



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0034728
(43) 공개일자 2011년04월06일

(51) Int. Cl.

C23C 14/00 (2006.01) C23C 14/02 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0092125

(22) 출원일자 2009년09월29일

심사청구일자 2009년09월29일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

박수진

대전광역시 유성구 도룡동 431-6 현대아파트
103-403

장용환

서울특별시 영등포구 당산동4가 유원아파트 4-903

김병주

대전광역시 중구 사정동 우남스타원 아파트 103동
1002호

(74) 대리인

유완식, 이은철

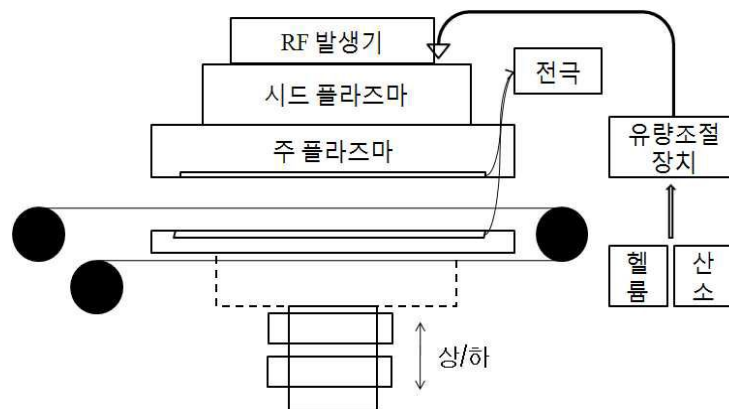
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 연속식 상압플라즈마 장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리방법

(57) 요약

본 발명은 연속식 상압플라즈마 장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 연속식 상압플라즈마장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리방법은 플라즈마가 탄소섬유에 주는 영향력이 좋은 최적의 조건을 사용함으로써 높은 계면결합력을 갖는 탄소섬유를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

연속식 상압플라즈마장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 탄소섬유는 카본 블랙, 카본 섬유 또는 폴러렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 연속식 상압플라즈마장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

플라즈마 처리시의 상압플라즈마 세기(전력량)는 10 내지 600 W인 것을 특징으로 하는 연속식 상압플라즈마장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

플라즈마 처리시의 상압플라즈마 처리 시간은 1 내지 600초인 것을 특징으로 하는 연속식 상압플라즈마장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

플라즈마 처리시 분위기는 헬륨가스 80 내지 99.99% 및 산소가스 0.01 내지 20%의 비율로 혼합된 것을 특징으로 하는 연속식 상압플라즈마장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

플라즈마 처리시 전극과 탄소섬유와의 거리는 1 내지 50 mm인 것을 특징으로 하는 연속식 상압플라즈마장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

플라즈마 처리시의 주파수는 13.56 MHz인 것을 특징으로 하는 연속식 상압플라즈마장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 연속식 상압플라즈마 장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 탄소섬유의 표면처리방법에 있어서, 상압플라즈마 장치를 사용하여 표면처리를 하되, 플라즈마 처리시의 전력량, 처리시간, 가스혼합비율, 전극과 탄소섬유와의 거리 등을 최적화 하여 계면결합력이 우수한 탄소섬유를 제조할 수 있는 탄소섬유의 표면처리방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 우주항공산업, 핵, 일반기술 및 고기술 분야와 베어링, 기어, 그리고 자동차 동체 등과 같은 운송 분야에서 고분자 복합재료가 많이 이용되고 있다.

[0003] 고분자 복합재료란, 고분자, 금속, 세라믹 및 탄소재료 등에서 얻은 하나 또는 그 이상의 강화제와 연속상인 고분자 수지 결합재 또는 기지로 구성된 시스템을 의미한다.

[0004] 이와 같은 시스템에서 강화제는 흔히 섬유상과 충전상으로 나눌 수 있으며, 현재 선진 고분자 복합재료에서는 탄소섬유가 주종을 이루고 있다.

[0005] 탄소섬유는 내열성, 화학적 안정성, 전기전도성, 유연성 등 다양하게 우수한 특징을 가지고 있어 여러 산업분야에서 폭넓은 응용이 가능하고, 특히 우수한 계면 결합력을 가지는 탄소섬유는 고분자 복합재료에 주재료로 사용될 만한 물질로 연구되고 있다.

[0006] 탄소섬유의 계면결합력을 향상시키기 위한 탄소섬유의 표면처리방법은 기상산화, 액상산화, 전기화학적 산화 등이 있다. 액체를 이용한 산화법과 전기 화학적 처리방법은 화학약품에 의한 처리 후 발생하는 폐수와 장시간의 전기화학적 처리 및 관리비용이 필요하다는 단점이 있기 때문에 공정이 간단하고, 부산물이 거의 없으며, 섬유 자체 물성의 손상이 가장 적은 기상산화(플라즈마)법이 최근 주로 사용된다.

[0007] 그러나, 온도, 압력 등에 의한 플라즈마 발생의 불안정한 조건들로 인해 연속식 플라즈마 장치를 구성하는데는 어려움이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 이에 본 발명자들은 탄소섬유의 계면결합력을 향상시킬 수 있는 상압플라즈마 장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리 방법을 최적화 하고자 예의 검토한 결과, 전력의 세기(전력량), 가스 비율, 처리시간, 전극과 탄소섬유 시편간의 거리가 최적의 조건으로 고정된 연속식 상압플라즈마 장치로부터 발생되는 상압플라즈마를 이용하여 탄소섬유 표면을 처리함에 따라 탄소섬유의 접착력이 개선되는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[0009] 결국, 본 발명의 주된 목적은 연속식 상압플라즈마장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 연속식 상압플라즈마장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리방법을 제공한다.

[0011] 본 발명은 또한 상기 방법에 따라 표면처리된 탄소섬유를 제공한다.

효과

[0012] 본 발명은 연속식 상압플라즈마장치를 이용하여 탄소섬유의 표면을 처리하는 방법을 제공하는 효과가 있다.

[0013] 본 발명에 따른 연속식 상압플라즈마장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리방법은 플라즈마가 탄소섬유에 주는 영향력이 좋은 최적의 조건을 사용함으로써 높은 계면결합력을 갖는 탄소섬유를 제조할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명에 따른 방법은 진공이 필요 없는 상온, 상압에서 실시하므로 공정의 안정성이 부여될 뿐만 아니라, 상압플라즈마 처리를 연속적으로 수행함으로써 공정 시간을 단축하고 제조원가를 낮출 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0016] 본 발명은 연속식 상압플라즈마장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리방법을 제공한다.
- [0017] 구체적으로, 본 발명은 플라즈마 발생에 영향을 주는 인자들을 포함하여 화학적 반응을 이용한 플라즈마 발생에 탄소섬유를 노출시키는 것을 포함하는 연속식 상압플라즈마장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리방법을 제공한다.
- [0018] 본 발명에 있어서, 상기 탄소섬유는 카본 블랙, 카본 섬유 또는 풀러렌을 포함할 수 있다.
- [0019] 또한, 플라즈마 처리시의 상압플라즈마 세기(전력량)는 10 내지 600 W인 것이 바람직하다. 상압플라즈마의 세기가 10 W 미만에서는 플라즈마의 발생량이 너무 적어 섬유 표면에 영향을 주는데 적합하지 못하고, 600 W를 초과하는 경우에는 섬유 표면에 손상을 주며 섬유가 끊어지고 타버릴 우려가 있어 바람직하지 못하다.
- [0020] 또한, 플라즈마 처리시의 상압플라즈마 처리 시간은 1 내지 600초인 것이 바람직하다. 1초 미만에서는 화학적 반응이 일어나기 어려우며, 600초를 초과하면 섬유 표면이 손상되어 섬유 자체가 타버리는 현상이 발생되기 때문이다.
- [0021] 또한, 플라즈마 처리시 분위기는 비활성 gas와 활성gas가 혼합된 혼합가스인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 헬륨gas와 산소가스가 혼합된 분위기에서 처리되는 것이 좋고, 가장 바람직하게는 헬륨gas 80 내지 99.99% 및 산소가스 0.01 내지 20%의 비율로 이루어지는 혼합가스 분위기에서 처리되는 것이 좋다. 산소가스의 비율이 0.01% 미만에서는 탄소섬유 표면에 산소를 함유하는 극성 관능기가 도입되는데 산소 가스가 영향을 주기 어려우며, 20%를 초과하면 산소가스의 양이 플라즈마 발생을 불안정하게 하기 때문에 바람직하지 않다.
- [0022] 또한, 플라즈마 처리시 전극과 탄소섬유와의 거리는 1 내지 50 mm인 것이 바람직하다. 탄소섬유와 전극간의 거리가 1 mm 보다 짧을 경우, 처리가 어렵고 반대로 50 mm를 넘을 경우에는 플라즈마의 세기가 약해져서 탄소섬유에 영향을 주기 어렵다.
- [0023] 또한, 플라즈마 처리시의 주파수는 플라즈마를 안정적으로 형성시키는 13.56 MHz인 것이 바람직하며, 캐리어 가스의 주입량은 매스 플로우 컨트롤러(Mass Flow Controller, MFC)를 사용하여 일정하게 유지시키는 것이 바람직하다.
- [0024] 본 발명은 또한 상기 방법에 따라 표면처리된 탄소섬유를 제공한다.
- [0025] 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.
- [0026] **측정예 1. 연속식 상압플라즈마장치로 표면처리된 탄소섬유의 표면특성분석**
- [0027] 본 발명에 따라 표면처리된 탄소섬유의 표면특성을 분석하기 위하여, 탄소섬유의 관능기 변화를 FT-IR(Fourier Transform-Infrared Spectroscopy; Hartmann&Brown Model Bomem MB 102, 미국)를 사용하여 관찰하였다(도 2 참조).
- [0028] **측정예 2. 연속식 상압플라즈마장치로 표면처리된 탄소섬유의 표면 자유에너지 측정**
- [0029] 본 발명에 따라 표면처리된 탄소섬유의 표면 자유에너지 변화는, 표면장력 측정 장치를 사용한 sorption 방법(Kruss Processor Tensionmeter K100, Kruss GmbH, 독일)으로 상온에서 탄소섬유의 표면 자유 에너지를 측정하였다. 이때, 접촉각 측정을 위해서 젖음액으로는 n-헥산(hexane), 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 디요오드메탄(diiodomethane)을 사용하였고, 각각 10회 반복 측정하였으며, 얻어진 결과는 평균값으로 나타내었다(표 1 참조).
- [0030] **측정예 3. 연속식 상압플라즈마장치로 표면처리된 탄소섬유의 성분 분석**
- [0031] 본 발명에 따라 표면처리된 탄소섬유의 화학적 성분 분석을 위해, XPS(LAB MK-II, VG Scientific Co., 미국)를

이용하여 X-ray 소스로는 Mg, Ka를 사용하고, 챔버 내 압력을 $10^{-1} \sim 10^{-9}$ mmHg으로 조절하여 분석하였다(표 1 참조).

[0032] 실시예 1.

본 발명에서 탄소섬유는 태광산업에서 생산된 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN)계 고강도 탄소섬유(TZ-307)를 아세톤으로 2시간 동안 세척한 후 진공오븐에서 건조하여 전처리한 장섬유를 사용하여 다음과 같이 플라즈마 처리하였다.

상기 플라즈마 처리는 상압플라즈마 발생장치(ATMOSTM-multi, Plasmart, 한국) 사용하여, 산소를 1% 함유한 헬륨(99%) 가스를 캐리어 가스로 이용하였다. 주파수는 플라즈마를 안정적으로 형성시키는 13.56 MHz로 고정하였고, 전압을 250 W를 이용하였다. 또한, 캐리어 가스의 주입량은 매스 플로우 컨트롤러(MFC)를 사용하여 5 ℓ/분으로 유지하였고, 전극과 탄소섬유간의 거리는 30 mm로 하였으며, 처리시간은 30초로 1회 처리하였다.

[0035] 실시예 2.

상기 실시예 1과 동일한 과정으로 실시하되, 플라즈마의 전압을 100 W로 조정하여 1회 표면처리 하였다.

[0037] 실시예 3.

상기 실시예 1과 동일한 과정으로 실시하되, 플라즈마의 전압을 150 W로 조정하여 1회 표면처리 하였다.

[0039] 실시예 4.

상기 실시예 1과 동일한 과정으로 실시하되, 플라즈마의 전압을 200 W로 조정하여 1회 표면처리 하였다.

[0042] 실시예 5.

상기 실시예 1과 동일한 과정으로 실시하되, 플라즈마 처리시간을 5초로 조정하여 1회 표면처리 하였다.

[0044] 실시예 6.

상기 실시예 1과 동일한 과정으로 실시하되, 플라즈마 처리시간을 15초로 조정하여 1회 표면처리 하였다.

[0046] 실시예 7.

상기 실시예 1과 동일한 과정으로 실시하되, 캐리어 가스의 산소 가스를 0.3%로 조정하여 1회 표면처리 하였다.

[0048] 실시예 8.

상기 실시예 1과 동일한 과정으로 실시하되, 캐리어 가스의 산소 가스를 0.5%로 조정하여 1회 표면처리 하였다.

[0050] 실시예 9.

상기 실시예 1과 동일한 과정으로 실시하되, 캐리어 가스의 산소 가스를 5%로 조정하여 1회 표면처리 하였다.

[0053] 비교예 1.

[0054] 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 실시하되, 플라즈마의 전압을 9 W로 조정하여 1회 표면처리 하였다.

[0055] **비교예 2.**

[0056] 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 실시하되, 플라즈마 처리 시간을 1초로 조정하여 1회 표면처리 하였다.

[0057] **비교예 3.**

[0058] 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 실시하되, 캐리어 가스의 산소 가스를 0.01%로 조정하여 1회 표면처리 하였다.

[0059] **비교예 4.**

[0060] 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 실시하되, 플라즈마 전압을 600 W로 조정하여 1회 표면처리 하였다.

[0061] **비교예 5.**

[0062] 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 실시하되, 플라즈마 처리 시간을 600초로 조정하여 1회 표면처리 하였다.

[0063] **비교예 6.**

[0064] 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 실시하되, 캐리어 가스의 산소 가스를 20%로 조정하여 1회 표면처리 하였다.

[0065] **비교예 7.**

[0066] 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 실시하되, 섬유와 전극간의 거리를 60 mm로 조정하여 1회 표면처리 하였다.

[0067] 하기의 표 1은 본 발명에 따른 연속식 상압플라즈마장치를 이용하여 표면처리한 탄소섬유의 젖음성을 나타내는 표면자유에너지와 산소 함량을 나타낸 결과이다.

표 1

[0068] 본 발명에 따라 표면처리된 탄소섬유의 표면자유에너지 및 산소 함량

	표면자유에너지[mJ/m ²]	산소함량(O _{1S} /C _{1S})[%]
실시예 1	62	25.18
실시예 2	44	16.46
실시예 3	46	19.00
실시예 4	51	22.36
실시예 5	44	16.44
실시예 6	45	18.72
실시예 7	65	27.36
실시예 8	67	30.61
실시예 9	62	26.33
비교예 1	42	15.28
비교예 2	41	14.80
비교예 3	41	14.74
비교예 4	38	11.24
비교예 5	36	10.14
비교예 6	42	15.38
비교예 7	41	14.50

[0069] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 연속식 상압플라즈마 장치를 이용한 탄소섬유의 표면처리방법은, 탄소섬유의 소수성 표면에 극성 관능기를 도입하여 표면 에칭을 통해 친수화가 부여되고, 젖음성이 향상되어 플라스틱과의 우수한 접착특성을 구현할 수 있는 것이 확인되었다.

[0070] 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.

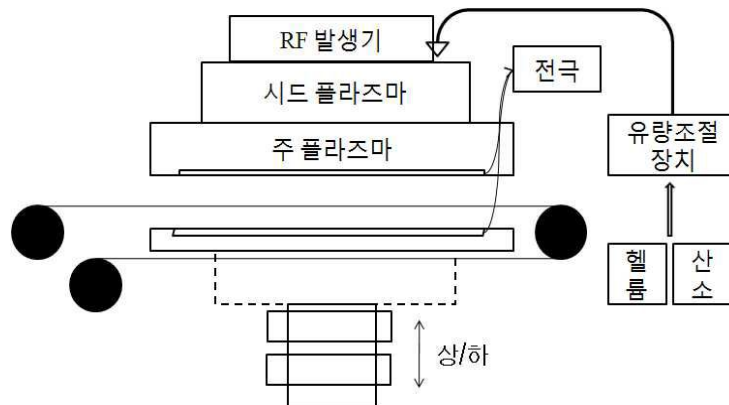
도면의 간단한 설명

[0071] 도 1은 본 발명의 연속식 상압플라즈마 장치를 개략적으로 도시한 것이며,

[0072] 도 2는 본 발명의 연속식 상압플라즈마 장치를 이용하여 표면처리 후 탄소섬유의 표면특성을 관찰한 FT-IR 결과이다(a: 실시예 1; b: 실시예 6; c: 실시예 5; 및 d: 비교예 1).

도면

도면1



도면2

