



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월28일
 (11) 등록번호 10-1400560
 (24) 등록일자 2014년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 D01F 6/18 (2006.01) D01F 1/10 (2006.01)
 D01D 5/06 (2006.01) D01F 9/22 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7022797
 (22) 출원일자(국제) 2010년03월05일
 심사청구일자 2011년09월28일
 (85) 번역문제출일자 2011년09월28일
 (65) 공개번호 10-2011-0121722
 (43) 공개일자 2011년11월08일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/001545
 (87) 국제공개번호 WO 2010/100941
 국제공개일자 2010년09월10일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2009-053595 2009년03월06일 일본(JP)
 JP-P-2009-224215 2009년09월29일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
 JP2006200114 A
 JP2008201635 A
 JP2008201965 A
 JP2008204872 A

전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
도요보 가부시키가이샤
 일본 오사카후 오사카시 기타쿠 도지마하마 2쵸메 2반 8고
내셔널 유니버시티 코포레이션 홋카이도 유니버시티
 일본 060-0808 홋카이도 삿포로시 기타쿠 기타 8쵸 니시 5쵸메 8반쵸
니혼 에쿠스란 교교 가부시키가이샤
 일본국 오사카시 기타쿠 도오지마하마 2쵸메 2반 8고
 (72) 발명자
아베 유키히코
 일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보세키 가부시키가이샤 소고켄큐쵸 나이
니시무라 히로카즈
 일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보세키 가부시키가이샤 소고켄큐쵸 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
송승필

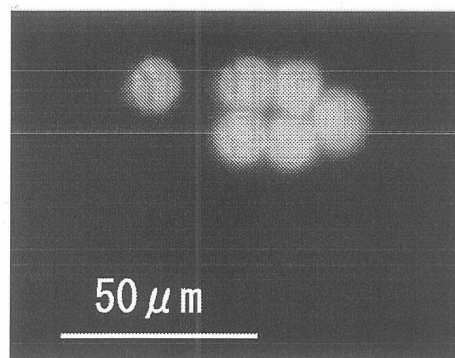
심사관 : 최봉돈

(54) 발명의 명칭 고강도이며 고탄성율인 탄소 섬유를 얻기 위한 전구체 섬유의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 고강도이며 고탄성율인 탄소 섬유를 제조할 수 있는 전구체 섬유의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 방법은, 양성 분자의 수용액을 조제하는 공정; 이 양성 분자의 수용액에 카본 나노 튜브를 첨가하고, 카본 나노 튜브를 분산시켜, 카본 나노 튜브 분산액을 조제하는 공정; 이 카본 나노 튜브 분산액과 폴리아크릴로니트릴계 폴리머와 로단염 또는 염화아연을 혼합하여, 방사 원액을 조제하는 공정; 이 방사 원액으로부터, 습식 또는 건습식 방사법에 의해 응고사를 얻는 공정; 및 이 응고사를 연신하여 탄소 섬유의 전구체 섬유를 얻는 공정을 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

히라오 고이치

일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요 보
세키 가부시키키가이샤 소고겐큐쥬 나이

야마구치 신스케

일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요 보
세키 가부시키키가이샤 소고겐큐쥬 나이

사쿠라 다이ске

일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요 보
세키 가부시키키가이샤 소고겐큐쥬 나이

와타나베 요시히로

일본 7048510 오카야마켄 오카야마시 히가시쿠 가
나오카히가시마치 3-3-1 니혼 에꾸스란 고교가부시
키키가이샤 겐큐쥬 나이

후게츠 분시

일본 0600810 홋카이도 삿포로시 기타쿠 기타 10쥬
니시 5쥬메 내셔널 유니버시티 코포레이션 홋카이
도유니버시티 패컬티 오브 인바이런멘탈 어스 사이
언스

특허청구의 범위

청구항 1

이하의 (1)~(5)의 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 섬유 전구체 섬유의 제조 방법:

- (1) 1 분자 중에 플러스 전하와 마이너스 전하로 이루어진 기를 갖는 양성(兩性) 분자의 수용액을 조제하는 공정;
- (2) 이 양성 분자의 수용액에 카본 나노 튜브를 첨가하고, 습윤 처리(wetting treatment)를 행하고, 그 후, 카본 나노 튜브를 분산시켜, 카본 나노 튜브 분산액을 조제하는 공정;
- (3) 이 카본 나노 튜브 분산액과 폴리아크릴로니트릴계 폴리머와 로단염 또는 염화아연을 혼합하여, 방사 원액을 조제하는 공정;
- (4) 이 방사 원액으로부터, 습식 또는 건습식 방사법에 의해 응고사를 얻는 공정; 및
- (5) 이 응고사를 연신하여 탄소 섬유의 전구체 섬유를 얻는 공정.

청구항 2

제1항에 있어서, 공정 (3)에서 조제되는 방사 원액이, 30~60 중량%의 로단염, 5~30 중량%의 폴리아크릴로니트릴계 폴리머, 폴리아크릴로니트릴계 폴리머에 대하여 0.01~5 중량%의 카본 나노 튜브, 0.01~5.0 중량%의 양성 분자 및 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 공정 (3)에서 조제되는 방사 원액이, 30~70 중량%의 염화아연, 5~30 중량%의 폴리아크릴로니트릴계 폴리머, 폴리아크릴로니트릴계 폴리머에 대하여 0.01~5 중량%의 카본 나노 튜브, 0.01~5.0 중량%의 양성 분자 및 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 공정 (2)에서 카본 나노 튜브 분산액에 안정화 처리를 행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 제조되는 탄소 섬유의 전구체 섬유로서, 원형 단면을 가지며, 또한 습윤 처리(wetting treatment)가 행해진 카본 나노 튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 섬유의 전구체 섬유.

청구항 7

원형 단면을 가지며, 또한 습윤 처리(wetting treatment)가 행해진 카본 나노 튜브와, 1 분자 중에 플러스 전하와 마이너스 전하로 이루어진 기를 갖는 양성 분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 섬유의 전구체 섬유.

청구항 8

제6항에 기재된 탄소 섬유의 전구체 섬유를 내염화, 예비 탄소화 및 탄소화함으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 탄소 섬유.

청구항 9

로단염 또는 염화아연, 폴리아크릴로니트릴계 폴리머, 습윤 처리(wetting treatment)가 행해진 카본 나노 튜브 및 1 분자 중에 플러스 전하와 마이너스 전하로 이루어진 기를 갖는 양성 분자를 포함하는 수용액을 포함하는

것을 특징으로 하는 방사 원액.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 고강도이며 고탄성율인 탄소 섬유를 얻기 위한 전구체 섬유의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 이러한 제조 방법에 의해 얻어지는 전구체 섬유 및 이러한 전구체 섬유로부터 얻어지는 고강도이며 고탄성율인 탄소 섬유에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 이러한 전구체 섬유의 제조에 사용하는 방사 원액에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 탄소 섬유는, 경량이며 고강도, 고탄성율이라는 매우 우수한 물성을 갖는 점에서, 낚시대, 골프클럽이나 스키판 등의 운동 용구나 CNG 탱크, 플라이휠, 풍력 발전용 풍차, 터빈블레이드 등의 형성 재료, 도로, 교각 등의 구조물의 보강재, 나아가 항공기, 우주용 소재로서 사용되며, 그 용도는 더욱 넓어지고 있다.

[0003] 이러한 탄소 섬유의 용도의 확대에 따라서, 보다 고강도, 고탄성율을 갖는 탄소 섬유의 개발이 요구되고 있다.

[0004] 탄소 섬유는, 폴리아크릴로니트릴을 원료로 하는 PAN계 탄소 섬유와, 석탄에서 유래하는 콜타르, 석유에서 유래하는 데칸트 오일이나 에틸렌 보텀 등을 출발 원료로 하는 피치계 탄소 섬유로 크게 나뉜다. 이 탄소 섬유는 모두, 우선 이들의 원료로부터 전구체 섬유를 제조하여, 이 전구체 섬유를 고온에서 가열하여 내염화, 예비 탄소화 및 탄소화함으로써 제조된다.

[0005] 물성의 점에서 보면, 현재 시판되고 있는 PAN계 탄소 섬유는, 최대 6 GPa 정도라는 매우 높은 인장 강도를 달성할 수 있지만, 인장 탄성율이 발현되기 어려워, 최대라도 300 GPa 정도에 그친다. 한편, 현재 시판되고 있는 피치계 탄소 섬유는, 최대 800 GPa 정도라는 매우 높은 인장 탄성율을 달성할 수 있지만, 인장 강도가 발현되기 어려워, 최대라도 3 GPa 정도에 그친다. 항공기나 우주용 소재로서 사용하기 위해서는, 고인장 강도이며 고인장 탄성율인 탄소 섬유가 바람직하지만, 이와 같이 현재 제안되어 있는 탄소 섬유 중에 이 요건을 만족하는 것은 존재하지 않는다.

[0006] 한편, 특허문헌 1에는, 폴리아크릴로니트릴계 폴리머에 카본 나노 튜브를 첨가하여 방사함으로써 얻어진 전구체 섬유(카본 나노 튜브 함유 PAN계 전구체 섬유)가, 종래의 PAN계 전구체 섬유보다 높은 인장 탄성율을 나타내는 것이 개시되어 있다.

[0007] 그러나, 특허문헌 1의 방법으로 얻어진 전구체 섬유는, 인장 탄성율의 점에서는 우수하지만, 단면 형상이 원형이 아니라 크게 왜곡되어 있기 때문에, 이 전구체 섬유로부터 얻어지는 탄소 섬유는 종래의 PAN계 탄소 섬유와 같은 높은 인장 강도를 나타내지 않는다. 따라서 결국, 고인장 강도 및 고인장 탄성율이라는 2개의 특성을 양립시킨 탄소 섬유는 아직 얻어지지 않았다.

선행기술문헌

[0008] [특허문헌]

[0009] 특허문헌 1: 미국 특허 제6852410호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은, 이러한 종래 기술의 현상황을 감안하여 창안된 것으로, 그 목적은, 고인장 강도이며 고인장 탄성율인 탄소 섬유를 제조할 수 있는 전구체 섬유 및 그 공업적으로 유리한 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자는, 상기 목적을 달성하기 위해, 특허문헌 1의 방법의 개선에 관해 예의 검토한 결과, 특허문헌 1의 방법으로 얻어지는 카본 나노 튜브 함유 PAN계 전구체 섬유의 단면 형상이 크게 왜곡되는 이유는, 방사 원액의 용제로서 디메틸포름아미드(DMF)를 사용하고 있기 때문이며, 로단염 또는 염화아연의 수용액을 방사 원액의 용제로서 사용하면, 대략 원형 단면의 카본 나노 튜브 함유 PAN계 전구체 섬유를 얻을 수 있는 것을 발견하였다.

그러나, 용제로서 DMF 대신 로단염 또는 염화아연의 수용액을 사용하면, 방사 원액에 카본 나노 튜브 분산액을 첨가하였을 때 순간적으로 카본 나노 튜브가 응집·석출되기 쉬워, 얻어진 응고사 중에 응집·석출물의 덩어리가 산재하기 때문에, 연신시에 이 덩어리를 기점으로 실끊김이 발생하기 쉬워, 충분한 연신을 행할 수 없는 것, 이 때문에 전구체 섬유 중의 폴리머쇄 및 카본 나노 튜브의 배향이 불충분해져, 카본 나노 튜브의 첨가에 의해 본래 기대되었던 높은 인장 강도 및 인장 탄성율을 발현할 수 없는 것이 판명되었다. 또한, 카본 나노 튜브가 방사 원액 중에서 다량으로 응집·석출되면, 방사 원액의 예사성(曳絲性)이 없어지거나, 방사 구금의 필터가 막혀, 방사 불가능하게 되는 것이 판명되었다. 따라서, 본 발명자들은, 로단염 또는 염화아연의 수용액을 방사 원액의 용제로서 사용하면서도 방사 원액 중의 카본 나노 튜브의 석출을 억제하는 방법에 관해 더욱 검토한 결과, 카본 나노 튜브를 첨가할 때 양성(兩性) 분자를 분산제로서 병용하면, 카본 나노 튜브가 안정적으로 용제 중에 분산되어 응집·석출되기 어려워지는 것을 발견하였다. 또한, 방사 원액에 포함되는 양성 분자는, 방사시에 응고속 중에 추출되어 버려, 실 중에 거의 남지 않기 때문에, 카본 나노 튜브의 첨가에 의한 실의 물성 개선 효과가 높은 것을 발견하여, 본 발명을 완성하였다.

[0012] 즉, 본 발명에 의하면, 이하의 (1)~(5)의 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 섬유의 전구체 섬유의 제조 방법이 제공된다:

[0013] (1) 양성 분자의 수용액을 조제하는 공정;

[0014] (2) 이 양성 분자의 수용액에 카본 나노 튜브를 첨가하고, 카본 나노 튜브를 분산시켜, 카본 나노 튜브 분산액을 조제하는 공정;

[0015] (3) 이 카본 나노 튜브 분산액과 폴리아크릴로니트릴계 폴리머와 로단염 또는 염화아연을 혼합하여, 방사 원액을 조제하는 공정;

[0016] (4) 이 방사 원액으로부터, 습식 또는 건습식 방사법에 의해 응고사를 얻는 공정; 및

[0017] (5) 이 응고사를 연신하여 탄소 섬유의 전구체 섬유를 얻는 공정.

[0018] 본 발명의 제조 방법의 바람직한 양태에서는, 공정 (3)에서 조제되는 방사 원액이, 30~60 중량%의 로단염, 5~30 중량%의 폴리아크릴로니트릴계 폴리머, 폴리아크릴로니트릴계 폴리머에 대하여 0.01~5 중량%의 카본 나노 튜브 및 0.01~5.0 중량%의 양성 분자를 포함한다.

[0019] 본 발명의 제조 방법의 바람직한 양태에서는, 공정 (3)에서 조제되는 방사 원액이, 30~70 중량%의 염화아연, 5~30 중량%의 폴리아크릴로니트릴계 폴리머, 폴리아크릴로니트릴계 폴리머에 대하여 0.01~5 중량%의 카본 나노 튜브 및 0.01~5.0 중량%의 양성 분자를 포함한다.

[0020] 본 발명의 제조 방법의 바람직한 양태에서는, 공정 (2)에서 카본 나노 튜브를 분산시키기 전에 습윤 처리(wetting treatment)를 행하고, 또한 카본 나노 튜브 분산액에 안정화 처리를 행한다.

[0021] 또한, 본 발명에 의하면, 상기 방법에 의해 제조되는 탄소 섬유의 전구체 섬유로서, 대략 원형 단면을 가지며 카본 나노 튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 섬유의 전구체 섬유가 제공된다.

[0022] 또한, 본 발명에 의하면, 대략 원형 단면을 가지며 카본 나노 튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 섬유의 전구체 섬유가 제공된다.

[0023] 또한, 본 발명에 의하면, 상기 전구체 섬유를 내염화, 예비 탄소화 및 탄소화함으로써 제조되는 탄소 섬유로서, 높은 인장 강도 및 높은 인장 탄성율을 갖는 것을 특징으로 하는 탄소 섬유가 제공된다.

[0024] 또한, 본 발명에 의하면, 로단염 또는 염화아연, 폴리아크릴로니트릴계 폴리머, 카본 나노 튜브 및 양성 분자를 포함하는 수용액을 포함하는 것을 특징으로 하는 방사 원액이 제공된다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 카본 나노 튜브 함유 PAN계 전구체 섬유의 제조 방법에서는, 방사 원액의 용제로서 로단염 또는 염화아연의 수용액을 사용하고 있기 때문에, 대략 원형 단면의 전구체 섬유를 얻을 수 있다. 또한, 분산제로서의 양성 분자가 방사 원액으로부터의 카본 나노 튜브의 응집·석출을 억제하고 있고, 게다가 양성 분자가 방사 중에 응고속 중에 추출되어 실 중에 남지 않기 때문에, 얻어진 실은, 응집·석출물의 덩어리를 포함하지 않아, 충분히 연신시켜 폴리머쇄 및 카본 나노 튜브를 배향시킬 수 있다. 따라서, 이러한 전구체 섬유로부터 얻어지는 탄소 섬유는, 적절하게 배향된 카본 나노 튜브의 함유 및 고분자쇄의 배향에 기인하는 PAN계 탄소 섬유의 특징인

높은 인장 강도에 더하여, 높은 인장 탄성율을 나타낸다. 또한, 카본 나노 튜브의 분산에 통상 사용되고 있는 분산제와는 달리, 카본 나노 튜브의 분산시에 초음파 조사나 원심 분리를 행할 필요가 없기 때문에, 공업 생산에 매우 적합하다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은, 실시예 1A에서 얻어진 전구체 섬유의 단면 사진이다.

도 2는, 비교예 2A에서 얻어진 전구체 섬유의 단면 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명의 카본 나노 튜브 함유 PAN계 탄소 섬유의 전구체 섬유의 제조 방법에 관해 상세하게 설명한다.

[0028] 본 발명의 제조 방법에서는 우선, 양성 분자의 수용액을 조제한다(공정 (1)).

[0029] 본 발명에서 사용하는 양성 분자란, 1 분자 중에 플러스 전하와 마이너스 전하로 이루어진 기를 갖는 분자로서, 각각의 기가 쌍이온과의 염을 형성하고 있는 것이다. 구체적으로는, 3-(N,N-디메틸스테아릴암모니오)프로판술포네이트, 3-(N,N-디메틸미리스틸암모니오)프로판술포네이트, 3-[(3-콜아미도프로필)디메틸암모니오]-1-프로판술포네이트, 3-[(3-콜아미도프로필)디메틸암모니오]-2-히드록시프로판술포네이트, n-도데실-N,N'-디메틸-3-암모니오-1-프로판술포네이트, n-헥사데실-N,N'-디메틸-3-암모니오-1-프로판술포네이트, n-옥틸포스포콜린, n-도데실포스포콜린, n-테트라데실포스포콜린, n-헥사데실포스포콜린, 디메틸알킬베타인, 퍼플루오로알킬베타인, 레시틴, 2-메타크릴로일옥시에틸포스포릴콜린의 폴리머 및 폴리펩티드 등을 들 수 있다. 양성 분자는, 이들을 단독 또는 2 종류 이상 혼합하여 사용할 수 있고, 또한, 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 또는 중성 계면활성제와 병용하여 사용할 수도 있다.

[0030] 양성 분자의 수용액의 조제는, 물에 양성 분자를 첨가하여 실온에서 교반함으로써 용이하게 행할 수 있다. 양성 분자의 농도는, 0.01~5.0 중량%인 것이 바람직하고, 0.1~2.0 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 상기 하한 미만이면, 카본 나노 튜브의 분산제로서의 효과를 충분히 발휘할 수 없을 우려가 있다. 또한, 상기 상한을 넘으면, 역시 카본 나노 튜브의 분산제로서의 효과를 충분히 발휘하지 않게 된다.

[0031] 다음으로, 이 양성 분자의 수용액에 카본 나노 튜브를 첨가하고, 카본 나노 튜브를 분산시켜, 카본 나노 튜브 분산액을 조제한다(공정 (2)).

[0032] 본 발명에서 사용하는 카본 나노 튜브는, 단층 카본 나노 튜브, 이층 카본 나노 튜브, 다층 카본 나노 튜브의 어느 것이어도 좋고, 이들의 혼합물이어도 좋다. 각종 카본 나노 튜브의 말단은, 폐쇄되어 있어도 좋고, 구멍이 개방되어 있어도 좋다. 카본 나노 튜브의 직경은, 바람직하게는 0.4 nm 이상 100 nm 이하이고, 보다 바람직하게는 0.8 nm 이상 80 nm 이하이다. 카본 나노 튜브의 길이는, 제한되지 않으며, 임의의 길이의 것을 이용할 수 있지만, 바람직하게는 0.6 μm 이상 200 μm 이하이다.

[0033] 본 발명에서 사용하는 카본 나노 튜브의 순도는, 탄소 순도로서 80% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상이다. 탄소 순도는 시차 열분석에 의해 결정된다. 카본 나노 튜브의 불순물로는, 비결정 탄소 성분이나 촉매 금속을 들 수 있다. 공기 중에서의 200℃ 이상에서의 가열, 또는 과산화수소수로 세정함으로써, 비결정 탄소 성분을 제거할 수 있다. 또한, 염산, 질산, 황산 등의 광산으로 세정후, 물로 세정함으로써 철 등의 카본 나노 튜브 제조시의 촉매 금속을 제거할 수 있다. 본 발명에서는, 이러한 정제 조작을 조합함으로써 여러가지 불순물을 제거하여, 탄소 순도를 높인 카본 나노 튜브를 사용하는 것이 바람직하다.

[0034] 카본 나노 튜브의 첨가량은, 다음 공정 (3)에서 혼합하는 폴리아크릴로니트릴계 폴리머의 양에 대하여 0.01~5 중량%인 것이 바람직하고, 0.1~3 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 상기 하한 미만이면, 얻어지는 전구체 섬유 중의 카본 나노 튜브량이 적어져, 충분히 높은 인장 탄성율을 달성할 수 없을 우려가 있다. 또한, 상기 상한을 넘으면, 방사 원액에 예사성이 없어져 방사가 곤란해진다.

[0035] 카본 나노 튜브의 분산은, 번들로 만든 카본 나노 튜브를 풀기 위해 필요하며, 양성 분자를 이용한 경우, 약하게 교반을 해 두면 분산되지만, 역시 공업적으로 효율적으로 균일하게 분산 처리하기 위해서는 물리적인 힘을 가하여 분산하는 것이 좋다. 분산의 방법으로서, 볼밀, 비드밀, 3개 이상의 복수 개의 물에 의한 분산 등을 들 수 있다. 분산액이 육안으로 봤을 때 흑색 투명해지면, 카본 나노 튜브는 충분히 분산되어 있다.

- [0036] 카본 나노 튜브의 분산을 단시간에 효율적으로 행하기 위해서는, 분산전에 습윤 처리를 행하는 것이 바람직하다. 여기서, 습윤 처리란, 번들로 만든 카본 나노 튜브 사이에 분산제인 양성 분자를 스며들게 하여 카본 나노 튜브의 분산의 계기를 만드는 처리를 말한다. 통상, 양성 분자를 이용하는 경우, 약한 교반을 부여하는 것만으로 정전기력에 의해 서서히 카본 나노 튜브가 분산되어 간다. 그러나, 공업적으로 큰 스케일로 단시간에 분산시키고자 하는 경우, 물리적인 방법으로 양성 분자를 카본 나노 튜브 사이에 스며들게 함으로써, 균일하게 단시간에 분산이 완료된다. 이 물리적인 방법으로는, 오토클레이브 내에서 카본 나노 튜브가 존재하는 계에 온도를 가하여 카본 나노 튜브의 번들을 팽윤시킨 후, 압력을 가하는 방법을 들 수 있다. 이 때의 온도 범위는 50~150℃, 보다 바람직하게는 80~150℃이며, 압력 범위는 1.1~2.0 기압이다.
- [0037] 카본 나노 튜브 분산액의 조제후, 분산액의 안정성을 높이기 위해 분산액에 안정화제를 첨가하는 안정화 처리를 행하는 것이 바람직하다. 안정화 처리는, 분산된 카본 나노 튜브가 재응집하는 것을 막기 위해 필요하며, 카본 나노 튜브 분산액을 곧바로 사용하지 않는 경우의 경시 변화를 막는 효과가 있다. 안정화제로는, 다급 알콜류, 예를 들어, 글리세롤, 에틸렌글리콜 등의 다급 알콜, 폴리비닐알콜, 또한 폴리옥시에틸렌류, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌화 지방산이나 그 에스테르 유도체, 또한 다당류, 예를 들어, 수용성 셀룰로오스, 수용성 전분, 수용성 글리코젠, 이들의 유도체, 예를 들어, 아세트산 셀룰로오스, 아밀로펙틴, 또한 아민류, 예를 들어, 알킬아민 등을 들 수 있다. 이들 안정화제는 단독으로 이용해도 좋고 2 종류 이상 이용해도 좋다. 안정화제의 첨가량은 카본 나노 튜브 분산액의 양에 대하여, 0.006~3 중량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.06~1.2 중량%이다.
- [0038] 다음으로, 이 카본 나노 튜브 분산액과 폴리아크릴로니트릴계 폴리머와 로단염 또는 염화아연을 혼합하여, 방사 원액을 조제한다(공정 (3)).
- [0039] 이 혼합에서는, 카본 나노 튜브 분산액에 폴리아크릴로니트릴계 폴리머와 로단염 또는 염화아연을 첨가해도 좋고, 또한 폴리아크릴로니트릴계 폴리머를 로단염 또는 염화아연 수용액에 녹인 폴리머 용액과 카본 나노 튜브 분산액을 혼합해도 좋다. 전자의 경우, 폴리아크릴로니트릴계 폴리머와 로단염 또는 염화아연의 첨가는 동시에 행해도 좋고, 또한 어느 쪽을 먼저 첨가해도 좋다. 첨가는 한번에 행할 필요는 없고, 나눠 행해도 좋다. 폴리아크릴로니트릴계 폴리머를 첨가할 때에는, 필요에 따라 물을 첨가하여 물 슬러리의 상태로 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 첨가되는 물을 미리 많게 하고, 이후에 상압하 또는 감압하에서 서서히 물을 증류 제거하여 방사 원액의 점도를 조정해도 좋다.
- [0040] 본 발명에서 사용하는 폴리아크릴로니트릴계 폴리머로는, 폴리아크릴로니트릴, 및 아크릴로니트릴과 공중합 가능한 비닐 단량체로 이루어진 공중합체를 사용할 수 있다. 공중합체로는, 내염화 반응에 유효한 작용을 갖는 아크릴로니트릴-메타크릴산 공중합체, 아크릴로니트릴-메타크릴산메틸 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴산 공중합체, 아크릴로니트릴-이타콘산 공중합체, 아크릴로니트릴-메타크릴산-이타콘산 공중합체, 아크릴로니트릴-메타크릴산메틸-이타콘산 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴산-이타콘산 공중합체 등을 들 수 있고, 어느 경우도 아크릴로니트릴 성분이 85 몰% 이상인 것이 바람직하다. 이들 폴리머는, 알칼리 금속 또는 암모니아와의 염을 형성하고 있어도 좋다. 또한, 이들 폴리머는 단독 또는 2종 이상의 혼합물로서도 사용할 수 있다.
- [0041] 폴리아크릴로니트릴계 폴리머의 첨가량은, 방사 원액 중 5~30 중량%가 되는 양인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10~20 중량%가 되는 양이다. 상기 하한 미만이면, 방사 장력을 가할 수 없어, 섬유 자신 및 실 중의 카본 나노 튜브의 배향이 부족해져, 강도 부족의 원인이 될 우려가 있다. 또한, 상기 하한을 넘으면 방사시에 배압 상승의 원인이 될 우려가 있다.
- [0042] 본 발명에서 사용 가능한 로단염은, 티오시안산과 1가 또는 2가의 금속과의 염이면 되고, 그 중에서도 티오시안산나트륨, 티오시안산칼륨이 바람직하다. 또한, 이들의 혼합물을 이용할 수도 있다. 로단염은 매우 용해되기 어렵기 때문에, 로단염의 첨가는, 분산액을 강하게 교반하면서 행하는 것이 바람직하다. 필요에 따라, 로단염을 완전히 용해시키기 위해, 분산액을 약 30℃~약 90℃로 가열해도 좋다.
- [0043] 로단염의 첨가량은, 방사 원액 중 30~60 중량%가 되는 양인 것이 바람직하고, 40~55 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 상기 하한 미만이면, 폴리아크릴로니트릴계 폴리머가 용해될 수 없을 우려가 있다. 또한, 상기 상한을 넘으면, 로단염이 석출되거나, 일단 분산된 카본 나노 튜브가 응집되어 석출되어 버릴 우려가 있다.
- [0044] 본 발명에서 사용 가능한 염화아연 수용액은, 염화아연 단독 또는 이것과 나트륨, 칼륨, 마그네슘 등의 염화물과의 혼합염의 수용액이다. 염화아연의 사용량은, 방사 원액 중 30~70 중량%가 되는 양인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50~70 중량%, 특히 바람직하게는 56~65 중량%이다. 상기 하한 미만이면, 폴리아크릴로니트릴

계 폴리머가 용해될 수 없을 우려가 있다. 또한, 상기 상한을 넘으면, 염화아연이 석출되거나, 일단 분산된 카본 나노 튜브가 응집되어 석출되어 버릴 우려가 있다. 또한, 염화아연 수용액은, 산화 아연을 포함하지 않는 것이 바람직하다.

- [0045] 이상의 공정 (3)에 의해 얻어진 방사 원액은, 로단염 또는 염화아연, 폴리아크릴로니트릴계 폴리머, 카본 나노 튜브 및 양성 분자를 포함하는 수용액을 포함한다. 이 수용액 중에서는, 양성 분자의 분산 작용에 의해 카본 나노 튜브가 수중에 안정적으로 분산되어 있어, 어떠한 충격이 가해지더라도 석출되기 어렵게 되어 있다.
- [0046] 본 발명의 방사 원액의 점도는, 로단염을 사용하는 경우, 통상 30℃에서, 습식 방사에서는 2~20 Pa·sec인 것이 바람직하고, 건습식 방사에서는 100~500 Pa·sec인 것이 바람직하다. 본 발명의 방사 원액의 점도는, 염화아연을 사용하는 경우, 통상 30℃에서, 습식 방사에서는 5~50 Pa·sec인 것이 바람직하고, 건습식 방사에서는 30~300 Pa·sec인 것이 바람직하다. 각각의 방사 방법에서, 상기 범위를 하회하면, 방사시에 노즐면에 방사 원액이 부착되어 버릴 우려가 있거나, 토출사조의 절단이나 품질이 고르지 못한 문제가 있고, 상기 범위를 상회하면, 멜트 프랙처(melt fracture)가 생겨 안정적으로 방사를 행할 수 없게 되는 등, 방사의 조업성에 문제가 생길 우려가 있다.
- [0047] 다음으로, 이 방사 원액으로부터, 습식 또는 건습식 방사법에 의해 응고사를 얻는다(공정 (4)).
- [0048] 방사 구급의 구멍 직경은, 습식 방사에서는 0.03~0.1 mm인 것이 바람직하고, 건습식에서는 0.1~0.3 mm인 것이 바람직하다. 상기 범위를 하회하면, 방사시에 드래프트비가 작아져 생산성을 현저하게 손상시킬 우려가 있거나, 토출 사조(discharged yarn)의 절단이나 품질이 고르지 못한 문제가 있고, 상기 범위를 상회하면, 방사 원액의 토출선속도가 작아져 응고조 내에서의 실의 장력이 커지는 등, 방사의 조업성에 문제가 생길 우려가 있다.
- [0049] 응고욕으로는, 물, 염화아연 또는 염화알루미늄 등의 루이스산염 수용액, 또는 로단염 수용액, 또는 염화아연 수용액을 이용하는 것이 바람직하다. 루이스산염 또는 로단염 또는 염화아연의 농도는 10~30 중량%인 것이 바람직하고, 온도는 -5~10℃로 유지하는 것이 바람직하다. 루이스산염 또는 로단염 또는 염화아연의 농도가 10 중량% 미만이면, 토출된 방사 원액의 표면으로부터 급속하게 응고가 진행되어, 섬유 중심부의 응고가 불충분해져, 균일한 실의 구조 형성이 이루어지지 않을 우려가 있다. 또한, 30 중량%보다 농도가 높으면, 응고가 지연되어, 권취까지의 공정에서 인접하는 실끼리 접촉할 우려가 있다. 또한, 응고는 다단으로 행해지는 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 2~3단으로 행해진다. 응고가 1단인 경우, 실 중심부까지의 응고가 불충분해져, 균일한 실구조를 형성할 수 없을 우려가 있다. 또한, 4단 이상이면, 생산 설비가 증후해져 현실적이지 않다.
- [0050] 방사시의 인취 속도는, 3~20 m/분의 범위에 있는 것이 바람직하다. 3 m/분 미만이면, 생산성이 매우 낮아질 우려가 있다. 한편, 20 m/분을 넘으면, 방사 구급 근방에서의 실끊김이 많이 발생하여, 조업성을 현저하게 손상할 우려가 있다.
- [0051] 다음으로, 공정 (4)에서 얻어진 응고사를 연신하여 탄소 섬유 전구체 섬유를 얻는다(공정 (5)). 연신함으로써, 섬유 중의 분자쇄의 배향성을 높여 역학 물성이 우수한 탄소 섬유를 얻을 수 있다. 연신은, 총 연신 배율이 4~12배가 되도록 행하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 총 연신 배율이 5~7배가 되도록 행한다. 토탈 연신 배율이 상기 하한 미만이면, 실 중의 카본 나노 튜브의 배향이 불충분하여, 폴리아크릴로니트릴계 고분자가 치밀하게 배향된 탄소 섬유 전구체를 얻을 수 없을 우려가 있다. 또한, 총 연신 배율이 상기 상한을 넘는 경우는, 연신시에 실끊김이 빈발하여, 연신 안정성이 결여될 우려가 있다. 연신 조작은, 냉연신, 열수 중에서의 연신, 증기 중에서의 연신의 어느 방법이어도 좋다. 또한, 한번에 연신해도 좋고, 다단으로 연신해도 좋다.
- [0052] 이상의 공정 (1)~(5)에 의해 얻어진 전구체 섬유는, 고인장 강도를 발휘하는 데 필요한 대략 원형 단면을 가지며, 또한 고인장 탄성율을 가져오는 카본 나노 튜브를 적절한 배향으로 포함한다. 따라서, 이 전구체 섬유를 내염화, 예비 탄소화 및 탄소화하면, 매우 높은 인장 강도 및 인장 탄성율을 갖는 탄소 섬유를 얻을 수 있다.
- [0053] 본 발명에서는, 전구체 섬유의 내염화, 예비 탄소화 및 탄소화는, 통상법에 따라서 행하면 되고, 예를 들어, 전구체 섬유를 우선, 공기 중에서 연신비 0.8~2.5로 연신하면서 200~300℃에서 내염화하고, 다음으로, 불활성 기체 중에서 연신비 0.9~1.5로 연신하면서 300~800℃로 가열하여 예비 탄소화하고, 또한 불활성 기체 중에서 연신비 0.9~1.1로 1000~2000℃로 가열하여 탄소화함으로써 탄소 섬유를 얻을 수 있다.
- [0054] 예비 탄소화 처리 및 탄소화 처리시에 이용되는 불활성 기체로는, 질소, 아르곤, 크세논 및 이산화탄소 등을 들 수 있다. 경제적인 관점에서는 질소가 바람직하게 이용된다. 탄소화 처리시의 최고 도달 온도는 원하는 탄소 섬유의 역학 물성에 따라서 1200~3000℃의 사이에서 설정된다. 일반적으로 탄소화 처리의 최고 도달 온도가 높을

수록, 얻어지는 탄소 함유의 인장 탄성율이 커진다. 한편, 인장 강도는 1500℃에서 극대화된다. 본 발명에서는, 탄소화 처리를 1000~2000℃, 보다 바람직하게는 1200~1700℃, 더욱 바람직하게는 1300~1600℃에서 행함으로써, 인장 탄성율과 인장 강도의 2개의 역학 물성을 최대한으로 발현시키는 것이 가능하다.

[0055] **실시예**

[0056] 이하, 실시예에서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것이 아니다.

[0057] 본 실시예에서 얻은 탄소 함유의 인장 강도 및 인장 탄성율은, JIS R7606(2000) 「탄소 함유-단섬유의 인장 특성의 시험 방법」에 따라서 NMB사 제조 인장 시험기 「TG200NB」를 이용하여 측정하였다.

[0058] 실시예 1A

[0059] 방사 원액의 조제: 물 1000 ml에 양성 분자 3-(N,N-디메틸미리스틸암모니오)프로판술포네이트 5 g을 첨가하여, 실온에서 5분간 교반하였다. 여기에 이층 카본 나노 튜브(Unidym사 제조 XO 그레이트) 5 g을 첨가한 후, 오토클레이브(Hirayama 제조, HICLAVE HG-50)를 이용하여 130℃, 1.5 기압으로 약 2시간 습윤 처리를 하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 비드밀(Dyno-mill, 스위스에서 제조, 지르코늄 비드, 직경 0.65 mm)을 이용하여 40 Hz로 교반하면서, 약 90분간 카본 나노 튜브를 양성 분자의 수용액에 분산하였다. 또한, 폴리옥시에틸렌칼라우틸에테르술포네이트 3 g을 첨가하여, 약 5분간 약하게 교반함으로써 안정화 처리를 행하여, 카본 나노 튜브 분산액을 얻었다. 로그본 날개를 이용한 500 ml 세퍼러블 플라스크에 상기 카본 나노 튜브 분산액 30.7 g과 수분 함유율 25%의 AN94-MAA6 공중합체 20 g 및 물 17.7 ml를 계량하여 취하고, 교반하여 슬러리형으로 하였다. 교반하면서 티오시안산나트륨 44.2 g을 2시간에 걸쳐 첨가하였다. 실온에서 1시간 교반한 후, 감압하에서 욕 온도를 최대 90℃까지 승온시키면서 물 12.2 g을 증류 제거하여, 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 1에 나타낸다.

[0060] 방사: 상기 방사 원액을 80℃에서 구멍 직경 0.15 mm, 구멍수 10의 방사 구멍으로부터 압출하고, 에어갭 길이 5 mm를 거쳐 0℃의 15 중량% 티오시안산나트륨 수용액 15 l로 이루어진 응고욕 중에 도입한 후, 5 중량% 티오시안산나트륨 수용액으로 세정하였다. 그 후, 2배로 연신하고, 물로 세정하고, 또한 0.2 중량% 질산으로 세정하였다. 그 후, 이 실을 끓는 물 속에서 3배 연신을 행하고, 아미노 변성 실리콘 유제를 부여하여, 150℃, 5분간 건조시킴으로써, 단사 점도 1.3 dTex의 전구체 섬유를 얻었다. 이 섬유의 단면 형상을 도 1에 나타낸다. 도 1로부터 알 수 있듯이, 대략 원형 단면의 전구체 섬유가 얻어졌다.

[0061] 내염화 처리: 상기 전구체 섬유를 공기 중에서 일정 길이로, 1단계 220℃, 2단계 230℃, 3단계 240℃, 4단계 250℃에서 각각 1시간 가열하여, 비중 1.38의 내염화 처리사를 얻었다.

[0062] 예비 탄소화 처리: 상기 내염화 처리사를 질소 기류 중에서 일정 길이로, 700℃에서 2분간 가열하여 예비 탄소화 처리사를 얻었다.

[0063] 탄소화 처리: 상기 예비 탄소화 처리사를 질소 기류 중에서 일정 길이로, 1300℃에서 2분간 가열하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 2에 나타낸다.

[0064] 실시예 2A

[0065] 이층 카본 나노 튜브 대신 단층 카본 나노 튜브(CNI사 제조 Hipco)를 사용하여 실시예 1A와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 1에 나타낸다. 이것을 또한 자전 공전형 믹서로 3시간 교반하여 최종 방사 원액으로 하였다. 실시예 1A와 동일하게 하여 방사, 예비 탄소화 처리 및 탄소화 처리를 하여, 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 2에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 확인한 결과, 실시예 1A와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.

[0066] 실시예 3A

[0067] 실시예 1A에서 이층 카본 나노 튜브 대신 다층 카본 나노 튜브(Bayer사 제조 Baytubes)를 사용한 것 외에는, 실시예 1A와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 1에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1A와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 2에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 확인한 결과, 실시예 1A와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.

[0068] 실시예 4A

- [0069] 실시예 1A에서 AN94-MAA6 공중합체 대신 AN95-MA5 공중합체를 사용한 것 외에는, 실시예 1A와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 1에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1A와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 2에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 확인한 결과, 실시예 1A와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0070] 실시예 5A
- [0071] 실시예 3A에서 AN94-MAA6 공중합체 대신 AN95-MAA4-IA1 공중합체를 사용한 것 외에는, 실시예 3A와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 1에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 3A와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 2에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 확인한 결과, 실시예 1A와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0072] 실시예 6A
- [0073] 실시예 1A에서 AN94-MAA6 공중합체 대신 PAN을 사용한 것 외에는, 실시예 1A와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 1에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1A와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 2에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 확인한 결과, 실시예 1A와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0074] 실시예 7A
- [0075] 실시예 6A에서 이층 카본 나노 튜브 대신 단층 카본 나노 튜브를 사용하고, 실시예 2A와 동일하게 자전 공전형 믹서로 3시간 교반하여 방사 도프(dope)를 제조한 것 외에는, 실시예 6A와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 1에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 6A와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 2에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 확인한 결과, 실시예 1A와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0076] 실시예 8A
- [0077] 실시예 4A에서 이층 카본 나노 튜브 대신 다층 카본 나노 튜브를 사용한 것 외에는, 실시예 4A와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 1에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 4A와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 2에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 확인한 결과, 실시예 1A와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0078] 실시예 9A
- [0079] 실시예 1A에서 이층 카본 나노 튜브 1.0 g을 사용한 것 외에는, 실시예 1A와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 1에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1A와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 2에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 확인한 결과, 실시예 1A와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0080] 실시예 10A
- [0081] 실시예 3A에서 양성 분자로서 3-(N,N-디메틸스테아릴암모니오)프로판술포네이트 5 g을 사용한 것 외에는, 실시예 3A와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 1에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 3A와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 2에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 확인한 결과, 실시예 1A와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0082] 실시예 11A
- [0083] 실시예 1A에서 양성 분자로서 3-[(3-콜아미도프로필)디메틸암모니오]-1-프로판술포네이트 5 g을 사용한 것 외에는, 실시예 1A와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 1에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1A와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 2에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 확인한 결과, 실시예 1A와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0084] 실시예 12A
- [0085] 물 45.5 ml에 양성 분자 3-(N,N-디메틸미리스틸암모니오)프로판술포네이트 3 g을 첨가하여, 실온에서 5분간 교반하였다. 여기에 다층 카본 나노 튜브(Bayer사 제조 Baytubes) 3 g을 첨가한 후, 오토클레이브 내에서 130℃, 1.5 기압으로 약 2시간 습윤 처리를 하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 비드밀을 이용하여 40 Hz로 교반하면서, 약

90분간 카본 나노 튜브를 양성 분자의 수용액에 분산하였다. 또한, 폴리옥시에틸렌알킬라우릴에테르술포네이트 1 g을 첨가하여, 약 5분간 약하게 교반하여 안정화 처리하였다. 여기에 티오시안산나트륨 45.5 g을 첨가하여 교반하고 용해시킴으로써, 카본 나노 튜브 분산액을 얻었다. 500 ml 가지형 플라스크에 상기 카본 나노 튜브 분산액 5.05 g과 수분 함유율 25%의 AN94-MAA6 공중합체 20 g 및 물 45.6 ml, 티오시안산나트륨 41.8 g을 계량하여 취하고, 교반하여 슬러리형으로 하였다. 실온에서 2시간 교반한 후, 증발기로 물 12.2 g을 증류 제거하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 1에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1A와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 2에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 확인한 결과, 실시예 1A와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.

[0086] 실시예 13A

[0087] 500 ml 가지형 플라스크에 AN94-MAA6 공중합체 15 g, 물 50.6 ml 및 티오시안산나트륨 41.8 g을 계량하여 취하고, 60~80℃에서 10분간 교반한 후, 서서히 실온까지 냉각시켜 고분자 용액을 얻었다. 여기에 실시예 12A에서 조제한 카본 나노 튜브 분산액 5.05 g을 첨가하여 실온에서 2시간 교반한 후, 증발기로 물 12.2 g을 증류 제거하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 1에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1A와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 2에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 확인한 결과, 실시예 1A와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.

[0088] 실시예 14A

[0089] 물 93 ml에 양성 분자 3-(N,N-디메틸미리스틸암모니오)프로판술포네이트 3 g을 첨가하여, 실온에서 5분간 교반하였다. 여기에 다층 카본 나노 튜브(Bayer사 제조 Baytubes) 3 g을 첨가한 후, 오토클레이브 내에서 130℃, 1.5 기압으로 약 2시간 습윤 처리를 하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 비드밀을 이용하여 40 Hz로 교반하면서, 약 90분간 카본 나노 튜브를 양성 분자의 수용액에 분산하였다. 또한, 폴리옥시에틸렌알킬라우릴에테르술포네이트 1 g을 첨가하여, 약 5분간 약하게 교반하여 안정화 처리하여 다층 카본 나노 튜브 분산액을 얻었다. 한편, 500 ml 가지형 플라스크에 AN94-MAA6 공중합체 15 g, 물 36.15 ml 및 티오시안산나트륨 44.2 g을 계량하여 취하고, 교반하여 현탁액으로 하였다. 이 현탁액에 상기 카본 나노 튜브 분산액 5 g을 첨가하여 80℃에서 10분간 교반한 후, 서서히 실온까지 냉각시켜 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 1에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1A와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 2에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 확인한 결과, 실시예 1A와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.

[0090] 실시예 15A

[0091] 물 1000 ml에 양성 분자 3-[(3-콜라미도프로필)디메틸암모니오]-1-프로판술포네이트 5 g을 첨가하여, 실온에서 5분간 교반하였다. 여기에 단층 카본 나노 튜브(CNI사 제조, Hipco) 5 g을 첨가한 후, 오토클레이브 내에서 130℃, 1.5 기압으로 약 2시간 습윤 처리를 하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 비드밀(지르코늄 비드, 직경 0.65 mm)을 이용하여 40 Hz로 교반하면서, 약 90분간 카본 나노 튜브를 양성 분자의 수용액에 분산하였다. 또한, 에틸렌 글리콜 1 g을 첨가하고, 약 5분간 약하게 교반함으로써 안정화 처리를 행하여, 카본 나노 튜브 분산액을 얻었다. 500 ml 가지형 플라스크에 상기 카본 나노 튜브 분산액 30.7 g과 물 17.7 ml를 계량하여 취하고, 교반하면서 티오시안산나트륨 44.2 g을 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 실온에서 교반하면서 수분 함유율 25%의 AN94-MAA6 공중합체 20 g을 첨가한 후, 실온에서 1시간 교반하였다. 그 후, 증발기로 물 12.2 g을 증류 제거하여, 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 1에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1A와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 2에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 확인한 결과, 실시예 1A와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.

[0092] 비교예 1A

[0093] 500 ml 가지형 플라스크에 물 39.2 ml와 수분 함유율 25%의 AN94-MAA6 공중합체 20 g을 계량하여 취하고, 교반하여 슬러리형으로 하였다. 교반하면서 티오시안산나트륨 44.2 g을 2시간에 걸쳐 첨가하였다. 실온에서 1시간 교반한 후, 60℃까지 가열하여 균일한 방사 원액을 얻었다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1A와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 2에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 확인한 결과, 실시예 1A와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.

[0094] 비교예 2A

[0095] 방사 원액의 조제: 디메틸포름아미드 600 ml에 이층 카본 나노 튜브(Unidym사 제조 XO 그레이드) 0.025 g을 첨가하고, 초음파 장치(BRANSON 3510R MT)로 42 kHz, 100 W의 초음파를 36시간 조사하였다. 이 분산액을 합계 6

개 조제하였다. 500 ml 3구 플라스크 중에서 디메틸포름아미드 100 ml를 교반하면서 건조시킨 AN94-MAA6 공중합체 15 g을 30분간에 걸쳐 첨가하였다. 70℃에서 15분간 가열하여 균일한 용액으로 하였다. 실온까지 방냉후, 상기 카본 나노 튜브 분산액을 150 ml씩 첨가하여 디메틸포름아미드 3600 ml를 증류 제거하여 방사 원액으로 하였다.

[0096] 방사: 상기 방사 원액을 80℃에서 구멍 직경 0.15 mm, 구멍수 1의 방사 구멍으로부터 압출하고, 에어갭 길이 40 mm를 거쳐 -60℃로 냉각시킨 메탄올 15 l로 이루어진 응고욕 중에 도입하여, 실을 권취하였다. -60℃의 메탄올 중에 24시간 실을 침지한 후 9배 연신을 행하고, 아미노 변성 실리콘 유제를 부여하여, 150℃, 5분간 건조시킴으로써, 단사 섬도 1.8 dTex의 전구체 섬유를 얻었다. 이 섬유의 단면 형상을 도 2에 나타낸다. 도 2로부터 알 수 있듯이, 이 전구체 섬유는 대략 원형 단면이 아니라, 왜곡된 단면 형상을 하고 있다.

[0097] 참고예 1A 습윤 처리가 없는 예

[0098] 물 1000 ml에 양성 분자 3-(N,N-디메틸미리스틸암모니오)프로판술포네이트 5 g을 첨가하여, 실온에서 5분간 교반하였다. 여기에 이층 카본 나노 튜브(Unidym사 제조 XO 그레이드) 5 g을 첨가한 후, 비드밀(Dyno-mill, 스위스에서 제조, 지르코늄 비드, 직경 0.65 mm)을 이용하여 40 Hz로 교반하면서, 약 270분간 카본 나노 튜브를 양성 분자의 수용액에 분산하였다. 또한, 폴리옥시에틸렌알킬라우릴에테르술포네이트 3 g을 첨가하고, 약 5분간 약하게 교반함으로써 안정화 처리를 행하여, 카본 나노 튜브 분산액을 얻었다. 로그본 날개를 이용한 500 ml 세퍼러블 플라스크에 상기 카본 나노 튜브 분산액 30.7 g과 수분 함유율 25%의 AN94-MAA6 공중합체 20 g, 및 물 17.7 ml를 계량하여 취하고, 교반하여 슬러리형으로 하였다. 교반하면서 티오시안산나트륨 44.2 g을 2시간에 걸쳐 첨가하였다. 실온에서 1시간 교반한 후, 감압하에서 욕 온도를 최대 90℃까지 승온시키면서 물 12.2 g을 증류 제거하여, 방사 원액을 얻었다. 이것을 이용하여 실시예 1A와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 2에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 확인한 결과, 실시예 1A와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다. 참고예 1A에서는, 실시예 1A~15A와 비교하여 카본 나노 튜브의 분산에 약 3 배의 시간이 필요하였다.

[0099] 참고예 2A 안정화 처리가 없는 예

[0100] 물 1000 ml에 양성 분자 3-(N,N-디메틸미리스틸암모니오)프로판술포네이트 5 g을 첨가하여, 실온에서 5분간 교반하였다. 여기에 이층 카본 나노 튜브(Unidym사 제조 XO 그레이드) 5 g을 첨가한 후, 오토클레이브(Hirayama 제조, HICLAVE HG-50)를 사용하여, 130℃, 1.5 기압으로 약 2시간 습윤 처리를 하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 비드밀(Dyno-mill, 스위스에서 제조, 지르코늄 비드, 직경 0.65 mm)을 이용하여 40 Hz로 교반하면서, 약 90분간 카본 나노 튜브를 양성 분자의 수용액에 분산하여, 카본 나노 튜브 분산액을 얻었다. 안정화 처리는 행하지 않았다. 이 분산액을 2주간 정치해 둔 결과, 카본 나노 튜브끼리의 응집이 발생하여, 용기의 바닥에 흑색 고체가 나타났다. 실시예 1A~15A와 같이 안정화 처리를 행하여 조제한 카본 나노 튜브 분산액은, 2주간 정치해 두어도 카본 나노 튜브의 응집은 확인되지 않았다.

표 1

방사 원액의 조성(중량%)

	양성 분자	안정화제	폴리아크릴로 니트릴계 폴리머	로단염	카본 나노 튜브
실시예 1A	0.15	0.09	14.9	44.0	0.15
실시예 2A	0.15	0.09	14.9	44.0	0.15
실시예 3A	0.15	0.09	14.9	44.0	0.15
실시예 4A	0.15	0.09	14.9	44.0	0.15
실시예 5A	0.15	0.09	14.9	44.0	0.15
실시예 6A	0.15	0.09	14.9	44.0	0.15
실시예 7A	0.15	0.09	14.9	44.0	0.15
실시예 8A	0.15	0.09	14.9	44.0	0.15
실시예 9A	0.15	0.09	14.9	44.0	0.03
실시예 10A	0.15	0.09	14.9	44.0	0.15
실시예 11A	0.15	0.09	14.9	44.0	0.15
실시예 12A	0.15	0.05	15.0	44.0	0.16
실시예 13A	0.15	0.05	15.0	44.0	0.16
실시예 14A	0.15	0.05	15.0	44.0	0.16
실시예 15A	0.15	0.09	14.9	44.0	0.15

[0101]

표 2

전구체 섬유의 단면 형상 및 탄소 섬유의 물성									
	실시예 1A	실시예 2A	실시예 3A	실시예 4A	실시예 5A	실시예 6A	실시예 7A	실시예 8A	실시예 9A
카본 나노 튜브	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
방사 원액의 용제	로단염 수용액	로단염 수용액	로단염 수용액	로단염 수용액	로단염 수용액	로단염 수용액	로단염 수용액	로단염 수용액	로단염 수용액
양성 분자(분산제)	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
전구체 섬유의 단면 형상	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형
탄소 섬유의 인장 강도	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
탄소 섬유의 인장 탄성율	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○
	실시예 10A	실시예 11A	실시예 12A	실시예 13A	실시예 14A	실시예 15A	비교예 1A	비교예 2A	비교예 3A
카본 나노 튜브	있음	있음	있음	있음	있음	있음	없음	있음	있음
방사 원액의 용제	로단염 수용액	로단염 수용액	로단염 수용액	로단염 수용액	로단염 수용액	로단염 수용액	로단염 수용액	DMF	로단염 수용액
양성 분자(분산제)	있음	있음	있음	있음	있음	있음	없음	없음	있음
전구체 섬유의 단면 형상	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형	왜곡된 형상	대략 원형
탄소 섬유의 인장 강도	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	◎
탄소 섬유의 인장 탄성율	◎	◎	◎	○	◎	○	×	○	◎

[0103] 인장 강도: 4.5 GPa 이상을 ◎, 3.5 GPa 이상을 ○, 3.5 GPa 미만을 ×로 하였다.

[0104] 인장 탄성율: 500 GPa 이상을 ◎, 400 GPa 이상을 ○, 400 GPa 미만을 ×로 하였다.

[0105] 표 2로부터 알 수 있듯이, 카본 나노 튜브를 첨가하고, 방사 원액의 용제로서 로단염 수용액을 사용하고, 분산제로서 양성 분자를 사용한 실시예 1A~15A 및 비교예 1A는 모두 높은 인장 강도 및 인장 탄성율의 탄소 섬유가 얻어지고 있는 데 비해, 카본 나노 튜브를 사용하지 않고, 양성 분자를 사용하지 않은 비교예 1A(종래의 일반적인 PAN계 탄소 섬유)는, 인장 강도는 높지만 인장 탄성율이 떨어졌다. 또한, 카본 나노 튜브는 사용하였지만, 방사 원액의 용제로서 DMF를 사용하고, 양성 분자도 사용하지 않은 비교예 2A(특허문헌 1의 탄소 섬유)는, 인장 탄성율은 비교예 1A보다 높지만, 섬유의 단면이 왜곡되어 있기 때문에, 인장 강도가 떨어졌다.

[0106] 실시예 1B

[0107] 방사 원액의 조제: 물 1000 ml에 양성 분자 3-(N,N-디메틸미리스틸암모니오)프로판술포네이트 5 g을 첨가하여, 실온에서 5분간 교반하였다. 여기에 이층 카본 나노 튜브(Unidym사 제조 XO 그레이트) 5 g을 첨가한 후, 오토클레이브(Hirayama 제조, HICLAVE HG-50)를 이용하여, 130℃, 1.5 기압으로 약 2시간 습윤 처리를 하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 비드밀(Dyno-mill, 스위스에서 제조, 지르코늄 비드, 직경 0.65 mm)을 이용하여 40 Hz로 교반하면서, 약 90분간 카본 나노 튜브를 양성 분자의 수용액에 분산하였다. 또한, 폴리옥시에틸렌알킬라우릴에테르술포네이트 3 g을 첨가하여 약 5분간 약하게 교반함으로써 안정화 처리를 행하여, 카본 나노 튜브 분산액을 얻었다. 상기 카본 나노 튜브 분산액 30 g과 수분 함유율 25%의 AN94-MAA6 공중합체 20 g 및 물 19.6 ml를 계량하여 취하고, 교반하여 슬러리형으로 하였다. 교반하면서 염화아연 51 g을 2시간에 걸쳐 첨가하였다. 실온에서 1시간 교반한 후, 감압하에서 욕 온도를 최대 90℃까지 승온시키면서 물 20.4 g을 증류 제거하여, 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 3에 나타낸다.

[0108] 방사: 상기 방사 원액을 80℃에서 구멍 직경 0.15 mm, 구멍수 10의 방사 구멍으로부터 압출하고, 에어젯 길이 5 mm를 거쳐 0℃의 15 중량% 염화아연 수용액 15 l로 이루어진 응고욕 중에 도입한 후, 5 중량% 염화아연 수용액으로 세정하였다. 그 후, 2배로 연신하고, 물로 세정하고, 또한 0.2 중량% 질산으로 세정하였다. 그 후, 이 실을 끓는 물 속에서 3배 연신을 행하고, 아미노 변성 실리콘 유제를 부여하여, 150℃, 5분간 건조시킴으로써, 단사 섬도 1.3 dTex의 전구체 섬유를 얻었다. 얻어진 전구체 섬유의 단면 형상을 전자 현미경으로 확인한 결과, 대략 원형 단면이었다.

- [0109] 내염화 처리: 상기 전구체 섬유를 공기 중에서 일정 길이로, 1단계 220℃, 2단계 230℃, 3단계 240℃, 4단계 250℃에서 각각 1시간 가열하여, 비중 1.38의 내염화 처리사를 얻었다.
- [0110] 예비 탄소화 처리: 상기 내염화 처리사를 질소 기류 중에서 일정 길이로, 700℃에서 2분간 가열하여 예비 탄소화 처리사를 얻었다.
- [0111] 탄소화 처리: 상기 예비 탄소화 처리사를 질소 기류 중에서 일정 길이로, 1300℃에서 2분간 가열하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 4에 나타낸다.
- [0112] 실시예 2B
- [0113] 이층 카본 나노 튜브 대신 단층 카본 나노 튜브(CNI사 제조 Hipco)를 사용하여 실시예 1B와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 3에 나타낸다. 이것을 또한 자전 공전형 믹서로 3시간 교반하여 최종 방사 원액으로 하였다. 실시예 1B와 동일하게 하여 방사, 예비 탄소화 처리 및 탄소화 처리를 하여, 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 4에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 전자 현미경으로 확인한 결과, 실시예 1B와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0114] 실시예 3B
- [0115] 실시예 1B에서 이층 카본 나노 튜브 대신 다층 카본 나노 튜브(Bayer사 제조 Baytubes)를 사용한 것 외에는, 실시예 1B와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 3에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1B와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 4에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 전자 현미경으로 확인한 결과, 실시예 1B와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0116] 실시예 4B
- [0117] 실시예 1B에서 AN94-MAA6 공중합체 대신 AN95-MA5 공중합체를 사용한 것 외에는, 실시예 1B와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 3에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1B와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 4에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 전자 현미경으로 확인한 결과, 실시예 1B와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0118] 실시예 5B
- [0119] 실시예 3B에서 AN94-MAA6 공중합체 대신 AN95-MAA4-IA1 공중합체를 사용한 것 외에는, 실시예 3B와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 3에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 3B와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 4에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 전자 현미경으로 확인한 결과, 실시예 1B와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0120] 실시예 6B
- [0121] 실시예 1B에서 AN94-MAA6 공중합체 대신 PAN을 사용한 것 외에는, 실시예 1B와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 3에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1B와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 4에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 전자 현미경으로 확인한 결과, 실시예 1B와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0122] 실시예 7B
- [0123] 실시예 6B에서 이층 카본 나노 튜브 대신 단층 카본 나노 튜브를 사용하고, 실시예 2B와 동일하게 자전 공전형 믹서로 3시간 교반하여 방사 도프를 제조한 것 외에는, 실시예 6B와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 3에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 6B와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 4에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 전자 현미경으로 확인한 결과, 실시예 1B와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0124] 실시예 8B
- [0125] 실시예 4B에서 이층 카본 나노 튜브 대신 다층 카본 나노 튜브를 사용한 것 외에는, 실시예 4B와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 3에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 4B와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 4에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 전자 현미경으로 확인한 결과, 실시예 1B와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.

- [0126] 실시예 9B
- [0127] 실시예 1B에서 이층 카본 나노 튜브 1.0 g을 사용한 것 외에는, 실시예 1B와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 3에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1B와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 4에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 전자 현미경으로 확인한 결과, 실시예 1B와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0128] 실시예 10B
- [0129] 실시예 3B에서 양성 분자로서 3-(N,N-디메틸스테아릴암모니오)프로판술포네이트 5 g을 사용한 것 외에는, 실시예 3B와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 3에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 3B와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 4에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 전자 현미경으로 확인한 결과, 실시예 1B와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0130] 실시예 11B
- [0131] 실시예 1B에서 양성 분자로서 3-[(3-콜아미도프로필)디메틸암모니오]-1-프로판술포네이트 5 g을 사용한 것 외에는, 실시예 1B와 동일하게 하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 3에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1B와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 4에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 전자 현미경으로 확인한 결과, 실시예 1B와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0132] 실시예 12B
- [0133] 물 37.2 ml에 양성 분자 3-(N,N-디메틸미리스틸암모니오)프로판술포네이트 3 g을 첨가하여, 실온에서 5분간 교반하였다. 여기에 다층 카본 나노 튜브(Bayer사 제조 Baytubes) 3 g을 첨가한 후, 오토클레이브 내에서 130℃, 1.5 기압으로 약 2시간 습윤 처리를 하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 비드밀을 이용하여 40 Hz로 교반하면서, 약 90분간 카본 나노 튜브를 양성 분자의 수용액에 분산하였다. 또한, 폴리옥시에틸렌알킬라우틸에테르술포네이트 1 g을 첨가하고, 약 5분간 약하게 교반하여 안정화 처리하였다. 여기에 염화아연 55.8 g 첨가하고 교반하여 용해시킴으로써, 카본 나노 튜브 분산액을 얻었다. 500 ml 가지형 플라스크에 상기 카본 나노 튜브 분산액 5 g과 수분 함유율 25%의 AN94-MAA6 공중합체 20 g 및 물 44.6 g을 계량하여 취하고, 교반하여 슬러리형으로 하였다. 실온에서 2시간 교반한 후, 증발기로 물 20.4 g을 증류 제거하여, 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 3에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1B와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 4에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 전자 현미경으로 확인한 결과, 실시예 1B와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0134] 실시예 13B
- [0135] 500 ml 가지형 플라스크에 AN94-MAA6 공중합체 15 g, 물 49.55 ml 및 염화아연 51 g을 계량하여 취하고, 60~80℃에서 10분간 교반한 후, 서서히 실온까지 냉각시켜 고분자 용액을 얻었다. 여기에 실시예 12B에서 조제한 카본 나노 튜브 분산액 5 g을 첨가하여 실온에서 2시간 교반한 후, 증발기로 물 20.4 g을 증류 제거하여 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 3에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1B와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 4에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 전자 현미경으로 확인한 결과, 실시예 1B와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.
- [0136] 실시예 14B
- [0137] 물 93 ml에 양성 분자 3-(N,N-디메틸미리스틸암모니오)프로판술포네이트 3 g을 첨가하여, 실온에서 5분간 교반하였다. 여기에 다층 카본 나노 튜브(Bayer사 제조 Baytubes) 3 g을 첨가한 후, 오토클레이브 내에서 130℃, 1.5 기압으로 약 2시간 습윤 처리를 하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 비드밀을 이용하여 40 Hz로 교반하면서, 약 90분간 카본 나노 튜브를 양성 분자의 수용액에 분산하였다. 또한, 폴리옥시에틸렌알킬라우틸에테르술포네이트 1 g을 첨가하고, 약 5분간 약하게 교반하여 안정화 처리하여, 다층 카본 나노 튜브 분산액을 얻었다. 한편, 500 ml 가지형 플라스크에 AN94-MAA6 공중합체 15 g, 물 29.15 ml 및 염화아연 51 g을 계량하여 취하고, 교반하여 현탁액으로 하였다. 이 현탁액에 상기 카본 나노 튜브 분산액 5 g을 첨가하여 80℃에서 10분간 교반한 후, 서서히 실온까지 냉각시켜 방사 원액을 얻었다. 얻어진 방사 원액의 조성을 표 3에 나타낸다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1B와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 4에

나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 전자 현미경으로 확인한 결과, 실시예 1B와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.

[0138] 비교예 1B

[0139] 500 ml 가지형 플라스크에 물 39.2 ml와 수분 함유율 25%의 AN94-MAA6 공중합체 20 g을 계량하여 취하고, 교반하여 슬러리형으로 하였다. 교반하면서 염화아연 44.2 g을 2시간에 걸쳐 첨가하였다. 실온에서 1시간 교반한 후, 60℃까지 가열하여 균일한 방사 원액을 얻었다. 이 방사 원액을 이용하여 실시예 1B와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 4에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 전자 현미경으로 확인한 결과, 실시예 1B와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다.

[0140] 참고예 1B 습윤 처리가 없는 예

[0141] 물 1000 ml에 양성 분자 3-(N,N-디메틸미리스틸암모니오)프로판술포네이트 5 g을 첨가하여, 실온에서 5분간 교반하였다. 여기에 이층 카본 나노 튜브(Unidym사 제조 XO 그레이드) 5 g을 첨가한 후, 비드밀(Dyno-mill, 스위스에서 제조, 지르코늄 비드, 직경 0.65 mm)을 이용하여 40 Hz로 교반하면서, 약 270분간 카본 나노 튜브를 양성 분자의 수용액에 분산하였다. 또한, 폴리옥시에틸렌알킬라우릴에테르술포네이트 3 g을 첨가하고, 약 5분간 약하게 교반함으로써 안정화 처리를 행하여, 카본 나노 튜브 분산액을 얻었다. 상기 카본 나노 튜브 분산액 30.7 g과 수분 함유율 25%의 AN94-MAA6 공중합체 20 g 및 물 19.55 ml를 계량하여 취하고, 교반하여 슬러리형으로 하였다. 교반하면서 염화아연 51 g을 2시간에 걸쳐 첨가하였다. 실온에서 1시간 교반한 후, 감압하에서 욕온도를 최대 90℃까지 승온시키면서 물 20.4 g을 증류 제거하여, 방사 원액을 얻었다. 이것을 이용하여 실시예 1B와 동일하게 하여 탄소 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소 섬유의 인장 강도 및 인장 탄성율을 표 4에 나타낸다. 전구체 섬유의 단면 형상을 전자 현미경으로 확인한 결과, 실시예 1B와 마찬가지로 대략 원형 단면이었다. 참고예 1B에서는, 실시예 1B~14B와 비교하여 카본 나노 튜브의 분산에 약 3배의 시간이 필요하였다.

[0142] 참고예 2B 안정화 처리가 없는 예

[0143] 물 1000 ml에 양성 분자 3-(N,N-디메틸미리스틸암모니오)프로판술포네이트 5 g을 첨가하여, 실온에서 5분간 교반하였다. 여기에 이층 카본 나노 튜브(Unidym사 제조 XO 그레이드) 5 g을 첨가한 후, 오토클레이브(Hirayama 제조, HICLAVE HG-50)를 사용하여, 130℃, 1.5 기압으로 약 2시간 습윤 처리를 하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 비드밀(Dyno-mill, 스위스에서 제조, 지르코늄 비드, 직경 0.65 mm)을 이용하여 40 Hz로 교반하면서, 약 90분간 카본 나노 튜브를 양성 분자의 수용액에 분산하여, 카본 나노 튜브 분산액을 얻었다. 안정화 처리는 행하지 않았다. 이 분산액을 2주간 정치해 둔 결과, 카본 나노 튜브끼리의 응집이 발생하여, 용기의 바닥에 흑색 고체가 나타났다. 실시예 1B~14B와 같이 안정화 처리를 행하여 조제한 카본 나노 튜브 분산액은, 2주간 정치해 두어도 카본 나노 튜브의 응집은 확인되지 않았다.

표 3

방사 원액의 조성(중량%)

	양성 분자	안정화제	폴리아크릴로 니트릴계 폴리머	염화아연	카본 나노 튜브
실시예 1B	0.15	0.09	14.9	60.0	0.15
실시예 2B	0.15	0.09	14.9	60.0	0.15
실시예 3B	0.15	0.09	14.9	60.0	0.15
실시예 4B	0.15	0.09	14.9	60.0	0.15
실시예 5B	0.15	0.09	14.9	60.0	0.15
실시예 6B	0.15	0.09	14.9	60.0	0.15
실시예 7B	0.15	0.09	14.9	60.0	0.15
실시예 8B	0.15	0.09	14.9	60.0	0.15
실시예 9B	0.15	0.09	14.9	60.0	0.03
실시예 10B	0.15	0.09	14.9	60.0	0.15
실시예 11B	0.15	0.09	14.9	60.0	0.15
실시예 12B	0.15	0.05	15.0	60.0	0.16
실시예 13B	0.15	0.05	15.0	60.0	0.16
실시예 14B	0.15	0.05	15.0	60.0	0.16

[0144]

표 4

전구체 섬유의 단면 형상 및 탄소 섬유의 물성								
	실시에 1B	실시에 2B	실시에 3B	실시에 4B	실시에 5B	실시에 6B	실시에 7B	실시에 8B
카본 나노 튜브	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
방사 원액의 용제	염화아연 수용액	염화아연 수용액	염화아연 수용액	염화아연 수용액	염화아연 수용액	염화아연 수용액	염화아연 수용액	염화아연 수용액
양성 분자(분산제)	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
전구체 섬유의 단면 형상	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형
탄소 섬유의 인장 강도	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
탄소 섬유의 인장 탄성율	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
	실시에 9B	실시에 10B	실시에 11B	실시에 12B	실시에 13B	실시에 14B	비교예 1B	참조예 1B
카본 나노 튜브	있음	있음	있음	있음	있음	있음	없음	있음
방사 원액의 용제	염화아연 수용액	염화아연 수용액	염화아연 수용액	염화아연 수용액	염화아연 수용액	염화아연 수용액	염화아연 수용액	염화아연 수용액
양성 분자(분산제)	있음	있음	있음	있음	있음	있음	없음	있음
전구체 섬유의 단면 형상	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형	대략 원형
탄소 섬유의 인장 강도	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
탄소 섬유의 인장 탄성율	○	◎	◎	◎	○	◎	×	◎

[0146] 인장 강도: 4.5 GPa 이상을 ◎, 3.5 GPa 이상을 ○, 3.5 GPa 미만을 ×로 하였다.

[0147] 인장 탄성율: 500 GPa 이상을 ◎, 400 GPa 이상을 ○, 400 GPa 미만을 ×로 하였다.

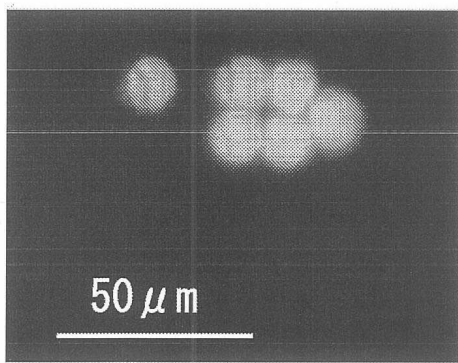
[0148] 표 4로부터 알 수 있듯이, 카본 나노 튜브를 첨가하고, 방사 원액의 용제로서 염화아연 수용액을 사용하고, 분산제로서 양성 분자를 사용한 실시에 1B~14B 및 비교예 1B는 모두 높은 인장 강도 및 인장 탄성율의 탄소 섬유가 얻어지고 있는 데 비해, 카본 나노 튜브를 사용하지 않고, 양성 분자를 사용하지 않은 비교예 1B(종래의 일반적인 PAN계 탄소 섬유)는, 인장 강도는 높지만 인장 탄성율이 떨어졌다. 또한, 카본 나노 튜브는 사용하였지만, 방사 원액의 용제로서 DMF를 사용하고, 양성 분자도 사용하지 않은 비교예 2A(특허문헌 1의 탄소 섬유)는, 인장 탄성율은 비교예 1B보다 높지만, 섬유의 단면이 왜곡되어 있기 때문에, 인장 강도가 떨어졌다.

산업상 이용가능성

[0149] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 전구체 섬유를 사용하면, 높은 인장 강도와 높은 인장 탄성율을 겸비한 탄소 섬유를 얻을 수 있다. 이러한 탄소 섬유는, 항공기 재료나 우주선 재료로서 매우 유용하다.

도면

도면1



도면2

