해 성분은 니트로메탄 중에 용해함으로써 제거될 수 있다.
- [0098] 도 7에 도시된 바와 같이 2개의 클램핑 강철 벽돌을 이용하여 석영 막대 위로 늘어뜨림으로써, 건조된 해도형 전구체 섬유(해 성분 PMMA를 제거하지 않은)를 공기 중의 상자형 노(린트버그, 51668-HR 박스형 노 1200C, 블루 M 일렉트릭)에서 안정화시켰다. 도 섬유의 단면적(PAN 또는 PAN/CNT)을 기초로, 10MPa의 초기 응력을 가하였다. 섬유들을 실온에서 분당 약 $1^{\circ}\text{C} (^{\circ}\text{C}/\text{분})$ 의 가열 속도로 약 285°C 로 가열시키고, 약 4시간 동안 약 285°C 에서 유지하였다. 이 후, 약 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 가열 속도에서 약 330°C 로 가열시키고 약 2시간 동안 약 330°C 에서 유지하였다. 안정화된 섬유를 그 후 여러 시간의 기간에 걸쳐 실온으로 냉각시켰다. 이러한 안정화 동안, 해 성분(PMMA)은 완전히 연소되었다.
- [0099] 약 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 가열 속도에서 실온으로부터 약 1200°C 로 가열시키고 약 5분 동안 약 1200°C 에서 유지함으로써, 안정화된 도 성분인 PAN 및 PAN/CNT 섬유를 후속하여 아르곤 중에서 탄화시켰다.
- [0100] 인장 시험을 다중-필라멘트 견본 상에서 실시하였다. 다중-필라멘트 견본을 제조하고, 약 6mm의 게이지 길이 및 초당 약 $0.1\%(\%/s)$ 의 크로스 헤드 속도(cross head speed)에서 RSA III 고체 분석기(레오메트릭 사이언티픽, 코포레이션(Rheometric Scientific, Co.))를 이용하여 시험하였다. 데이터를 기계 어플라이언스(machine appliance)에 대해서는 보정하지 않았다. 인장 파괴된 견본을 금으로 스퍼터 코팅시키고, 유효 단면적을 측정하기 위해 SEM(10kV 에서 작동된 LEO 1530)로 조사하였다. 정확한 단면적 측정을 추가로 보장하기 위해, SEM을 표준 샘플(301BE)(펜실베이니아 헤트필드에 소재한 이엠에스 코포레이션(EMS, Co.))을 이용하여 보정하였다. 섬유의 단면적을 이미지 분석 소프트웨어(UTHSCSA 이미지 툴 버전 3.0)(텍사스 샌안토니오에 소재한 유니버시티 오브 텍사스 헬스 사이언스 센터(University of Texas Health Science Center))를 이용하여 측정하였다.
- [0101] 광각 X선 회절(WAXD) 패턴을 리가쿠(Rigaku) R-축 IV++ 검출 시스템을 구비한 리가쿠 마이크로맥스-002 회절계(X선 파장, $\lambda = 0.15418\text{nm}$)를 이용하여 다중필라멘트 번들 상에서 얻었다. 회절 패턴을 에어리어맥스(AreaMax) V. 1.00 및 MDI 제이드(Jade) 6.1을 이용하여 분석하였다. 탄화된 흑연 구조의 배향(f_{002}) 및 결정 크기(L_{002} 및 L_{10})를 측정하였다. 탄화된 섬유의 라만 스펙트럼을 서로 평행한(vv 모드) 편광기 및 분석기를 구비한 785nm 여기 레이저를 이용하여 카이저 옵티컬 시스템(Kaiser Optical System) 제품인 홀로프로브 리서치(Holoprobe Research) 785 라만 현미경을 이용하여 후방산란되는 기하구조에서 수거하였다. 섬유를 라만 현미경에서 편광기 및 분석기에 나란하게 배치하였다.
- [0102] HR-TEM을 400kV 에서 작동된 JEOL 4000 EX 투과 전자 현미경을 이용하여 실시하였다. 탄소 섬유 샘플을, 먼저 옥 재질의 막자 사발을 이용하여 섬유를 분쇄시켜 HR-TEM 분석을 위해 준비하였다. 분쇄된 섬유를 에탄올에 넣고 약 15분 동안 초음파처리하여 섬유 단편을 얇은 조각으로 추가로 분쇄시켰다. 이 분산액의 소적을 TEM 격자(일렉트론 마이크로스코피 사이언씨즈(Electron Microscopy Sciences, 카탈로그 번호 200C-LC)) 상에 위치시키고 분석을 위해 건조시켰다.
- [0103] 탄화된 도(island) PAN 및 PAN/CNT(99/1) 섬유의 인장 특성이 하기 표 1에 기재되어 있다. 비교를 위해, 겔-방사된 PAN- 및 PAN/CNT-기재 섬유로부터 가공된 더 큰 직경의 탄소 섬유의 인장 특성이 또한 하기 표 1에 기재되어 있다. 도 8은 탄화된 PAN 및 PAN/CNT 섬 섬유에 대한 대표적인 응력-장력 곡선을 도시한다.
- [0104] 상이한 단면적을 갖는 PAN 및 PAN/CNT-기재 탄소 섬유의 인장 강도는, 도 9에 도시된 바와 같이, 단면적에서의 감소에 의해 동반된 강도에서의 증가를 나타낸다. 상기 데이터는 하기 2가지 사항을 확증한다: (a) 소정 단면적에서, 전구체 중에 약 1중량%의 CNT를 함유하는 PAN/CNT 기재의 탄소 섬유의 인장 강도는 상응하는 PAN 기재의 탄소 섬유보다 약 25 내지 약 60% 더 높을 수 있고 (b) 인장 강도는 단면적이 감소함에 따라 증가한다.

[0105] 표 1: 탄화된 섬 및 큰 직경 PAN 및 PAN/CNT(99/1) 섬유의 인장 특성

	탄화된 섬 섬유		탄화된 섬유 [†]		탄화된 섬유 [‡]	
	PAN	PAN/CNT (99/1)	PAN	PAN/CNT (99/1)	PAN	PAN/CNT (99/1)
선형 밀도 (tex)	8.3×10^{-1}	1.7×10^{-3}	6.4×10^{-2}	4.4×10^{-2}	0.27	0.22
단면적 (μm^2)	0.46	0.94	35.6	24.4	149.6	120.8
인장 (GPa)	3.2 ± 0.7	4.5 ± 0.9	2.0 ± 0.4	3.2 ± 0.4	2.0 ± 0.2	2.5 ± 0.2
강도 (N/tex)	1.78 ± 0.39	2.5 ± 0.5	1.1 ± 0.2	1.8 ± 0.2	1.1 ± 0.1	1.4 ± 0.1
인장 (GPa)	337 ± 38	463 ± 41	302 ± 32	450 ± 49	265 ± 23	342 ± 16
탄성계수 (N/tex)	187 ± 21	257 ± 23	168 ± 18	250 ± 27	147 ± 13	190 ± 9
파괴에 대한 장력 (%)	0.85 ± 0.13	0.96 ± 0.23	0.68 ± 0.04	0.72 ± 0.05	0.63 ± 0.08	0.75 ± 0.04

[†] 전구체 섬유 직경은 약 $12 \mu\text{m}$ 이었다.

[‡] 전구체 섬유 직경은 약 $20 \mu\text{m}$ 이었다.

[0106]

[0107]

PAN-기재의 탄소 섬유의 인장 탄성계수는 탄화 온도에 따라 일정하게 증가한 반면, 인장 강도는 약 1500°C 에서 최대 값에 도달한다. 소-직경의 탄화된 겔-방사된 PAN 섬유의 탄성계수는 동일한 온도에서 탄화된 시판되는 섬유에서보다 더 높다. 상응하는 PAN/CNT-기재 탄소 섬유에 대해서 탄성계수는 실질적으로 더 높다. 이러한 경향은 상기 표 1에서 확인될 수 있다. 이는 겔 방사되는 CNT 및 섬유의 작은 단면적으로부터 비롯되는 기여를 나타낸다.

[0108]

피치 기재(pitch-based) 탄소 섬유 또는 완전한 CNT 탄소 섬유에 대한 PAN-기재의 탄소 섬유에 대한 하나의 이 점은 압축 강도에 있다. PAN-기재의 탄소 섬유는 장력 뿐 아니라 압축력에서도 강하므로, 이들은 압축 강도가 또한 요구되는 그러한 구조적 복합체에 사용된 유일한 탄소 섬유이다. 코지(Kozey) 등의 문헌("Compressive Behavior of Materials 2. High-Performance Fibers", 1995, *Journal of Materials Research*, 10, 1044)에 기재된 반동 시험(recoil test)은 탄성 섬유의 압축 강도의 간접적인 측정 수단을 제공할 수 있다. 탄성 섬유가 장력이 부족한 경우, 이 섬유의 인장 강도가 이의 압축 강도보다 큰 경우 압축력 또한 불량할 것이다. 인장 응력 파는 섬유를 통해 클램프로 증폭되어 압축 응력 파로서 반동된다. 섬유에서 에너지 손실이 없으면, 압축 응력 파의 세기는 인장 응력의 세기와 동일하다. 겔-방사된 PAN/CNT 섬유로부터 가공된 작은 직경 탄소 섬유의 약 50%는 이들의 장력이 불량한 경우 압축력은 불량하지 않았다. 이러한 관찰사항은, 작은 직경의 겔 방사된 PAN/CNT로부터 제조된 탄소 섬유가 이들의 인장 강도에 필적하거나 이보다 더 높은 압축 강도를 가짐을 제안한다.

[0109]

CNT 함유 탄소 섬유는 탄화된 대조군 PAN 섬유와 비교하여 섬유 축(L_{10})을 따라 한계적으로 더 작은(marginally smaller) d-스페이싱 및 더 큰 결정 크기를 갖는다. 이것이 하기 표 2에 있는 데이터로 입증된다. PAN/CNT-기재 탄소 섬유의 균열 표면은 약 20nm 내지 약 50nm 직경의 소섬유(fibril)를 나타내며, 이는 도 10b에 확인할 수 있다. 이러한 소섬유는 CNT 주위로 흑연화된 APN을 나타낸다. 도 10a에서 확인할 수 있듯이 작은 직경 겔 방사된 PAN의 균열 특징은 PAN 기재의 탄소 섬유에 대해 전형적인 것이다.

[0110]

표 2: 탄화된 섬 섬유의 구조적 파라미터

	탄화된 섬 PAN	탄화된 섬 PAN/CNT (99/1)
d -스페이싱 ₍₀₀₂₎ (nm)	0.357	0.356
$L_{(002)}^a$ (nm)	1.3	1.3
$L_{(10)}^b$ (nm)	1.8	2.1

^a 적도부근 스캔으로부터의 결정 크기

^b 자오선부근 스캔으로부터의 결정 크기

[0111]

[0112]

도 11은 탄화된 PAN 및 PAN/CNT 섬유의 HR-TEM 이미지를 포함한다. 도 11a에 도시된 탄화된 PAN 섬유가 덜 정렬된 탄소 구조를 나타내는 반면, 도 11b 내지 11d에 도시된 탄화된 PAN/CNT에서의 소섬유 구조는 고도로 정렬된 흑연 구조를 나타낸다. PAN/CNT 기재 탄소 섬유의 구조는 그러나 단지 탄화된 PAN에 첨가된 CNT는 아니다.

오히려, CNT의 존재는 PAN의 탄화에 영향을 미친다. CNT의 인접한 근방에 있는 PAN은 나노튜브로부터 더 멀리
에 있는 PAN과는 다르게 안정화되고 탄화된다. 약 1200℃에서 탄화되는 경우, 겔 방사된 PAN은 흑연구조를 전
개시키지 않는다. 그러나, 이 온도에서 그리고 동일한 응력에서 탄화되는 경우에, 약 1중량%의 CNT를 함유하는
겔 방사된 PAN/CNT는 도 12에서 확인할 수 있듯이 라만 스펙트럼에서 뚜렷한 흑연 피크를 나타내었다. 이러한
흑연 피크는 CNT의 존재로부터 비롯된 것이 아니며, CNT의 존재 하 PAN의 흑연 구조로의 전환의 결과이다. 이
러한 흑연 소섬유 구조는 인장 강도 및 탄성계수에서의 향상에 기여한다.

[0113] 이 실시예에서, 매우 정교한 연속적인 PAN/CNT 전구체 섬유는 2성분 및 겔 방사에 의해 성공적으로 가공되었다.
후속하는 안정화 및 탄화에 의해 약 1 μ m의 유효 직경을 지니며 약 4.5GPa(약 2.5N/tex)의 평균 인장 강도 및 약
463GPa(약 257N/tex)의 평균 인장 탄성계수를 갖는 탄소 섬유가 생성되었다.

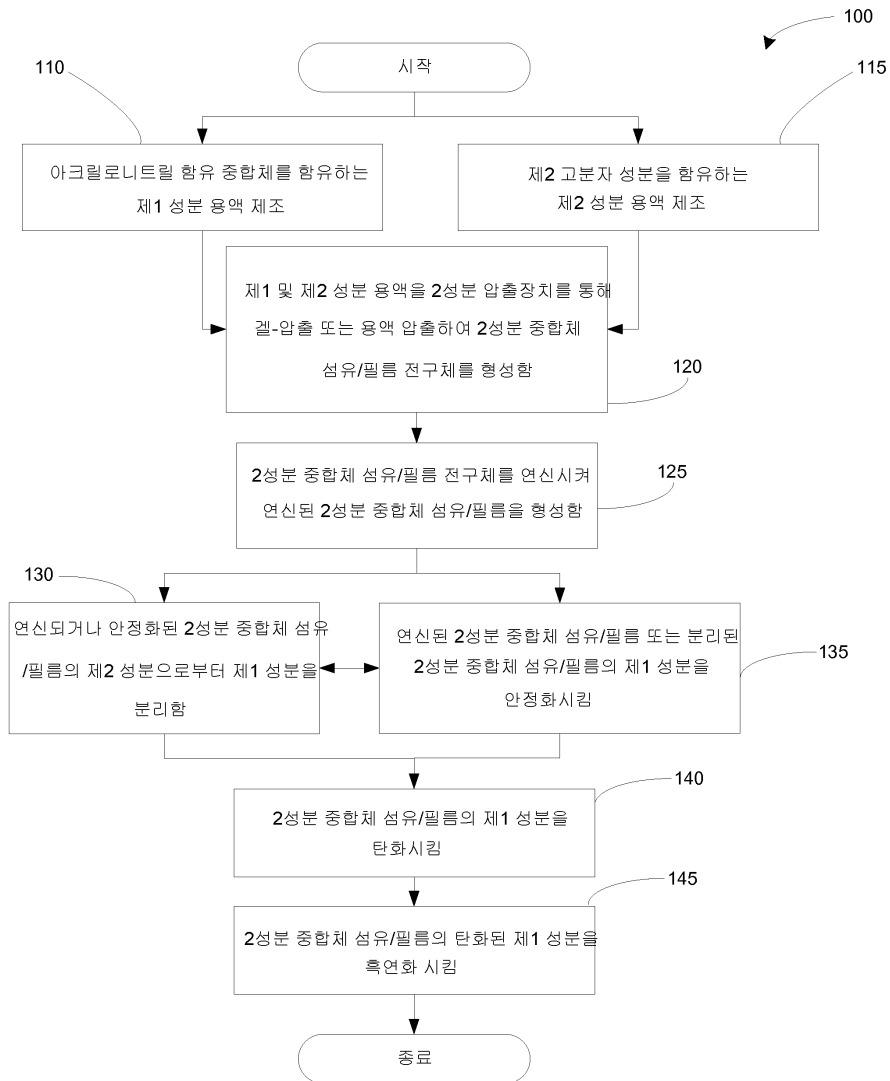
[0114] 본 발명의 구체예는 본원에 개시된 특정 제형, 공정 단계 및 물질에 제한되지는 않으며, 그러한 제형, 공정 단
계 및 물질은 다소 변경될 수 있다. 더욱이, 본원에서 사용된 용어는 단지 예시적인 구체예를 설명하기 위해
사용된 것이며, 본 발명의 다양한 구체예의 범위는 단지 첨부되는 특허청구범위 및 이의 등가물에 의해서만 제
한될 것이기 때문에 용어는 제한되는 것으로 의도되지 않는다. 예를 들어, 온도, 응력 및 시간 파라미터는 사
용된 특정 물질에 따라 다르나 달라질 수 있다.

[0115] 따라서, 본 발명의 개시 내용에 대한 구체예는 예시적인 구체예를 구체적으로 참조하여 상세하게 설명되었지만,
당업자는 첨부된 특허청구범위에서 정의된 개시 내용의 범주 내에서 변형 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해할
것이다. 따라서, 본 발명의 다양한 구체예의 범위는 상기 논의된 구체예로 제한되지 않아야 하며, 단지 하기되
는 특허청구범위 및 모든 등가물에 의해서만 규정되어야 한다.

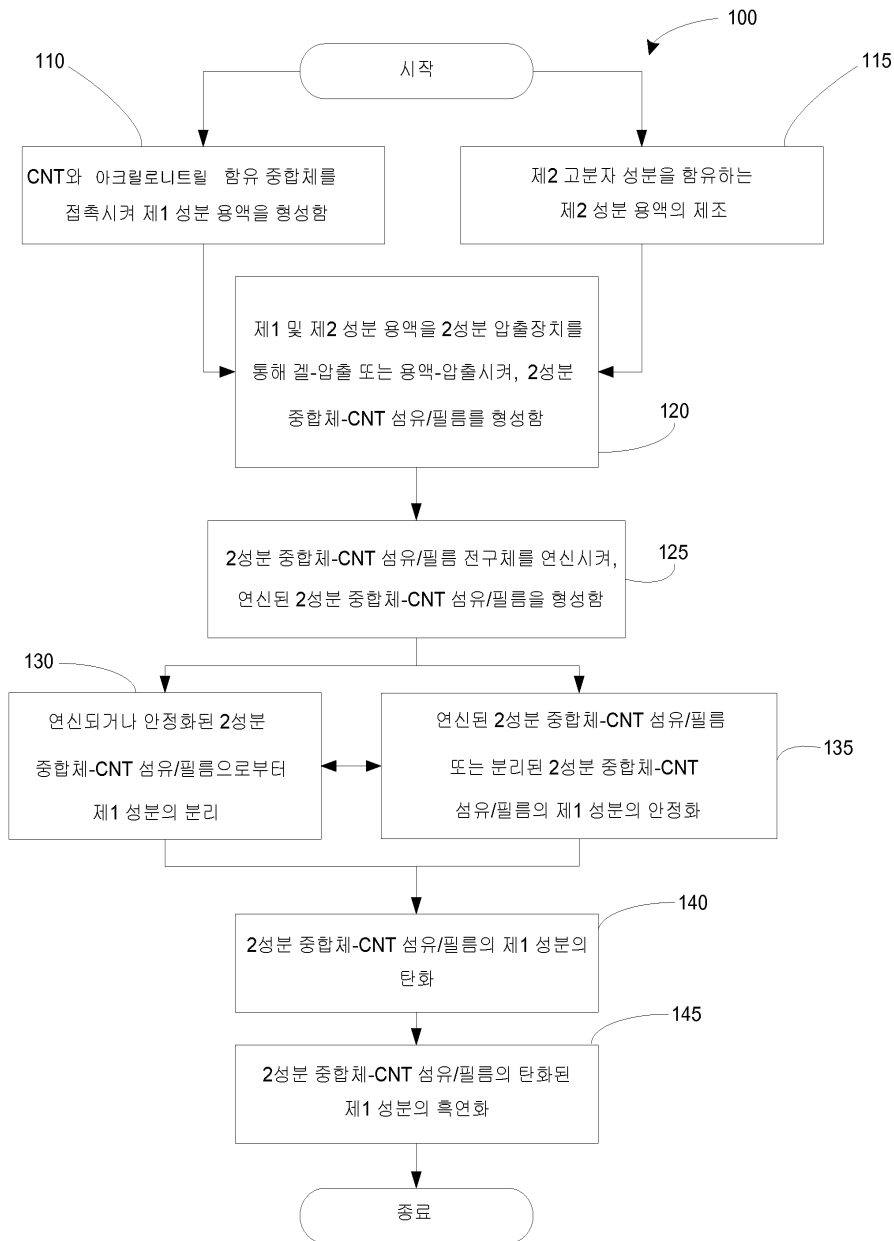
[0116] 본원에 인용된 모든 특허 및 기타 참고문헌들은, 본원에 충분히 기재되어 있는 것처럼 참고로 포함된 것이다.

도면

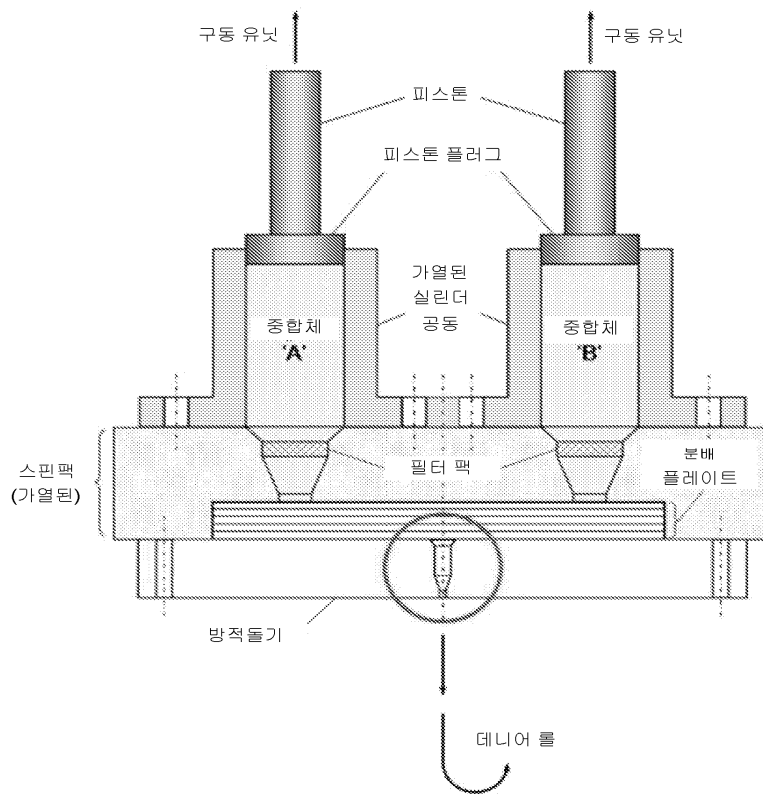
도면1a



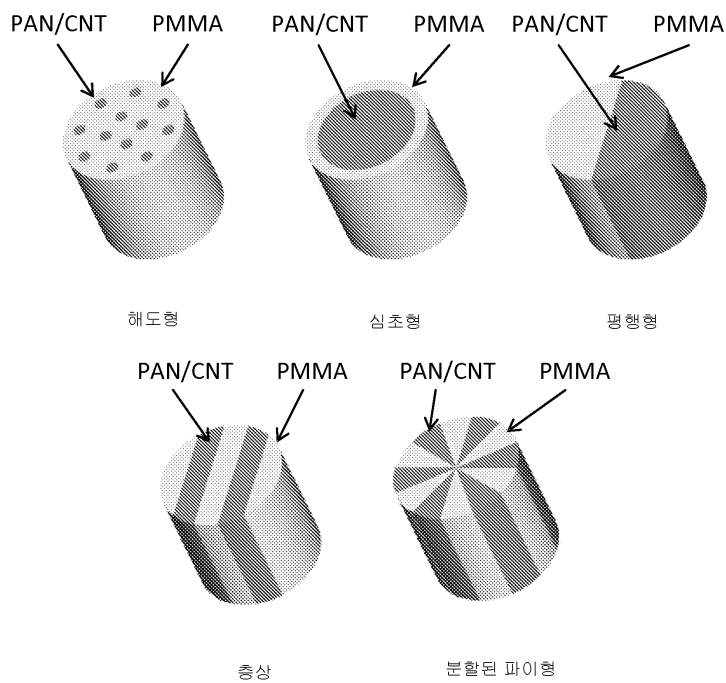
도면1b



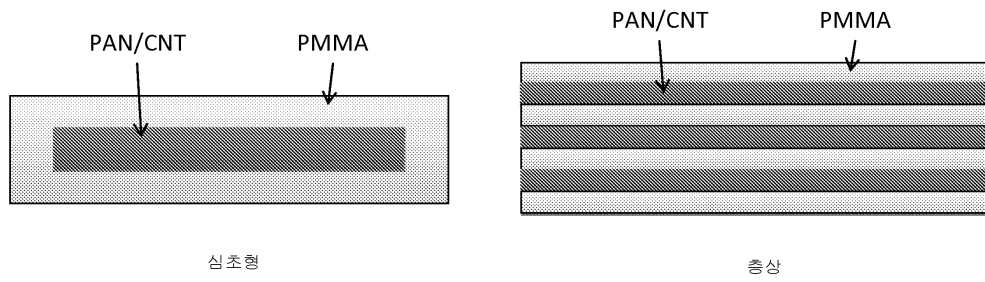
도면2



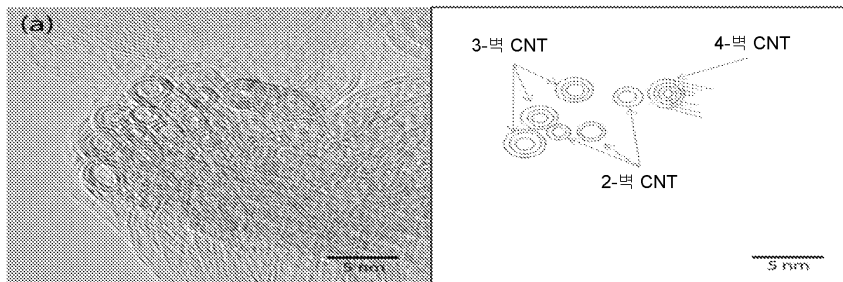
도면3



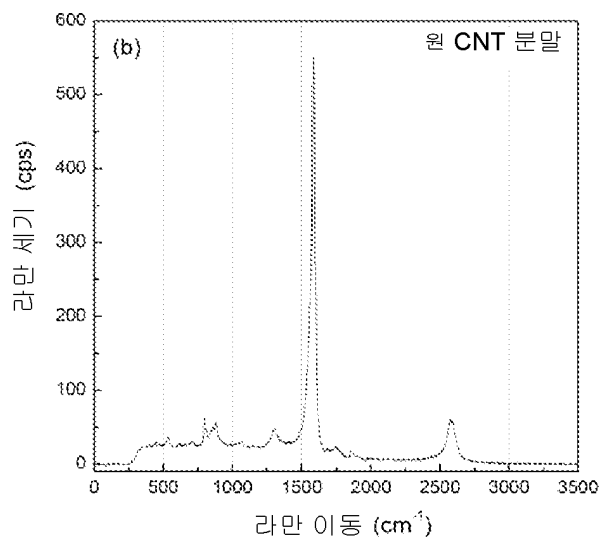
도면4



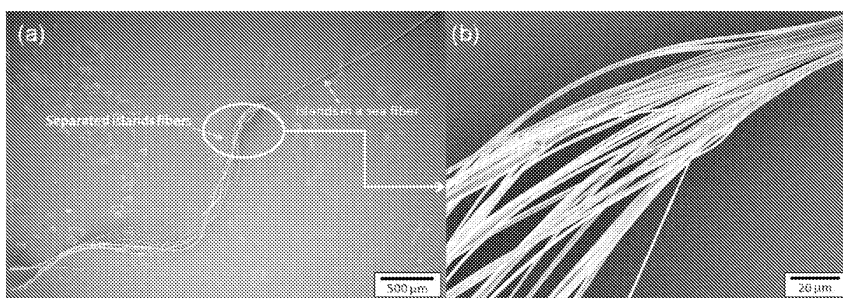
도면5a



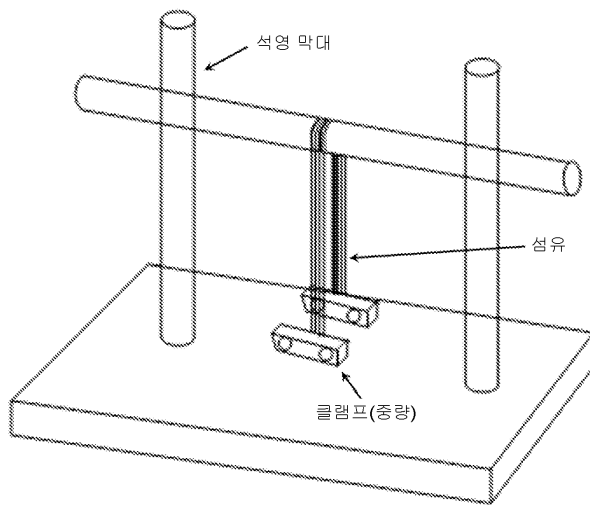
도면5b



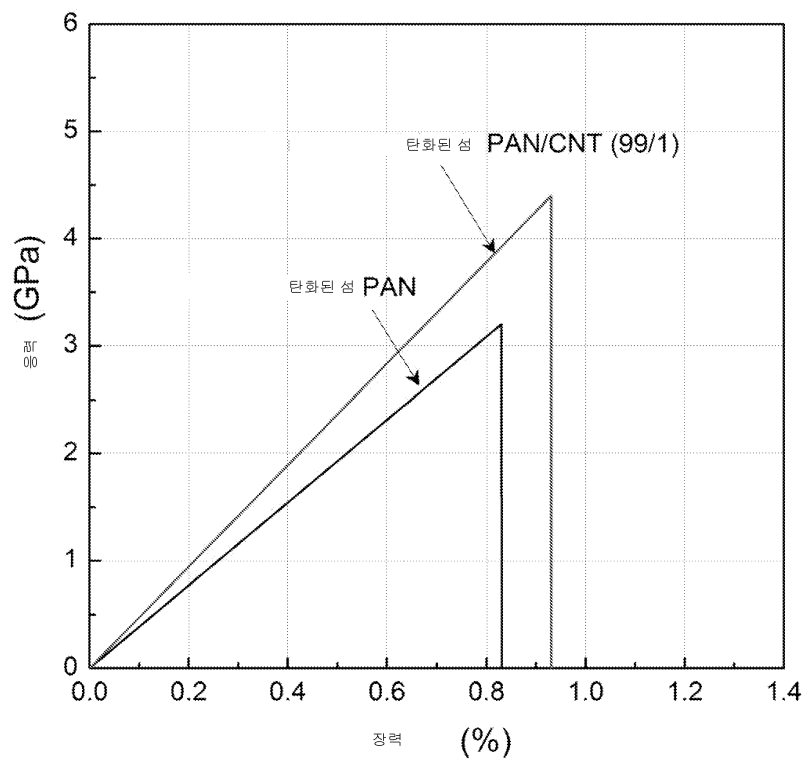
도면6



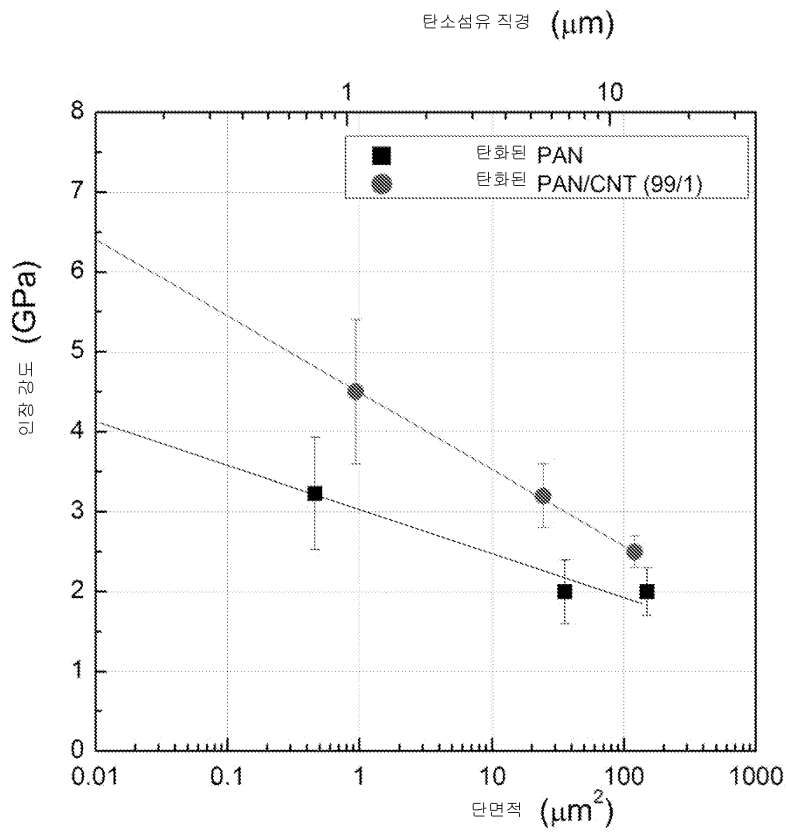
도면7



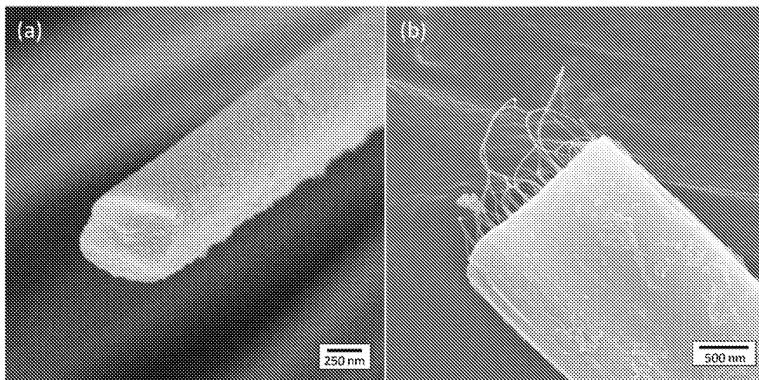
도면8



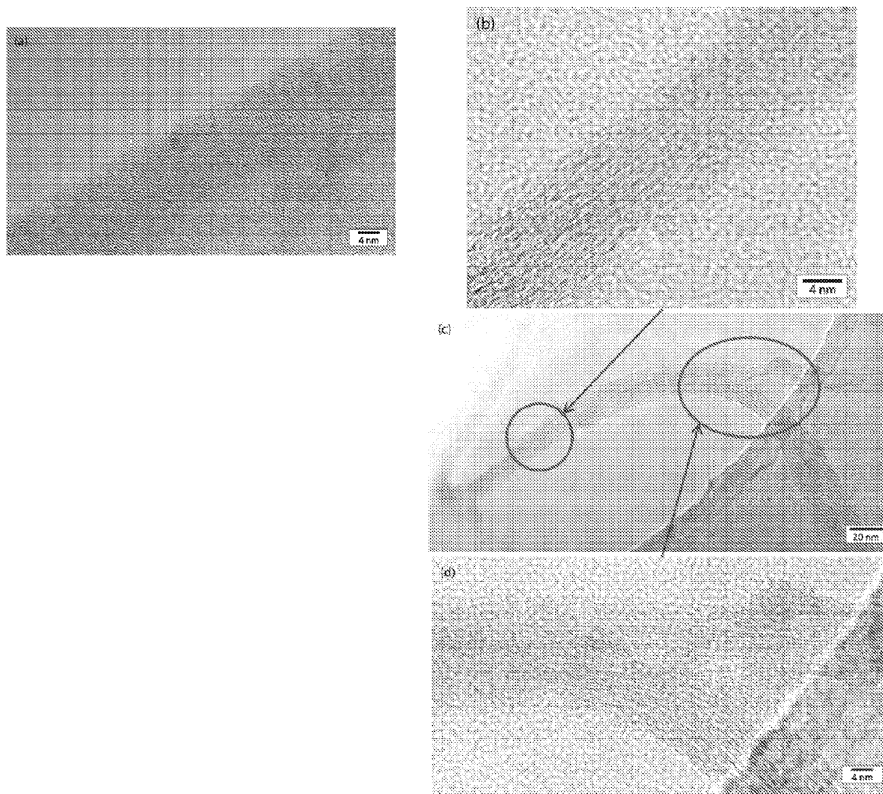
도면9



도면10



도면11



도면12

