

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0040424 (43) 공개일자 2011년04월20일
(51) Int. Cl. <i>D01F 9/12</i> (2006.01) <i>D01F 9/127</i> (2006.01) <i>D01F 9/24</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-0097684 (22) 출원일자 2009년10월14일 심사청구일자 2009년10월14일	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천 남구 용현동 253 인하대학교 (72) 발명자 박수진 대전광역시 유성구 도룡동 431-6 현대아파트 103-403 정기호 서울특별시 동작구 상도동 산 657-3 (74) 대리인 유완식, 이은철	

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 전기방사에 의한 폴리스티렌계 전구체 섬유의 제조방법 및 이를 이용한 탄소섬유의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전기방사에 의한 폴리스티렌계 전구체 섬유의 제조 및 이를 이용한 탄소섬유의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 스티렌에 가교제를 혼합하여 합성한 폴리스티렌을 전구체로 사용하고, 상기 전구체와 용매를 혼합하여 제조한 방사용액을 고전압으로 전기방사(electrospinning)한 다음 산화 안정화와 탄소화 과정을 거쳐 탄소섬유를 제조하는 전기방사법에 의한 폴리스티렌계 탄소섬유 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따라 제조된 폴리스티렌계 탄소섬유는 종래 상용화된 탄소섬유가 가진 물성과 유사한 특성을 가지면서 경제성과 프로세스성까지 보완되었기 때문에, 본 발명에 따른 제조방법은 저비용으로 우수한 품질을 갖는 탄소섬유를 제조하는데 유용하게 사용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 폴리스티렌의 전기방사용액을 제조하고;
- (2) 상기 방사용액을 고전압 직류발생장치를 이용하여 전기방사를 실시하고;
- (3) 상기 전기방사된 섬유를 열처리하여 산화 안정화하고; 및
- (4) 상기 산화 안정화된 섬유를 소성하여 탄소화 하는; 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기방사법에 의한 폴리스티렌계 탄소섬유 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 전기방사용액은 폴리스틸렌을 테트라하이드로퓨란(THF)과 N,N-디메틸포름아미드(DMF)의 혼합용액에 용해하여 제조하는 것을 특징으로 하는 전기방사법에 의한 폴리스티렌계 탄소섬유 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 폴리스틸렌은 전기방사용액 100 중량부에 대하여 13 내지 30중량부의 범위로 포함되는 것을 특징으로 하는 전기방사법에 의한 폴리스티렌계 탄소섬유 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

전기방사시 인가전압은 8 내지 30 kV인 것을 특징으로 하는 전기방사법에 의한 폴리스티렌계 탄소섬유 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

전기방사시 전극간의 거리는 5 내지 30cm인 것을 특징으로 하는 전기방사법에 의한 폴리스티렌계 탄소섬유 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 산화 안정화는 공기 분위기 하에서 승온 속도 0.5℃/분으로 100℃에 도달하면 온도를 유지하면서 10 내지 120분간 열처리하여 산화 안정화 하는 것을 특징으로 하는 전기방사법에 의한 폴리스티렌계 탄소섬유 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 탄소화는 아르곤(Ar) 기체 분위기 하에서 0.2℃/분의 승온 속도로 250℃까지 소성하여 탄소화 하는 것을 특징으로 하는 전기방사법에 의한 폴리스티렌계 탄소섬유 제조방법.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중에서 선택되는 어느 하나의 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리스티렌계 탄소섬유.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기방사에 의한 폴리스티렌계 전구체 섬유의 제조 및 이를 이용한 탄소섬유의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 스티렌에 가교제를 혼합하여 합성한 폴리스티렌을 전구체로 사용하고, 상기 전구체와 용매를 혼합하여 제조한 방사용액을 고전압으로 전기방사(electrospinning)한 다음 산화 안정화와 탄소화 과정을 거쳐 탄소섬유를 제조하는 전기방사법에 의한 폴리스티렌계 탄소섬유 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소섬유는 그 우수한 역학적 특성 및 전기적 특성에 의해 항공우주 용도를 비롯하여 스포츠, 레저용 등의 고성능 복합재료의 보강 섬유 소재로서 상업적으로 생산, 판매되고 있다. 근년에는 종래의 용도 분야에 더하여, 자동차 부재, 압축 천연가스(CNG)용 탱크, 건조물의 내진 보강 부재 및 선박 부재 등 소위 일반 산업에 까지 용도가 확대됨에 따라 탄소섬유의 수요가 증가하고 있다.

[0003] 또한, 시장에서는 이러한 복합 재료의 고성능화를 위하여 고품질이면서 염가인 탄소섬유가 요구되고 있다.

[0004] 탄소섬유의 전구체로서 사용하는 섬유는 최종 산물인 탄소섬유를 제조하기 위한 중감 제품이다. 따라서, 품질, 성능이 우수한 탄소섬유 전구체를 제공하는 것이 요구됨과 동시에 전구체 섬유 방사시의 안정성과 탄소섬유 제조공정에서 생산성이 높아 저비용으로 제공될 수 있는 것 역시 매우 중요하다.

[0005] 이러한 관점에서 탄소섬유의 전구체 섬유에 대하여 수많은 제안이 이루어져 왔다. 특히, 저비용으로 우수한 품질 및 성능을 가지는 탄소섬유의 생산을 위해서 전구체 섬유가 소성 열처리에 의해 탄소구조로 전환될 때 이들이 섬유의 융착 및 생성 탄소섬유의 성능 저하를 야기할 수 있는 열분해물을 거의 생산하지 않고, 짧은 시간 동안의 소성으로 상기와 같은 전환이 가능해지도록 할 수 있는 열반응 특성을 가질 것이 요망된다.

[0006] 종래 탄소섬유 제조용으로서 사용된 아크릴계, 레이온계, 피치계 또는 폴리비닐알코올계 섬유의 경우, 일반적인 물성은 만족시키나 경제성의 관점에서 볼 때, 수요성 대비 높은 가격으로 인해 재료로서 사용시 생산원가를 향상시켜 시장성이 떨어지고, 응용분야에 있어서도 한계가 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 이에 본 발명자들은 종래 탄소섬유가 가진 물성에 경제성과 프로세스성을 보완하여 저비용으로 우수한 품질의 탄소섬유를 제조하고자 예의 노력한 결과, 폴리스티렌을 전구체로 하는 전기방사용액을 제조하여 전기방사 후 산화 안정화와 탄소화 과정을 거쳐 탄소섬유를 제조하고, 본 발명을 완성하였다.

[0008] 결국, 본 발명의 주된 목적은 전기방사법에 의한 폴리스티렌계 탄소섬유의 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 폴리스티렌계 탄소섬유를 제공하는데 있다.

과제 해결수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 폴리스티렌을 전구체로 사용하여 전기방사법에 의해 탄소섬유를 제조하는 방법을 제공한다.

[0010] 본 발명은 또한 상기 방법에 따라 제조된 폴리스티렌계 탄소섬유를 제공한다.

효 과

[0011] 본 발명은 폴리스티렌을 전구체로 사용하여 전기방사법에 의해 탄소섬유를 제조하는 방법 및 상기 방법으로 제조된 폴리스티렌계 탄소섬유를 제공하는 효과가 있다.

[0012] 본 발명에 따라 제조된 폴리스티렌계 탄소섬유는 종래 상용화된 탄소섬유가 가진 물성과 유사한 특성을 가지면서 경제성과 프로세스성까지 보완되었기 때문에, 본 발명에 따른 제조방법은 저비용으로 우수한 품질을 갖는 탄소섬유를 제조하는데 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0014] 본 발명은 폴리스티렌을 전구체로 사용하여 전기방사법으로 탄소섬유를 제조하는 방법을 제공한다.

[0015] 구체적으로, 본 발명은 (1) 폴리스티렌의 전기방사용액을 제조하고; (2) 상기 방사용액을 고전압 직류발생장치를 이용하여 전기방사를 실시하고; (3) 상기 전기방사된 섬유를 열처리하여 산화 안정화하고; 및 (4) 상기 산화 안정화된 섬유를 소성하여 탄소화 하는; 과정을 포함하는 전기방사법에 의한 폴리스티렌계 탄소섬유 제조방법을 제공한다.

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 전기방사용액은 테트라하이드로퓨란(THF)과 N,N-디메틸포름아미드(DMF)의 혼합용액을 용매로 하여 폴리스티렌을 방사 가능한 농도로 조절하여 제조하는 것이 바람직하며, 전기방사용액 100중량부에 대하여 13 내지 30중량부의 범위로 폴리스티렌을 포함하는 것은 더욱 바람직하다.

[0017] 또한, 전기방사의 중요한 요인인 대기조건 중 온도와 습도는 전기장 내의 전하에 많은 영향을 주므로 전기방사시의 대기 온도와 습도는 각각 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 와 $50\pm 2\%$ 로 고정하는 것이 바람직하고, 인가전압은 8 내지 30 kV인 것이 바람직하며, 전극간의 거리는 5 내지 30cm인 것이 좋다. 낮은 인가전압은 용매를 충분히 휘발시키지 못하여 섬유를 제조하지 못하며, 전극간의 거리가 짧은 경우에도 동일한 이유로 바람직하지 않다.

[0018] 또한, 상기 전기방사된 섬유는 상온에서 24시간 이상 건조시킨 후 산화 안정화 및 탄소화 과정을 거치는 것이 좋다. 상기 산화 안정화는 공기 분위기 하에서 승온 속도 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 100°C 에 도달하면 온도를 유지하면서 10 내지 120분간 열처리하여 산화 안정화 하는 것이 바람직하고, 상기 탄소화는 아르곤(Ar) 기체 분위기 하에서 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 승온 속도로 250°C 까지 소성하여 탄소화 하는 것이 바람직하다. 그러나, 상기 탄소화가 이루어지는 퍼니스 반응기 안의 분위기는 N_2 , He, Ar 등의 비활성가스부터 O_2 , CO_x , SO_x , NO_x 등의 활성가스 등 모두 사용이 가능하다.

[0019] 본 발명은 또한 상기 방법에 따라 제조된 폴리스티렌계 탄소섬유를 제공한다.

[0020] 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 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

측정예 1. 폴리스티렌계 탄소섬유의 표면 및 직경 관찰

[0022] 본 발명에 따라 제조된 폴리스티렌 방사 섬유의 표면 형태 및 특성을 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM; S-4200, Hitachi, Japan)을 통해 관찰하였으며, 섬유 직경크기는 SEM으로 측정된 사진에서 섬유를 50개 이상 무작위로 선정하여 관찰하였다.

측정예 2. 열안정성 측정

- [0024] 본 발명에 따라 제조된 폴리스티렌 방사 섬유의 열적 특성을 확인하기 위하여, 열분석기(Thermo gravimetric analysis, TGA; STA 409 PC, Netzsch, Germany)를 이용하여, 30℃에서 700℃까지의 범위를 지정하고 질소 분위기 하에서 5℃/분의 승온 속도로 열안정성을 측정하였다.
- [0025] **실시예 1.**
- [0026] 전기방사 용액 100중량부 대비 폴리스티렌 13중량부인 방사용액을 제조한 후 용액을 균일한 상태에서 사용하기 위해 전열기(Hot plate)와 교반용 자석을 이용하여 40℃에서 3시간 가열하여 용해시켰다. 이때, 용매는 테트라하이드로퓨란(THF)과 N,N-디메틸포름아미드(DMF)의 혼합용액을 사용하였다.
- [0027] 상기와 같이 제조된 방사용액은 고전압 직류발생장치(SHV-200 Series 200W, ConverTech Co., Ltd., Korea)를 이용하여 10 kV의 전압을 공급, 전기방사하여 섬유를 제조하되, 전극간 거리(TCD)는 5 cm로 하고, 온도와 습도는 각각 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 와 $50 \pm 2\%$ 로 고정하였다.
- [0028] 또한, 방사된 섬유는 상온에서 24시간 이상 건조시킨 후 산화 안정화 및 탄소화 과정을 거쳐 탄소섬유를 제조하였다.
- [0029]
- [0030] **실시예 2.**
- [0031] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되, 전기방사시 전압을 15 kV로, 전극간 거리는 10 cm로 하였다.
- [0032] **실시예 3.**
- [0033] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되, 전기방사시 전압을 20 kV로, 전극간 거리는 20 cm로 하였다.
- [0034] **실시예 4.**
- [0035] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 방사용액 100중량부에 대해 폴리스티렌을 18중량부 포함한 방사용액을 사용하여 전기방사시 전압을 10 kV로, 전극간 거리는 5 cm로 하였다.
- [0036]
- [0037] **실시예 5.**
- [0038] 상기 실시예 4와 동일한 과정을 실시하되, 전기방사시 전압을 15 kV로, 전극간 거리는 10 cm로 하였다.
- [0039] **실시예 6.**
- [0040] 상기 실시예 4와 동일한 과정을 실시하되, 전기방사시 전압을 20 kV로, 전극간 거리는 20 cm로 하였다.
- [0041] **실시예 7.**
- [0042] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 방사용액 100중량부에 대해 폴리스티렌을 25중량부 포함한 방사용액을 사용하여 전기방사시 전압을 10 kV로, 전극간 거리는 5 cm로 하였다.
- [0043] **실시예 8.**
- [0044] 상기 실시예 7과 동일한 과정을 실시하되, 전기방사시 전압을 15 kV로, 전극간 거리는 10 cm로 하였다.
- [0045] **실시예 9.**

[0046] 상기 실시예 7과 동일한 과정을 실시하되, 전기방사시 전압을 20 kV로, 전극간 거리는 20 cm로 하였다.

[0047] 실시예 10.

[0048] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 방사용액 100중량부에 대해 폴리스티렌을 30중량부 포함한 방사용액을 사용하여 전기방사시 전압을 10 kV로, 전극간 거리는 5 cm로 하였다.

[0049] 실시예 11.

[0050] 상기 실시예 10과 동일한 과정을 실시하되, 전기방사시 전압을 15 kV로, 전극간 거리는 10 cm로 하였다.

[0051] 실시예 12.

[0052] 상기 실시예 10과 동일한 과정을 실시하되, 전기방사시 전압을 20 kV로, 전극간 거리는 20 cm로 하였다.

[0053] 비교예 1.

[0054] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 방사용액 100중량부에 대해 폴리스티렌을 5중량부 포함한 방사용액을 사용하여 전기방사시 전압을 35 kV로, 전극간 거리는 3 cm로 하였다.

[0055] 비교예 2.

[0056] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 방사용액 100중량부에 대해 폴리스티렌을 35중량부 포함한 방사용액을 사용하여 전기방사시 전압을 5 kV로, 전극간 거리는 40 cm로 하였다.

[0057] 하기의 표 1은 전기방사법에 의해 제조된 폴리스티렌계 탄소섬유의 방사용액 내 폴리스티렌의 함량, 인가전압, 전극간 거리에 따른 평균 직경을 나타낸 결과이다.

표 1

[0058] 본 발명에 따른 폴리스티렌계 탄소섬유 평균 직경

	폴리스티렌 함량 (%)	인가전압 (kV)	전극간 거리 (cm)	평균 직경 (μ m)
실시예 1	13	10	5	1.094
실시예 2		15	10	0.898
실시예 3		20	20	0.818
실시예 4	18	10	5	1.198
실시예 5		15	10	1.137
실시예 6		20	20	1.013
실시예 7	25	10	5	1.436
실시예 8		15	10	1.305
실시예 9		20	20	1.206
실시예 10	30	10	5	1.736
실시예 11		15	10	1.603
실시예 12		20	20	1.508
비교예 1	5	35	3	-
비교예 2	35	5	40	-

[0059] 상기에서, 비교예 1은 섬유 제조가 불가능하고, 비드의 형태로 존재하였으며, 비교예 2 역시 섬유 제조가 불가

능하고, 전기방사기기의 집속 롤러에 용액이 다다르지 못했다.

[0060] 이상, 본 발명의 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.