

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0087871 (43) 공개일자 2014년07월09일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) D01F 9/15 (2006.01) D01F 9/14 (2006.01)		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(21) 출원번호 10-2012-0158636		
(22) 출원일자 2012년12월31일		(72) 발명자 박수진 대전 유성구 대덕대로 617, 102동 301호 (도룡동, 로텐하우스아파트)
심사청구일자 2012년12월31일		정건 전북 전주시 덕진구 송천로 31, 104동 301호 (송천동1가, 서호아파트)
		(74) 대리인 이은철

전체 청구항 수 : 총 7 항

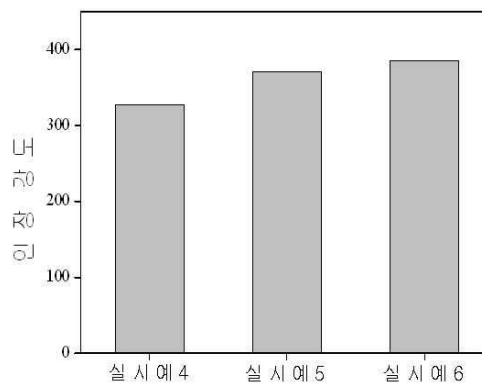
(54) 발명의 명칭 **콜타르 피치계 탄소섬유의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 콜타르 피치계 탄소섬유의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 콜타르 피치계 섬유에 산화 안정화를 실시한 후 상기 산화 안정화된 콜타르 피치계 섬유를 탄화하여 제조한 탄소섬유 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 콜타르 피치계 섬유를 산화처리 하여 산소를 도입시킨 후, 탄화과정을 거쳐 탄소섬유를 제조함으로써 산화안정화 과정에서 산소가 침투되고 탄소와 수소가 탈리되면서 탄소섬유의 기계적 물성을 높일 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

콜타르 피치계 섬유를 원료로 하여 이를 공기 분위기 하에서 산화안정화를 실시한 후 불활성 분위기에서 탄화하여 제조한 콜타르 피치계 탄소섬유.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소섬유는 85 내지 91at%의 탄소와 2 내지 5at%의 수소 및 4 내지 10at%의 산소 함량을 가지는 것을 특징으로 하는 콜타르 피치계 탄소섬유.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소섬유는 250 내지 450 MPa 범위의 인장강도를 갖는 것을 특징으로 하는 콜타르 피치계 탄소섬유.

청구항 4

(1) 콜타르 피치계 섬유를 원료로 하여 공기 분위기 하에서 산화안정화 하는 단계; 및

(2) 상기 산화안정화 된 콜타르 피치계 섬유를 불활성 분위기 하에서 탄화시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 콜타르 피치계 탄소섬유 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 콜타르 피치계 섬유는 콜타르 피치를 방사한 유기체 섬유인 것을 특징으로 하는 콜타르 피치계 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 산화안정화 단계는 콜타르 피치계 섬유를 공기 분위기하의 가열로에서 300 내지 400℃의 온도 범위로 10 내지 18시간 동안 산화시키는 것을 특징으로 하는 콜타르 피치계 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 탄화단계는 상기 산화안정화 된 섬유는 분위기하의 가열로에서 700 내지 1,200℃의 온도 범위로 30분 내지 2시간 동안 탄화시키는 것을 특징으로 하는 콜타르 피치계 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 콜타르 피치계 탄소섬유의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 콜타르 피치계 섬유에 산화 안정화를 실시한 후 상기 산화 안정화된 콜타르 피치계 섬유를 탄화하여 제조한 탄소섬유 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적인 탄소섬유의 제조방법은, 탄소섬유 전구체인 폴리아크릴로 나이트릴(polyacrylonitrile, PAN), 피치(pitch, 등방성 또는 이방성), 페놀(phenol) 수지 등을 열용융시켜 용융방사(melt spinning) 하거나 용매에 용해시켜 용액방사(solution spinning, dry, wet, dry/wet spinning)하여 탄소섬유 전구체 유기섬유를 얻는다.

[0003] 이와 같은 방법으로 얻어진 섬유를 공기분위기 하에서 열처리하면서 표면산화반응 시켜 섬유간 융착 내지는 열용융을 방지하여 진공 내지는 불활성 분위기에서 탄소화, 흑연화 또는 활성화하여 탄소섬유(흑연섬유 포함) 또는 활성탄소섬유를 얻을 수 있다.

[0004] 탄소섬유(흑연섬유)나 활성탄소섬유의 물성과 탄화수율은 출발물질(전구물질)의 화학적 구조, 방사방법, 산화안정화, 탄소화, 활성화 공정 등의 각 조건에 의해서 크게 영향을 받는다.

[0005] 이중 산화안정화 공정은 열가소성 섬유를 열경화성 섬유로 변환시켜, 후속하는 고온 탄소화(흑연화), 활성화 공정에서 섬유의 융착 및 열 용융을 방지하기 위해 섬유를 포면으로부터 산화 처리하는 과정이다.

[0006] 산화안정화 공정을 행하지 않고 직접 탄소화나 활성화를 하면 개환 및 탈수소 등의 발열반응이 급격하게 진행되어 탄화되기 보다는 연소된다.

[0007] 산화안정화 과정은 출발물질의 구성 분자의 산소가고, 탈수소, 산화에 의한 고분자화 또는 강한 수소결합을 형성하여 후속하는 고온 탄소화나 활성화 공정에 있어서 휘발분을 감소시켜 고상 탄소화 반응이 되며, 따라서 섬유의 치수 및 구조가 탄소화 과정에서도 유지된다.

[0008] 이에 본 발명자들은 콜타르 피치계 섬유의 산화안정화 후 탄화하여 탄소섬유를 제조하고, 상기 탄소섬유의 기계적 물성이 향상된 것을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 결국, 본 발명의 주된 목적은 콜타르 피치계 섬유를 산화안정화 후 탄화하여 더욱 우수한 기계적 물성을 가지는 탄소섬유 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 콜타르 피치계 섬유를 원료로 하여 이를 공기 분위기 하에서 산화안정화를 실시한 후 불활성 분위기에서 탄화하여 제조한 기계적 물성이 향상된 탄소섬유를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 (1) 콜타르 피치계 섬유를 원료로 하여 공기 분위기 하에서 산화안정화 하는 단계; 및 (2) 상기 산화안정화 된 콜타르 피치계 섬유를 불활성 분위기 하에서 탄화시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 탄소섬유 제조방법을 제공한다.

[0012] 본 발명에서, 상기 콜타르 피치계 섬유는 콜타르 피치를 방사한 유기체 섬유인 것이 바람직하며, 상기 산화안정화는 공기 분위기하의 가열로에서 300 내지 400℃의 온도 범위로 10 내지 18시간 동안 산화시키는 것이 바람직하다.

[0013] 가열로의 온도가 300℃ 미만인 경우, 피치계 섬유는 산화가 잘 일어나지 않으므로 바람직하지 못하여, 400℃를 초과하는 경우에는 피시 섬유의 구조가 붕괴될 수 있으므로 바람직하지 못하다.

[0014] 또한, 상기 산화안정화 된 섬유는 분위기하의 가열로에서 700 내지 1,200℃의 온도 범위로 30분 내지 2시간 동

안 탄화시키는 것이 바람직하다.

[0015] 상기와 같이 제조된 산화 안정화된 피치계 섬유는 80 내지 90at%(atomic percent)의 탄소와 2 내지 10at%의 수소 및 5 내지 15at%의 산소 함량을 가지는 것이 특징이며, 상기 산화안정화 후 탄화된 피치계 섬유는 85 내지 91at%의 탄소와 2 내지 6at%의 수소 및 4 내지 10at%의 산소 함량을 가지는 것이 특징이다.

[0016] 또한, 상기 산화안정화 후 탄화된 피치계 섬유는 250 내지 450 MPa 범위의 인장강도를 갖는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0017] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 본 발명은 콜타르 피치계 섬유를 산화처리 하여 산소를 도입시킨 후, 탄화과정을 거쳐 탄소섬유를 제조함으로써 산화안정화 과정에서 산소가 침투되고 탄소와 수소가 탈리되면서 탄소섬유의 기계적 물성을 높일 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명에 따른 피치계 섬유의 산화안정화 후 FT-IR 스펙트럼이다.

도 2는 본 발명에 따른 피치계 섬유의 산화안정화 후 탄화된 섬유의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명에 따른 피치계 섬유의 산화안정화 후 탄화된 섬유의 인장강도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 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.

[0020] 실시예 1.

[0021] 본 발명에서는 콜타르 피치를 원료로 한 피치계 섬유를 사용하였다.

[0022] 상기 피치계 섬유를 10 cm로 절단하고 섬유를 고정 한 후, 공기 분위기 하에서 0.2℃의 승온 속도로 320℃까지 가열로에서 10 내지 18시간 산화 안정화를 실시하였다.

[0023] 상기 피치계 섬유의 산화 안정화 후 원소를 함량은 표 1에 나타내었다.

[0024] 실시예 2.

[0025] 피치계 섬유를 10 cm로 절단하고 섬유를 고정 한 후, 공기 분위기 하에서 0.2℃의 승온 속도로 340℃까지 가열로에서 10 내지 18시간 산화 안정화를 실시하였다.

[0026] 실시예 3.

[0027] 피치계 섬유를 10 cm로 절단하고 섬유를 고정 한 후, 공기 분위기 하에서 0.2℃의 승온 속도로 360℃까지 가열로에서 10 내지 18시간 산화 안정화를 실시하였다.

[0028] 실시예 4.

[0029] 상기 실시예 1에서 얻은 산화안정화 된 섬유를 튜브형 전기로를 이용하여 불활성 분위기 하에서 10℃/min.으로 700℃까지 승온시켜 탄화하여 탄소섬유를 수득하였다.

[0030] 상기 피치계 섬유의 산화안정화 후 탄화된 섬유의 원소 함량은 표 2에 나타내었다.

- [0031] 실시예 5.
- [0032] 상기 실시예 2에서 얻은 산화안정화 된 섬유를 튜브형 전기로를 이용하여 불활성 분위기 하에서 10℃/min.으로 700℃까지 승온시켜 탄화하여 탄소섬유를 수득하였다.
- [0033] 실시예 6.
- [0034] 상기 실시예 3에서 얻은 산화안정화 된 섬유를 튜브형 전기로를 이용하여 불활성 분위기 하에서 10℃/min.으로 700℃까지 승온시켜 탄화하여 탄소섬유를 수득하였다.
- [0035] 비교예.
- [0036] 피치계 섬유를 40℃에서 12시간 이상 완전히 건조하였다.
- [0037] 실험예 1.
- [0038] 상기 실시예 1~6 및 비교에서 제조한 산화안정화 된 섬유 및 산화안정화 후 탄화된 섬유의 원소함량을 관찰하기 위해, 원소분석(EA1112, Thermo, Italy)을 실시하였다.
- [0039] 실험예 2.
- [0040] 상기 실시예 1~6 및 비교에서 제조한 산화안정화 된 섬유 및 산화안정화 후 탄화된 섬유 표면의 화학적 구조는 Fourier transfer-infrared spectroscopy(FT-IR; NICOLET iS10, Thermo Scientific, USA)를 이용하여 확인하였으며, 4,000~1,000 cm^{-1} 의 파장 범위에서 스펙트럼을 분석하였다.
- [0041] 실험예 3.
- [0042] 상기 실시예 3~6에서 제조한 산화안정화 후 탄화된 섬유의 기계적 물성은 FAVIGTAPGH tensile machine(FAVIGTAPGH, Texttechno H. Stein GmbH & CO. KG, Germany)을 이용하여 측정하였다.
- [0043] 측정 섬유는 20 mm 길이이며, cross-head speed는 1 mm/min.이고, 섬유의 인장강도는 섬유의 각 열처리 조건당 45-50개의 값을 측정하였다.

표 1

본 발명의 산화안정화 된 섬유의 원소분석결과

시 편	원소 함량 (at.%)				
	C	H	N	S	O
비 교 예	92.76	4.01	1.25	0.26	1.28
실시예 1	84.31	2.92	1.15	0	8.47
실시예 2	83.82	2.75	1.20	0	10.09
실시예 3	82.01	2.58	1.17	0.31	11.37

[0044]

[0045]

표 2

본 발명의 산화안정화 후 탄화된 섬유의 원소분석결과

시 편	원소 함량 (at.%)				
	C	H	N	S	O
실시예 4	88.98	2.47	1.03	0.27	4.25
실시예 5	87.28	2.38	1.10	0.22	5.25
실시예 6	86.36	2.28	1.04	0.25	6.23

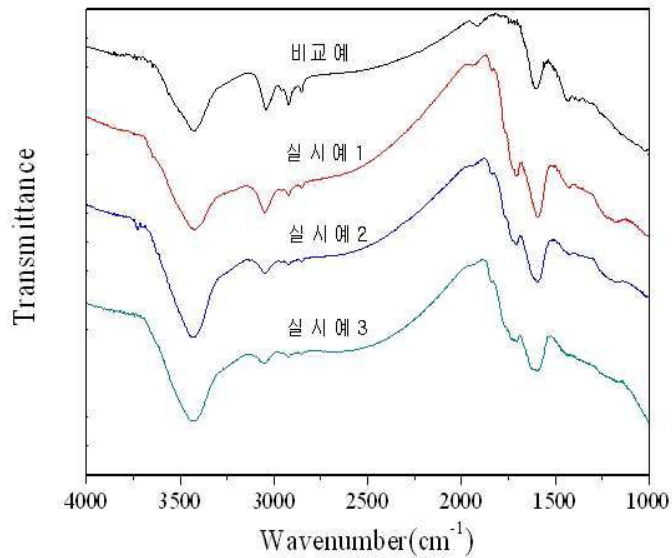
[0046]

[0047]

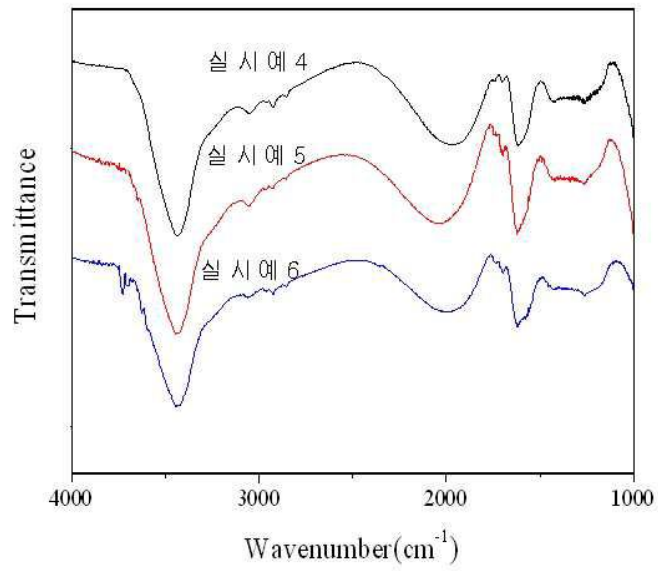
이상, 본 발명의 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

