



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년01월30일
D01F 9/00 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0675599
D01F 9/127 (2006.01)	(24) 등록일자	2007년01월23일
C01B 31/02 (2006.01)		

(21) 출원번호	10-2005-7021290	(65) 공개번호	10-2006-0018216
(22) 출원일자	2005년11월09일	(43) 공개일자	2006년02월28일
심사청구일자	2005년12월28일		
번역문 제출일자	2005년11월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2004/006502	(87) 국제공개번호	WO 2004/099477
국제출원일자	2004년05월07일	국제공개일자	2004년11월18일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00131118 2003년05월09일 일본(JP)

(73) 특허권자 쇼와 덴코 가부시기가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1초메 13번 9고

(72) 발명자 요네타케 고이치로
일본국 야마가타켄 요네자와시 조난 4-3-16 야마가타 다이가쿠고우가
쿠부 나이

다카하시 다츠히로
일본국 야마가타켄 요네자와시 조난 4-3-16 야마가타 다이가쿠다이가
쿠잉 벤처 비즈니스 라보라토리 나이

야마모토 류지
일본국 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠 오카와초 5-1 쇼와덴코 가부
시기가이샤 켄큐카이하츠센타 나이

모리타 도시오
일본국 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠 오카와초 5-1 쇼와덴코 가부
시기가이샤 켄큐카이하츠센타 나이

(74) 대리인 하상구
하영욱

(56) 선행기술조사문헌
JP 2002-273741
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 오상균

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 직선성 미세 탄소 섬유 및 그것을 사용한 수지 복합체

(57) 요약

본 발명은 기상법 미세 탄소 섬유를 분쇄함으로써 얻어지는, 축을 따라 확장된 중공부를 포함하고, 평균 면간격(d_{002})이 0.345nm이하이고, 라만 산란법에서의 밴드(예컨대, $1,341\sim 1,349\text{cm}^{-1}$)의 피크 높이(I_d)와 상기 밴드(예컨대, $1,570\sim 1,578\text{cm}^{-1}$)의 피크 높이(I_g)의 비(I_d/I_g)는 0.1~2인 1~1,000nm의 외부 직경, 5~1,000의 종횡비 및 $2\sim 2,000\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET비표면적을 갖는 상기 축에 대하여 30° 이하의 굴곡각을 갖는 미세 탄소 섬유; 상기 미세 탄소 섬유가 외력의 인가에 의해 한 방향으로 배향된 상기 미세 탄소 섬유 및 매트릭스로서 수지를 포함하는 복합체; 및 그것의 제조방법 및 용도에 관한 것이다. 본 발명의 직선성 미세 탄소 섬유는 매트릭스 중에서 우수한 분산성을 나타내고, 외력의 인가에 의해 용이하게 배향되므로, 상기 탄소 섬유만이 또는 상기 미세 탄소 섬유 및 매트릭스 수지가 모두 한 방향으로 배향된 복합체를 제조할 수 있다.

대표도

도 3

특허청구의 범위

청구항 1.

섬유 필라멘트의 길이방향에 대하여 30° 이하의 굴곡각을 갖는 각각의 필라멘트를 보유하는 직선성을 갖는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 축을 따라 확장된 중공부를 포함하고, 1~1000nm의 외경, 5~1,000의 종횡비 및 $2\sim 2,000\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 갖는 각각의 섬유 필라멘트를 보유하는 미세 탄소 섬유에 있어서, X선 회절 측정법에 의해 측정되는 (002)면에서의 상기 탄소 섬유의 평균 면간격(d_{002})이 0.345nm이하이고, 상기 탄소 섬유의 라만 산란 스펙트럼에서의 $1,341\sim 1,349\text{cm}^{-1}$ 의 밴드의 피크 높이(I_d)와 상기 스펙트럼에서의 $1,570\sim 1,578\text{cm}^{-1}$ 의 밴드의 피크 높이(I_g)의 비, 즉 I_d/I_g 가 0.1~2인 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 미세 탄소 섬유의 일부분에 파단면을 갖는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 탄소 섬유를 구성하는 결정의 내부 또는 표면 상에 붕소가 0.001~5질량%의 양으로 함유되는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 미세 탄소 섬유의 표면의 적어도 일부분상에 도전성 재료층 및/또는 약한 자기장에 반응하는 금속성 또는 자성체층을 갖는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 미세 탄소 섬유의 표면 상에 산소 함유 기능기를 갖는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 이방성 자화율이 1×10^{-4} 이상인 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유.

청구항 8.

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 기재된 직선성을 갖는 미세 탄소 섬유가 전체를 기준으로 10부피%~90부피%의 양으로 포함되고, 30°이하의 굴곡각을 갖는 각각의 섬유 필라멘트를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유.

청구항 9.

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 기재된 30°이하의 굴곡각을 갖는 각각의 섬유 필라멘트를 보유하는 직선성을 갖는 미세 탄소 섬유와 매트릭스로서 수지를 포함하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체에 있어서, 상기 복합체에 외력을 인가함으로써 상기 미세 탄소 섬유만이 한 방향으로 배향되는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체.

청구항 10.

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 기재된 30°이하의 굴곡각을 갖는 각각의 섬유 필라멘트를 보유하는 직선성을 갖는 미세 탄소 섬유와 매트릭스로서 수지를 포함하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체에 있어서, 상기 복합체에 외력을 인가함으로써 상기 미세 탄소 섬유 및 매트릭스 수지가 모두 한 방향으로 배향되는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체.

청구항 11.

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 기재된 30°이하의 굴곡각을 갖는 각각의 섬유 필라멘트를 보유하는 직선성을 갖는 미세 탄소 섬유와 매트릭스로서 수지를 포함하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체에 있어서, 상기 미세 탄소 섬유는 상기 복합체에 외력을 인가함으로써 한 방향으로 정렬되고, 상기 매트릭스 수지는 상기 탄소 섬유의 정렬에 의해 야기된 배향과 동일한 방향으로 배향되는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체.

청구항 12.

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 기재된 30°이하의 굴곡각을 갖는 각각의 섬유 필라멘트를 보유하는 직선성을 갖는 미세 탄소 섬유와 매트릭스로서 수지를 포함하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체에 있어서, 상기 미세 탄소 섬유는 상기 복합체에 자기장을 인가함으로써 한 방향으로 정렬되고, 상기 매트릭스 수지는 상기 탄소 섬유의 정렬에 의해 야기된 배향과 동일한 방향으로 배향되는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체.

청구항 13.

제 9항에 있어서, 직선성을 갖는 상기 미세 탄소 섬유는 양은 1~30질량%인 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체.

청구항 14.

제 9항에 있어서, 상기 미세 탄소 섬유 이외에 5~80질량%의 양으로 5~50 μm 의 외경을 갖는 각각의 섬유 필라멘트를 보유하는 탄소 섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체.

청구항 15.

제 9항에 있어서, 상기 수지는 열경화성 수지, 광경화성 수지 또는 열가소성 수지인 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체.

청구항 16.

직선성을 갖는 미세 탄소 섬유를 함유하는 수지 조성물에 외력을 가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 미세 탄소 섬유가 한 방향으로 배향된 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체의 제조방법.

청구항 17.

제 16항에 있어서, 상기 외력은 자기장인 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체의 제조방법.

청구항 18.

제 9항에 기재된 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 재료.

청구항 19.

제 9항에 기재된 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 열전도성 재료.

청구항 20.

제 9항에 기재된 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 마찰마모 특성을 나타내는 재료.

청구항 21.

제 9항에 기재된 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 섬유 강화 구조 재료.

명세서

기술분야

본 발명은 필라멘트의 우수한 배향성이 확보되는 직선성을 나타내는 미세 탄소 섬유(이하, 상기 탄소 섬유는 "직선성 미세 탄소 섬유"로서 간단히 나타낼 수 있다)에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는 본 발명은 2,000°C 이상의 고온의 불활성 분위기하에 기상법 미세 탄소 섬유를 열처리하고, 이어서, 이와 같이 처리된 탄소 섬유를 분쇄함으로써 섬유 필라멘트의 영긴 응집체를 분해하거나 또는 분기된 섬유 필라멘트를 탈분기(debranching)시킴으로써 얻어진 직선성 미세 탄소 섬유; 및 상기 미세 탄소 섬유만이 배향되거나 또는 상기 미세 탄소 섬유 및 매트릭스 수지가 모두 배향된 상기 직선성 미세 탄소 섬유 및 매트릭스 수지를 함유하는 복합체에 관한 것이다.

본 발명의 직선성 미세 탄소 섬유는 수지 등의 매트릭스 중에서 우수한 분산성을 나타낸다. 상기 탄소 섬유 및 매트릭스 수지로부터의 수지 복합체의 제작시에 자기장 등의 외력이 상기 복합체에 가해지는 경우, 상기 탄소 섬유는 특정 방향으로 배향될 수 있다. 또한, 상기 매트릭스 수지는 상기 탄소 섬유의 기능에 의해 특정 방향으로 배향된다. 상기 수지 복합체는 도전성, 열전도성 또는 마찰마모 특성(tribological characteristic) 등을 개선시키기 위해 사용되는 충전제; 전계 방출 디스플레이(FED; field emission display)를 제조하기 위한 전자 방출 재료; 및 투명 전극, 전자과 차단재, 배향 필름 등을 형성하기 위한 재료로서 적합하다.

배경기술

미세 탄소 섬유는 고강도, 고탄성을 및 고도전성 등의 우수한 특성 때문에 각종 복합체에 사용되고 있다. 최근, 전자 기술의 발전과 함께 미세 탄소 섬유는 전자과 차단재나 대전방지재를 제조하기 위한 도전성 충전재용으로서 여겨지고 있고, 수지에 가해지는 정전 도포용 충전재나 투명 도전성 수지용 충전재로서 기대되고 있다. 또한, 우수한 마찰마모 특성 및 내후성에 의해, 미세 탄소 섬유는 전기 브러쉬 및 가변 저항기 등에 사용되는 것이 기대되고 있다. 또한, 미세 탄소 섬유는 높은 도전성, 높은 내열 전도성 및 내전자 이동성을 나타내므로, 고밀도 집적(large-scale integration(LSI)) 등의 디바이스를 형성하기 위한 배선 재료로서 주목되고 있다.

불활성 분위기하에 열처리를 통하여 유기 섬유의 탄소화에 의해 제조되는 통상의 탄소 섬유(예컨대, 폴리아크릴로니트릴(PAN)계 탄소 섬유, 피치계(pitch-based) 탄소 섬유나 셀룰로오스계 탄소 섬유)는 5~10 μ m의 비교적 큰 직경을 갖고, 낮은 도전성을 나타낸다. 따라서, 이와 같은 탄소 섬유는 강화 수지, 세라믹 재료 등을 위한 재료로서 일반적으로 사용된다.

1980년대에 천이 금속 촉매의 존재하에 탄화 수소 등의 기체의 열분해로 제조된 기상법 탄소 섬유에 대한 연구가 행해졌다. 이와 같은 방법은 약 0.1~0.2 μ m(약 100~200nm)의 직경 및 약 10~500의 종횡비를 갖는 탄소 섬유의 제작에 성공적으로 사용되고 있다.

예컨대, 하기 방법으로 제조된 미세 탄소 섬유가 알려져 있다: 원료로서의 벤젠 등의 유기 화합물과 촉매로서의 페로센 등의 유기 천이 금속 화합물이, 운반 가스와 함께 고온 반응로에 도입되어 기관 상에 탄소 섬유를 제조하는 방법(일본특허공개 소 60-27700호 공보); 탄소 섬유가 분산 상태로 제조되는 방법(일본특허공개 소 60-54998호 공보)(미국특허 제 4,572,813호); 또는 기관으로서 반응로상에 탄소 섬유가 성장하는 방법(일본특허공개 평7-150419호 공보).

이와 같은 미세 탄소 섬유가 2,000°C 이상에서 열처리되는 경우, 상기 탄소 섬유의 결정성이 매우 향상된다(즉, 상기 탄소 섬유가 용이하게 흑연화된다)고 생각되고, 상기 탄소 섬유는 개선된 도전성을 나타낸다. 따라서, 이와 같이 처리된 탄소 섬유는, 수지용 충전재나 2차 전지의 첨가제 등의 도전성 충전재로서 사용된다.

이와 같은 미세 탄소 섬유의 섬유 필라멘트의 특징은 그들의 형태 및 결정 구조에 있다. 상기 섬유 필라멘트는, 성장륜(growth ring)의 형상으로 동심 원통을 형성하도록 중공부(hollow space) 주위에 성장된 복수의 흑연판(6각형 탄소층) 및 중심부에 매우 가는 중공부를 포함하는 원통형 구조를 갖는다. 한편, 2,000°C 이상에서 열처리되는 탄소 섬유인 경우, 상기 탄소 섬유의 섬유 필라멘트의 단면은 다각형 형태라 추정되고, 어떤 경우에 있어서는 상기 흑연판간의 거리가 넓어져 공극이 형성된다.

이와 같은 미세 탄소 섬유의 섬유 필라멘트는 작은 직경을 갖고, 따라서 큰 종횡비를 갖는다. 일반적으로, 상기 섬유 필라멘트는 서로 엉켜 플러피(fluffy) 응집체를 형성한다.

예컨대, 기관으로서 반응로 벽상에 CVD(chemical vapor deposition; 화학 기상 증착법)에 의해 미세 탄소 섬유가 성장되는 경우, 금속성 촉매를 함유하는 원료는 상기 반응로 벽상에 성장된 미세 탄소 섬유에 연속적으로 공급되므로, 미세 탄소 섬유를 기관으로서의 이전의 기상법 탄소 섬유상에 더 성장시키므로 얼음이 뒤덮힌 나무와 같은 형태의 생성물이 얻어진다.

큰 중형비를 갖는 상기 미세 탄소 섬유나 얼음이 덮힌 나무와 같은 형태의 분기된 미세 탄소 섬유인 경우, 상기 탄소 섬유의 섬유 필라멘트는 서로 강하게 상호작용하여 상기 섬유 필라멘트는 엉키거나 또는 서로 엉켜 플러피 또는 블로키(blocky) 응집체가 형성된다. 따라서, 이와 같은 미세 탄소 섬유가 수지 또는 세라믹 재료 등의 매트릭스와 혼합되어 복합체가 제조되는 경우, 상기 미세 탄소 섬유는 매트릭스 중에 균일하게 분산되지 않고, 얻어진 복합체는 의도되는 전기적, 열적 및 기계적 특성이 달성되지 않는다.

상기와 같은 플로피나 블로키 응집체를 함유하는 낮은 벌크 밀도의 미세 탄소 섬유가 수지와 혼련되어 복합체가 제조되고, 상기 복합체의 박편을 광학 현미경이나 투과형 전자 현미경하에 관찰하는 경우, 상기 박편은 상기 미세 탄소 섬유에 함유된 응집체에서 기인된 많은 블랙 도트를 갖는다는 것이 확인된다. 상기 수지에 분산되지 않은 응집체는, 상기 복합체에 도전성 통로나 열전도성 통로로서 실질적으로 기여하지 않는다. 따라서, 상기 복합체에 도전성 통로나 열전도성 통로를 형성하기 위해, 상기 수지에 첨가되는 미세 탄소 섬유의 양은, 예컨대, 시뮬레이션에 의해 산출된 양보다 많이 증가되어야 한다. 그러나, 상기 수지에 첨가되는 미세 탄소 섬유의 양이 상술한 바와 같이 증가되는 경우, 상기 수지의 탄성력의 감소 및 상기 수지와 기관간의 접촉력 감소를 포함하는 다른 문제가 발생된다.

상기 수지 복합체의 기계적 특성의 열화없이 전기적, 열적 및 기계적 특성을 효율적으로 달성시키는 방법은, 수지에 배향된 미세 탄소 섬유의 제조방법이 포함된다. 상기 방법에 따라서, 소량의 미세 탄소 섬유가 수지에 첨가되는 경우라도, 얻어진 수지 복합체에 도전성 통로나 열전도성 통로가 형성될 수 있다.

수지에 배향된 미세 탄소 섬유의 제조방법은 단향성의 가압하에 상기 탄소 섬유 및 수지를 생성물로 성형하는 방법이다. 예컨대, 상기 미세 탄소 섬유 및 수지의 혼합물을 압력하에 압출기를 사용하여 성형을 실시하는 경우, 상기 미세 탄소 섬유는 압출 방향으로 수지 중에 배향될 수 있다(일본특허공개 2001-250894호 공보). 상기 방법에 있어서, 혼련 중에 전단 압력이 야기되므로, 탄소 섬유 필라멘트의 응집체는 어느 정도 분해될 수 있다. 그러나, 상기 방법에 있어서, 상기 응집체는 확실하게 분해되지 않으므로, 여전히 몇몇의 응집체가 상기 성형 생성물에 남아있다. 상기 성형 생성물에 배향된 탄소 섬유의 섬유 필라멘트가 현미경하에 상세히 관찰되는 경우, 상기 수지 중의 섬유 필라멘트는 전체적으로 상기 압출 방향과 평행인 방향으로 배향된다는 것이 확인되었으나, 이와 같이 배향된 섬유 필라멘트의 대부분은 상기 압출 방향에 대하여 $\pm 30^\circ$ 의 각도 이내로 기울어진다는 것이 확인된다. 따라서, 상기 수지 복합체의 특성을 개선시키기 위해, 상기 탄소 섬유의 배향도는 향상되어야 한다.

수지 중에 배향된 미세 탄소 섬유의 다른 제조방법은 열경화성 수지 등의 수지에 미세 탄소 섬유를 첨가하고, 상기 얻어진 혼합물에 자기장을 가하는 것이다(일본특허공개 2002-88257호 공보, 일본특허공개 2001-322139호 공보 및 일본특허공개 2002-273741호 공보). 상기 방법은 미세 탄소 섬유의 특징, 즉, 상기 탄소 섬유의 축 방향의 자성이 반경 방향의 자성과 다르다는 것이 이용된다. 상기 탄소 섬유의 축방향에 대한 평행한 방향의 반자기 감수율(diamagnetic susceptibility)이 반경방향의 반자기 감수율보다 낮고, 일반적으로 반자성체(diamagnetic substance)는 자기장을 반발하여 상기 시스템에서의 에너지를 안정화시킨다. 따라서, 상기 탄소 섬유축은 자기장의 방향, 즉, 반자기 자기화가 최소 수준으로 감소되는 방향으로 배향된다.

탄소 나노관 등의 통상의 미세 탄소 섬유는 매우 높은 중형비 및 구부러진 구조를 갖고 있다. 따라서, 이와 같은 통상의 미세 탄소 섬유가 수지와 혼합되는 경우, 자기장이 그 얻어진 혼합물에 가해지는 경우라도, 상기 탄소 섬유는 충분한 배향을 달성할 수 없다. 섬유 필라멘트의 응집체를 함유하는 미세 탄소 섬유인 경우, 반데르 발스힘에 의해 서로 달라붙은 섬유 필라멘트는 자기장에 의해 배향될 수 있지만, 서로 엉킨 섬유 필라멘트는 배향될 수 없다. 한편, 분기된 미세 탄소 섬유인 경우, 분기된 미세 탄소 섬유는 서로 간섭하므로 자기장의 방향으로 필라멘트가 재배치되는 것을 방해한다. 따라서, 성형 생성물이 상기와 같은 미세 탄소 섬유로부터 형성되는 경우, 상기 성형 생성물의 물리적 특성의 이방성; 즉, 자기장의 방향에서의 특성과 자기장에 대해 수직인 방향에서의 특성의 비가 작게 된다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 외력에 의해 용이하게 배향될 수 있는 직선성 미세 탄소 섬유 및 상기 탄소 섬유를 함유하는 수지 복합체를 제공하는 것에 있다. 상기 직선성 미세 탄소 섬유는, 수지 등의 매트릭스와 혼합되는 경우, 우수한 분산성, 밀착성, 도전성, 열전도성 및 마찰마모 특성을 지니게 하기 위하여 상기 직선성 미세 탄소 섬유는 흑연 구조의 발달을 위해 $2,000^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 기상법 탄소 섬유를 열처리하고, 이어서 이와 같이 처리된 탄소 섬유를 약하게 분쇄하여 섬유 필라멘트의 엉킨 응집체를 분해하거나 또는 분기된 섬유 필라멘트를 탈분기시킴으로써 제조된다.

자기장 등의 외력의 작용에 의해 매트릭스 중의 미세 탄소 섬유의 배향도를 향상시키기 위해서, 우선, 상기 탄소 섬유의 축 방향(세로 방향)과 반경 반향 방향에서의 이방성 자화율(anisotropic magnetic susceptibility)(축방향 및 반경 방향에서의 자화율의 차)이 증가되어야 하고, 그 다음으로 매트릭스 중에서 상기 섬유 필라멘트가 자유롭게 회전하거나, 이동할 수 있도록 상기 탄소 섬유의 섬유 필라멘트간의 간섭/상호 작용이 감소되어야 한다.

상기 문제를 해결하기 위해, 본 발명자들은 결정성을 발전시키기 위해 탄화수소 등의 열분해에 의해 얻어진 미세 탄소 섬유가 2,000℃ 이상의 고온에서 열처리되고, 이어서 이와 같이 처리된 탄소 섬유가 분쇄되는 경우, 상기 탄소 섬유의 섬유 필라멘트간의 상호 작용이 작게 되는 직선성 미세 탄소 섬유가 제조될 수 있다는 것을 발견하였다. 또한, 본 발명자들은 수지에 직선성 미세 탄소 섬유를 첨가하고, 그 얻어진 혼합물에 자기장 등의 외력을 가함으로써, 매트릭스로서의 수지와 탄소 섬유가 고도로 배향된 수지 복합체가 제조될 수 있다는 것을 발견하였고, 상기 복합체는 우수한 도전성 및 열전도성을 나타낸다는 것을 확인하였다.

따라서, 본 발명은 매트릭스 중에 고도로 배향될 수 있는 직선성 미세 탄소 섬유 및 상기 탄소 섬유를 포함하는 수지 복합체를 제공하고, 이하에 서술한다.

1. 섬유 필라멘트의 길이방향에 대하여 30°이하의 굴곡각(bending angle)을 갖는 각각의 필라멘트를 보유하는 직선성을 갖는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유.
2. 상기 1에 있어서, 축을 따라 확장된 중공부를 포함하고, 1~1000nm의 외경, 5~1,000의 종횡비 및 2~2,000m²/g의 BET비표면적을 갖는 각각의 섬유 필라멘트를 보유하는 미세 탄소 섬유에 있어서, X선 회절 측정법에 의해 측정되는 (002)면에서의 상기 탄소 섬유의 평균 면간격(d₀₀₂)이 0.345nm이하이고, 상기 탄소 섬유의 라만 산란 스펙트럼에서의 1,341~1,349cm⁻¹의 밴드의 피크 높이(Id)와 상기 스펙트럼에서의 1,570~1,578cm⁻¹의 밴드의 피크 높이(Ig)의 비, 즉 Id/Ig가 0.1~2인 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유.
3. 상기 1 또는 2에 있어서, 상기 미세 탄소 섬유의 일부분에 파단면(broken surface)을 갖는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유.
4. 상기 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 상기 탄소 섬유를 구성하는 결정의 내부 또는 표면 상에 붕소가 0.001~5질량%의 양으로 함유되는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유.
5. 상기 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 상기 미세 탄소 섬유의 표면의 적어도 일부분상에 도전성 재료층 및/또는 약한 자기장에 반응하는 금속성 또는 자성체층을 갖는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유.
6. 상기 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 미세 탄소 섬유의 표면 상에 산소 함유 기능기를 갖는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유.
7. 상기 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 이방성 자화율이 1×10⁻⁴이상인 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유.
8. 상기 1 내지 7 중 어느 하나에 기재된 직선성을 갖는 미세 탄소 섬유가 전체를 기준으로 10부피%~90부피%의 양으로 포함되고, 30°이하의 굴곡각을 갖는 각각의 섬유 필라멘트를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유.
9. 상기 1 내지 8 중 어느 하나에 기재된 30°이하의 굴곡각을 갖는 각각의 섬유 필라멘트를 보유하는 직선성을 갖는 미세 탄소 섬유와 매트릭스로서 수지를 포함하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체에 있어서, 상기 복합체에 외력을 인가함으로써 상기 미세 탄소 섬유만이 한 방향으로 배향되는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체.
10. 상기 1 내지 8 중 어느 하나에 기재된 30°이하의 굴곡각을 갖는 각각의 섬유 필라멘트를 보유하는 직선성을 갖는 미세 탄소 섬유와 매트릭스로서 수지를 포함하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체에 있어서, 상기 복합체에 외력을 인가함으로써 상기 미세 탄소 섬유 및 매트릭스 수지가 모두 한 방향으로 배향되는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체.

11. 상기 1 내지 8 중 어느 하나에 기재된 30°이하의 굴곡각을 갖는 각각의 섬유 필라멘트를 보유하는 직선성을 갖는 미세 탄소 섬유와 매트릭스로서 수지를 포함하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체에 있어서, 상기 미세 탄소 섬유는 상기 복합체에 외력을 인가함으로써 한 방향으로 정렬되고, 상기 매트릭스 수지는 상기 탄소 섬유의 정렬에 의해 야기된 배향과 동일한 방향으로 배향되는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체.
12. 상기 1 내지 8 중 어느 하나에 기재된 30°이하의 굴곡각을 갖는 각각의 섬유 필라멘트를 보유하는 직선성을 갖는 미세 탄소 섬유와 매트릭스로서 수지를 포함하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체에 있어서, 상기 미세 탄소 섬유는 상기 복합체에 자기장을 인가함으로써 한 방향으로 정렬되고, 상기 매트릭스 수지는 상기 탄소 섬유의 정렬에 의해 야기된 배향과 동일한 방향으로 배향되는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체.
13. 상기 9 또는 10에 있어서, 직선성을 갖는 상기 미세 탄소 섬유의 양은 1~30질량%인 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체.
14. 상기 9 내지 11 중 어느 하나에 있어서, 상기 미세 탄소 섬유 이외에 5~80질량%의 양으로 5~50 μ m의 외경을 갖는 각각의 섬유 필라멘트를 보유하는 탄소 섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체.
15. 상기 9 내지 11 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지는 열경화성 수지, 광경화성 수지 또는 열가소성 수지인 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체.
16. 직선성을 갖는 미세 탄소 섬유를 함유하는 수지 조성물에 외력을 가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 미세 탄소 섬유가 한 방향으로 배향된 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체의 제조방법.
17. 상기 16에 있어서, 상기 외력은 자기장인 것을 특징으로 하는 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체의 제조방법.
18. 상기 9 내지 15 중 어느 하나에 기재된 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 재료.
19. 상기 9 내지 15 중 어느 하나에 기재된 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 열전도성 재료.
20. 상기 9 내지 15 중 어느 하나에 기재된 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 마찰마모 특성을 나타내는 재료.
21. 상기 9 내지 15 중 어느 하나에 기재된 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 섬유 강화 구조 재료.

본 발명을 이하에 상세히 기재한다.

본 발명의 직선성 미세 탄소 섬유는 수지 등의 매트릭스와 혼합되는 경우, 우수한 분산성, 배향성, 도전성, 열전도성 및 마찰마모 특성을 나타내는 탄소 섬유를 제작하기 위하여 기상법 미세 탄소 섬유의 열처리 및 분쇄에 관한 조건에 대하여 검토하는 중에 발견되었다. 본 발명의 직선성 미세 탄소 섬유에 있어서, 상기 탄소 섬유의 섬유 필라멘트간의 상호작용은 작다. 따라서, 자기장 등의 외력의 인가에 의해 상기 직선성 미세 탄소 섬유는 용이하게 배향되고, 매트릭스 수지의 배향성을 향상시키는 효과가 나타난다.

본 발명의 미세 탄소 섬유 및 수지로 이루어지는 복합체(이하, 간단히, "수지 복합체"라 언급할 수 있다)는 우수한 도전성, 열전도성 및 마찰마모 특성을 나타내므로, 상기 복합체는 도전성 재료, 열전도성 재료, 마찰마모 특성을 나타내는 재료, 섬유 강화 구조 재료 등에 사용될 수 있다.

본 발명의 직선성 미세 탄소 섬유는 투명 전극을 형성하기 위한 충전재로서 사용되거나, 또는 전자 장치의 방열 부품, 전열 부품 및 마이크로기어 등의 정밀 기구의 마찰마모 특성을 나타내는 부품에 사용될 수 있다. 또한, 상기 직선성 미세 탄소

섬유는 전자파 차단 재료 또는 2차 전지 등의 도전성 부여 재료로서 사용되거나; 또는 FED용 에미터(emitter)에 사용될 수 있다. 또한, 상기 직선성 미세 탄소 섬유는 OPC드럼, 인쇄 회로판 등의 표면에 도전성을 부여하기 위한 재료로서 사용될 수 있다.

본 발명의 직선성 미세 탄소 섬유는 도면을 참조하면서 설명될 것이다(도 1~3). 도 1에 있어서, 상기 미세 탄소 섬유의 섬유 필라멘트는 실선(solid line)으로 개략적으로 나타내어진다. 도 1은 직선성 미세 탄소 섬유의 섬유 필라멘트를 나타내는 개략도이다. 상기 필라멘트의 길이 방향으로 확장된 선(도 1에서 참조번호 1)으로부터의 일탈의 각은 "굴곡각"(도 1에서 참조번호 2)으로서 정의되고, 30°이하의 굴곡각을 갖는 섬유 필라멘트로 이루어지는 미세 탄소 섬유는 직선성 미세 탄소 섬유로 정의된다. 상기 굴곡각은 1~30°가 바람직하고, 2~25°가 더욱 바람직하다. 다른 굴곡각을 갖는 섬유 필라멘트는 집합체로서 탄소 섬유에 존재하지만, 상기 탄소 섬유는 실질적으로 50°이상의 굴곡각을 갖는 섬유 필라멘트를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 30°이상의 굴곡각을 갖는 섬유 필라멘트로 이루어지는 미세 탄소 섬유가 수지와 혼합되는 경우, 자기장 등의 외력이 그 얻어진 혼합물에 가해지면 상기 섬유 필라멘트는 서로 접촉하게 되고, 상기 수지 중에 상기 미세 탄소 섬유를 배향시키는 것이 곤란하게 된다.

도 2의 주사형 전자 현미경 사진(×15,000)에 나타낸 바와 같이 2,800°C의 아르곤 분위기하에 기상법 미세 탄소 섬유를 열처리하여 얻어진 미세 탄소 섬유인 경우, 복수의 미세 탄소 섬유 필라멘트가 하나의 미세 탄소 섬유 필라멘트로부터 모든 방향으로 확장되어 있다. 또한, 현미경 사진에 나타나 있는 바와 같이, 몇몇의 인접된 미세 탄소 섬유 필라멘트가 서로 결합되어 있다. 이와 같이 분기된 미세 탄소 섬유에 있어서, 상기 탄소 섬유의 섬유 필라멘트는 서로 분리될 수 없다. 따라서, 상기 분기된 미세 탄소 섬유는 수지 등의 매트릭스에 균일하게 분산될 수도 없고, 또한, 외력에 의해 배향될 수도 없다.

도 3은 2,800°C의 아르곤 분위기하에 기상법 미세 탄소 섬유를 열처리하고, 이어서 고속 로터리밀을 사용하여 이와 같이 처리된 탄소 섬유를 분쇄함으로써 분기된 섬유 필라멘트를 탈분기시키고, 결합 또는 응집된 섬유 필라멘트를 분해시킴으로써 얻어진 미세 탄소 섬유의 주사형 전자 현미경 사진(×15,000)을 나타낸다. 상기 탄소 섬유의 섬유 필라멘트간의 상호작용은 적으므로 상기 직선성 미세 탄소 섬유는 수지 중에 균일하게 분산될 수 있다. 또한, 상기 직선성 미세 탄소 섬유는 자기장의 인가에 의해 고도로 배향될 수 있다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 직선성 미세 탄소 섬유는 2,800°C에서 불활성 분위기하에 기상법 미세 탄소 섬유를 열처리하고, 이어서, 이와 같이 처리된 탄소 섬유를 분쇄함으로써 얻어질 수 있다. 예컨대, 상기 열처리된 미세 탄소 섬유는 단시간 내의 충격력에 의해 분쇄되고, 상기 탄소 섬유의 섬유 필라멘트의 응집체 및 분기된 섬유 필라멘트는 분해 및 탈분기되고, 얻어진 탄소 섬유는 수지 중에서 높은 분산성을 나타낸다. 또한, 장시간에 걸쳐서 상기 미세 탄소 섬유에 충격력, 압축력, 전단력 및 마찰력이 가해지는 경우, 상기 얻어진 탄소 섬유는 작은 중형비를 나타낸다. 작은 중형비를 갖는 미세 탄소 섬유가 사용되는 경우, 수지 중에 상기 탄소 섬유를 배향하기 위해 요구되는 시간이 단축될 수 있다.

일반적으로, 본 발명에 사용되는 기상법 미세 탄소 섬유는 유기 천이 금속 화합물을 사용하여 유기 화합물을 열분해시킴으로써 제조할 수 있다.

상기 미세 탄소 섬유의 원료로서의 유기 화합물의 예로는 톨루엔, 벤젠, 나프탈렌, 에틸렌, 아세틸렌, 에탄, 천연 가스 및 일산화 탄소 등의 가스, 및 그들의 혼합물이 포함된다. 이들 중 톨루엔 및 벤젠 등의 방향족 탄화수소가 바람직하다.

유기 천이 금속 화합물은 촉매로서 천이 금속을 함유하고, 천이 금속으로서는 주기율표 IVa, Va, VIa, VIIa 또는 VIII족에 속하는 금속을 함유하는 유기 화합물이 포함된다. 페로센이나 니켈로센 등의 유기 천이 금속 화합물이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 촉진제로서 황 화합물이 사용될 수 있다. 상기 사용될 수 상기 황 화합물의 예로는, 황(단체(elementary-substance)), 티오펜 및 각종 티올이 포함된다.

상기 미세 탄소 섬유는 하기 절차에 따라서 제조된다. 상기 유기 화합물 및 유기 천이 금속 화합물, 및 필요에 따른 촉진제는 수소 등의 환원 가스와 혼합되고, 얻어진 혼합물은 800~1,300°C에서 가열된 반응로에 공급됨으로써 반응이 진행된다.

상기 유기 화합물 및 환원 가스간의 비율을 조절함으로써, 얻어지는 탄소 섬유의 직경이 제어될 수 있다.

상기 원료는 예컨대, 하기 방법에 의해 반응로에 공급될 수 있다: 상기 원료가 가스화된 후에 반응로에 도입되는 방법; 상기 원료가 운반 가스(환원 가스)를 사용하여 반응로에 액상으로 분무되는 방법; 또는 상기 원료가 정화 가스(즉, 운반 가스의 일부분)를 사용함으로써 가스화된 후, 반응로에 공급되는 방법. 바람직하게는 상기 원료가 운반가스를 사용함으로써 반응로에 액상으로 분무되는 방법이 사용된다.

수지 등의 매트릭스와 상기 미세 탄소 섬유의 접착성을 향상시키기 위해, 상기 탄소 섬유는 900~1,300℃에서의 불활성 분위기에 열처리(소성)를 실시하여 상기 미세 탄소 섬유의 표면에 증착된 타르 등의 유기성 물질을 제거하여도 좋다.

또한, 상기 미세 탄소 섬유의 이방성 자화율을 향상시키기 위해, 상기 탄소 섬유는 2,000~3,500℃에서의 불활성 분위기에 열수처리되어 결정성이 향상되어도 좋다.

상기 미세 탄소 섬유는 상기 로가 2,000℃ 이상의 목표 온도, 바람직하게는 2,300℃ 이상의 목표 온도를 유지할 수 있는 한, 어떠한 로를 사용하여 열처리되어도 좋다. 상기 로는 에치슨 로(Acheson furnace), 저항 로 및 고주파 로 등의 일반적으로 사용되는 로이어도 좋다. 필요에 따라서, 전기의 직접 인가를 통하여 분말 또는 성형 재료를 가열하기 위한 방법을 사용해도 좋다.

열처리는 비산화성 분위기, 바람직하게는 아르곤, 헬륨 및 네온 등의 회가스 중 1종 이상의 분위기하에서 행해진다. 생산성의 관점에서, 열처리는 가능한 짧은 기간내에 행해지는 것이 바람직하다. 미세 탄소 섬유가 장기간에 걸쳐 가열되는 경우, 상기 탄소 섬유는 소성되어 응집체를 형성하고, 그 결과, 낮은 생산성이 얻어진다. 따라서, 미세 탄소 섬유의 중심이 목표 온도로 가열된 후, 상기 탄소 섬유는 1시간 이상 그 온도를 유지할 필요는 없다.

본 발명의 직선성 미세 탄소 섬유의 각각의 섬유 필라멘트는 축을 따라 확장된 중공부를 포함하고, 1~1,000nm(바람직하게는 10~200nm)의 외경, 5~1,000(바람직하게는 5~500, 더욱 바람직하게는 10~200)의 종횡비, 및 2~2,000m²/g(바람직하게는 10~200m²/g)의 BET비표면적을 갖는다. X선 회절 분석법에 의해 측정되는 (002)면에서의 상기 탄소 섬유의 평균 면간격(d₀₀₂)은 0.345nm 이하이고, 0.336~0.340nm가 바람직하다. 상기 탄소 섬유의 로만 산란 스펙트럼의

1,341~1,349cm⁻¹ 또는 그 근방의 밴드의 피크 높이(I_d)와 상기 스펙트럼의 1,570~1,578cm⁻¹ 또는 그 근방의 밴드의 피크 높이(I_g)의 비; 즉 I_d/I_g는 0.1~2이다. 상기 탄소 섬유가 붕소(이하에 설명함) 등으로 도포되지 않는 경우, 상기 비 I_d/I_g는 0.1~0.5가 바람직한 반면에, 상기 탄소 섬유가 붕소 등으로 도포된 경우, 상기 비 I_d/I_g는 0.6~1.5가 바람직하다. 본 발명의 직선성 미세 탄소 섬유의 이방성 자화율은 1×10⁻⁴이상이 바람직하고, 2×10⁻⁴이상이 더욱 바람직하다.

상기 BET비표면적이 2,000m²/g을 초과하는 경우, 상기 탄소 섬유는 매트릭스로 충분하게 코팅될 수 없다. 따라서, 수지 복합체가 이와 같은 탄소 섬유로 제조되는 경우, 상기 복합체는 낮은 도전성, 열전도성 및 기계적 강도를 나타낸다.

1,000을 초과하는 종횡비(즉, 상기 탄소 섬유의 외부 직경에 대한 길이의 비)를 갖는 긴 탄소 섬유가 수지 중에 분산되고, 외력의 인가에 의해 배향되는 경우, 상기 탄소 섬유의 섬유 필라멘트가 서로 접촉하게 되어 상기 탄소 섬유는 충분한 배향성을 나타낼 수 없다.

X선 회절에 의해 측정되는 d₀₀₂가 0.345nm를 초과하는 경우, 즉, 흑연 결정이 불충분하게 형성되어, 충분한 이방성 자화율(예컨대, 1×10⁻⁴이상)이 얻어지지 않는 경우, 상기 미세 탄소 섬유는 자기장에 의해 배향되지 않을 수도 있다.

수지 등의 매트릭스 중에서의 분산성을 향상시키기 위해, 섬유 필라멘트의 응집체 및 분기된 미세 필라멘트를 함유하는 이와 같이 흑연화된 미세 탄소 섬유는 분쇄 처리가 실시된다. 섬유 필라멘트의 응집체를 분해하고, 또한 상기 미세 탄소 섬유의 분기된 섬유 필라멘트를 탈분기시킴으로써 수지 중에서의 상기 탄소 섬유의 분산성을 향상시키기 위해, 분쇄기, 노보로우터(novorotor), 핀 밀, 터보 밀, 원심분리 밀이나 고리형 밀 등의 분쇄 장치를 사용할 수 있다. 낮은 종횡비를 갖고, 높은 배향성을 나타내는 미세 탄소 섬유를 더 얻기 위해, 진동 밀, 볼 밀, 플래너터리 밀, 제트 밀 또는 콜로이드 밀 등의 분쇄 장치가 사용될 수 있다. 분쇄 처리에 의해 얻어지는 본 발명의 직선성 미세 탄소 섬유는 표면 상의 분기를 잘라내어 형성된 부분을 갖는 섬유 필라멘트나, 또는 말단에 파단면을 갖는 섬유 필라멘트를 포함한다.

상기 미세 탄소 섬유의 결정성을 더욱 발전시키고, 또한, 도전성을 더욱 개선시키기 위해, 2,000~3,500℃에서의 불활성 분위기의 열처리 동안, 상기 탄소 섬유는 탄화 붕소(B₄C), 산화 붕소(B₂O₃), 원자 붕소, 붕산(H₃BO₃) 및 붕산염 등의 붕소 화합물과 혼합되어도 좋다.

상기 미세 탄소 섬유에 첨가되는 붕소 화합물의 양은, 상기 붕소 화합물의 화학적 특성 및 물리적 특성에 따라서 달라지므로, 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 탄화 붕소(B₄C)가 사용되는 경우, 상기 탄화 붕소의 양은 분쇄되는 미세 탄소 섬유의

전체량에 대하여 0.05~10질량%이고, 0.1~5질량%가 바람직하다. 상기 미세 탄소 섬유가 붕소 화합물의 존재하에 열처리 되는 경우, 상기와 같이 흑연화된 미세 탄소 섬유로 이루어지는 탄소의 결정성(면간격 d_{002})이 향상되고, 상기 탄소 섬유는 향상된 도전성을 나타낸다.

상기 미세 탄소 섬유로 이루어지는 결정의 내부나 표면 상에 함유된 붕소의 양은 0.001~5질량, 바람직하게는 0.01~5질량%, 더욱 바람직하게는 0.1~3질량%이다. 상기 미세 탄소 섬유의 도전성이나 상기 수지에 대한 탄소 섬유의 친화성을 개선시키기 위해, 상기 탄소 섬유에 0.1질량% 이상의 양으로 붕소를 첨가하는 것이 바람직하다. 그러나, 흑연판에 있어서, 탄소에 대해 치환될 수 있는 붕소의 양은 약 3질량%이므로, 3질량% 이상(특히, 5질량% 이상)의 양으로 붕소가 상기 미세 탄소 섬유에 첨가되는 경우, 붕소는 도전성을 저감시킬 수 있는 탄화 붕소나 산화 붕소의 형태로 상기 탄소 섬유에 존재한다.

상기 미세 탄소 섬유의 도전성 및/또는 이방성 자화율을 개선시키기 위해, 상기 탄소 섬유의 표면의 적어도 일부분상에 약한 자기장에 대해 반응하는 도전성 재료층 및/또는 금속성이나 자성체층이 형성되어도 좋다. 예컨대, 상기 미세 탄소 섬유의 분쇄시에, 상기 탄소 섬유는 철, 코발트 및 니켈 등의 금속 미립자, 상기와 같은 금속을 함유하는 금속간 화합물의 미립자나, 또는 상기와 같은 금속의 산화물 미립자와 혼합됨으로써 상기 탄소 섬유의 표면 상에 상기 미립자들이 기계화학적으로 석출된다.

또한, 철, 코발트 및 니켈 등의 금속, 상기와 같은 금속을 함유하는 금속간 화합물이나, 또는 상기와 같은 금속의 산화물이 CVD, PVD(물리적 기상 증착(physical vapor deposition)), 전기 도금, 화학 도금, 용융 금속 사출 및 졸겔법 등에 의해 상기 미세 탄소 섬유의 표면 상에 석출되어도 좋다.

상기 미세 탄소 섬유의 친수성을 개선시키고, 매트릭스에 대한 상기 탄소 섬유의 친화성을 향상시키기 위해, 상기 탄소 섬유는 산화 처리가 실시되어 상기 탄소 섬유 표면 상에 산소 함유 관능기; 예컨대, 페놀성 히드록실기, 카르복실기, 퀴논기 또는 락톤기를 도입하여도 좋다. 상기 산화 처리법은 공기 산화법; 즉, 500~700°C에서의 공기 중에서 열처리하는 방법; 및 오존, 옥소산, 과산화 수소 등의 과산화물 또는 브롬 또는 염소 등의 할로겐 등의 산화제를 사용하는 방법이 포함된다.

본 발명의 미세 탄소 섬유는 10~90부피%의 양으로 30°이하의 굴곡각을 갖는 각각의 섬유 필라멘트를 보유하는, 직선성을 갖는 상술의 미세 탄소 섬유를 함유하는 미세 탄소 섬유를 포함한다.

본 발명의 수지 복합체에 함유되는 직선성 미세 탄소 섬유의 양은 1~30질량%가 바람직하다. 상기 양이 1질량% 미만이면, 상기 수지 복합체에 충분한 도전성 및 열전도성 통로가 형성될 수 없는 반면에, 상기 양이 30질량%를 초과하면, 상기 매트릭스 중에서 상기 탄소 섬유의 섬유 필라멘트가 서로 접촉됨으로써 상기 매트릭스 중에서 상기 탄소 섬유의 이동이나 순환이 곤란하게 되어, 상기 탄소 섬유는 충분한 배향성을 나타낼 수 없다.

본 발명의 수지 복합체에 사용되는 수지는 특별히 제한되지 않지만, 열경화성 수지, 광경화성 수지나 열가소성 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

사용되어도 좋은 열경화성 수지의 예로는, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리술폰, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지 및 페놀 수지가 포함된다. 사용되어도 좋은 열가소성 수지의 예로는, 나일론 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지 및 폴리아릴레이트 수지가 포함된다.

상기 미세 탄소 섬유를 배향하기 위해 요구되는 시간은 상기 수지의 점도에 따라서 달라진다. 상기 매트릭스 수지의 점도가 높을수록 자기장의 방향으로 상기 미세 탄소 섬유를 배향시키기 위해 요구되는 시간이 길어진다. 본 발명의 수지 복합체에 사용되는 수지의 점도는 1~1,000Pa·s가 바람직하고, 5~100Pa·s가 더욱 바람직하다.

본 발명의 수지 복합체에 상기 미세 탄소 섬유를 배향시키는 방법은 압출 성형 등의 유동 또는 전단계(shear-based) 방법; 또는 자기장 또는 전기장을 사용한 방법이 포함된다. 이들 중, 상기 탄소 섬유를 효율적으로, 또한 고도로 배향시킬 수 있으므로 직선성 및 발전된 흑연 결정 구조를 갖는 미세 탄소 섬유의 이방성 자화율을 사용한 자기장 배향법이 바람직하다. 자기장을 발생시키는 방법은, 영구 자석 및 전기 자석이 포함된다. 상기 자기장의 자속 밀도는 0.1~50테슬라가 바람직하고, 0.5~30테슬라가 더욱 바람직하며, 1~20테슬라가 더욱 더 바람직하다.

상기 매트릭스 수지는, 수지의 용융 온도(Tm) 근방의 온도에서 열경화성 수지를 경화시킴으로써 또는 열가소성 수지를 어닐링(열처리)시킴으로써 본 발명의 수지 복합체 중에서 배향될 수 있는 반면에, 상기 직선성 미세 탄소 섬유는 자기장 등에 의해 배향된다. 상기와 같은 방법에 의해, 상기 매트릭스 수지는 상기 직선성 미세 탄소 섬유의 길이 방향으로 배향되고, 이는 상기 매트릭스 수지의 배향을 위한 핵심이 된다.

본 발명의 수지 복합체는 상술의 미세 탄소 섬유 이외에 5~80질량%의 양으로 탄소 섬유(5~50 μ m의 외부 직경을 갖는 각각의 섬유 필라멘트를 함유하는 탄소 섬유)를 함유해도 좋다.

실시예

본 발명은 이하의 대표예를 참조로 더욱 자세히 설명되지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

직선성 미세 탄소 섬유의 직선성(상기 탄소 섬유의 길이 방향에 대한 굴곡각)은 주사형 현미경으로 관찰하여 얻어진 탄소 섬유의 명시야상(bright field image)의 분석에 의해 산출되었다.

상기 이방성 자화율의 측정 방법은 이하의 3개의 전형적인 방법이 포함된다.

(1)SQUID법(초전도 양자 간섭 소자 측정(superconducting quantum interference device measurement) 예컨대, 정밀 자기 측정 장치 MPMS-XLNS7min(Quantum Design Japan제작))

(2)자기 회전 토크 미터법, 및

(3)현탁법

각각의 방법에 의해 측정된 값은 실질적으로 동일하다고 경험적으로 확인되었다(Jpn. J. Appl. Phys. Vol 40, 2237(2001)).

상기 현탁법에 있어서, 예컨대, 탄소 섬유는 용제(용제의 밀도는 일반적으로 물 중에 브롬화 칼슘을 용해시킴으로써, 상기 탄소 섬유와 동일하게 조절된다.)에 분산되었고, 상기 혼합물은 전자석 TM-WV8615MRC-156(Tamagawa Co.,Ltd.제작)을 사용하여 자기장 내에서 스핀 배향된다. 상기 이방성 자화율은 회전 속도, 중형비 및 용제의 점도로부터 산출될 수 있다.

구체적으로는 상기 이방성 자화율 X_a 는 하기 식으로 산출될 수 있다:

$$X_a = 6n\mu_0 \{ \tau F(D) B^2 \}$$

n : 용제의 점도

$F(D)$: 중형비 등으로부터 산출된 폼인자(form factor)

μ_0 : 진공 중에서의 도자율(magnetic permeability)

B : 자속 밀도

τ : 회전 시간

실시예 1: 직선성 미세 탄소 섬유의 제조

벤젠, 페로센 및 황(질량비: 92:7:1)이 함께 혼합되어 액상 원료를 제조하였다. 상기 액상 원료는 운반가스로서 수소를 사용하여 1,200 $^{\circ}$ C로 가열된 반응로(내부 직경: 100mm, 높이: 2,500mm)에 분무되었다. 상기 원료의 공급량 및 수소의 유량은 각각 10g/분 및 60L/분으로 제어되었다.

상기 공정에 의해 얻어진 생성물(150g)이 흑연제 도가니(내부 직경: 100mm, 높이 150mm)에 채워졌고, 1시간 동안 1,000℃에서 아르곤 분위기하에 소성되었다. 이어서, 얻어진 생성물이 1시간 동안 2,800℃에서 아르곤 분위기하에 흑연화되어 반응 생성물(흑연화 탄소 섬유)이 얻어졌다. 상기 탄소 섬유는 200nm의 평균 직경, 150의 중형비 및 10m²/g의 BET비표면적을 갖는다는 것이 확인되었고, X선 회절분석법에 의해 측정된 d₀₀₂는 0.339nm라는 것이 확인되었으며, 상기 탄소 섬유의 로만 산란 스펙트럼에서의 1,341~1,349cm⁻¹의 밴드의 피크 높이(Id)와 상기 스펙트럼에서의 1,570~1,578cm⁻¹의 밴드의 피크 높이(Ig)의 비; 즉, Id/Ig는 0.15라는 것이 확인되었다. 도 2는 상기 반응 생성물의 주사형 전자 현미경 사진(×15,000)을 나타낸다.

상기 반응 생성물(60g) 및 스테인레스 스틸 볼(직경: 10mm)이 스테인레스 스틸 용기(내부 직경: 2,000cm³)에 채워졌고, 상기 생성물이 10분 동안 진동밀(MB1형 진동밀, Chuo Kakohki Co.,Ltd.제작)을 사용하여 분쇄되어 200nm의 평균 직경 및 50의 중형비를 갖고, 각각의 섬유 필라멘트가 상기 필라멘트의 주축에 대하여 20°이하의 굴곡각을 갖는 흑연화 미세 탄소 섬유를 제조하였다. 도 3은, 상기 흑연화 미세 탄소 섬유의 주사형 전자 현미경 사진(×15,000)을 나타낸다.

상기 현탁법에 의해 측정된 흑연화 미세 탄소 섬유의 이방성 자화율은 3.11×10^{-4} 이었다.

실시에 2: 직선성 미세 탄소 섬유의 제조

벤젠, 페로센 및 황(질량비: 92:7:1)이 함께 혼합되어 액상 원료를 제조하였다. 상기 액상 원료는 운반가스로서 수소를 사용하여 1,200℃로 가열된 반응로(내부 직경: 100mm, 높이: 2,500mm)에 분무되었다. 상기 원료의 공급량 및 수소의 유량은 각각 10g/분 및 200L/분으로 제어되었다.

상기 공정에 의해 얻어진 생성물(150g)이 흑연제 도가니(내부 직경: 100mm, 높이 150mm)에 채워졌고, 1시간 동안 1,000℃에서 아르곤 분위기하에 소성되었다. 이어서, 얻어진 생성물이 30분 동안 2,800℃에서 아르곤 분위기하에 흑연화되어 20nm의 평균 직경 및 150의 중형비를 갖는 흑연화 탄소 섬유가 얻어졌다.

상기 탄소 섬유(60g) 및 스테인레스 스틸 볼(직경: 10mm)이 스테인레스 스틸 용기(내부 직경: 2,000cm³)에 채워졌고, 상기 탄소 섬유가 10분 동안 진동밀(MB1형 진동밀, Chuo Kakohki Co.,Ltd.제작)을 사용하여 분쇄되어 20nm의 평균 직경 및 50의 중형비를 갖고, 각각의 섬유 필라멘트가 상기 필라멘트의 주축에 대하여 20°이하의 굴곡각을 갖는 흑연화 미세 탄소 섬유를 제조하였다.

실시에 3: 직선성 미세 탄소 섬유의 제조

벤젠, 페로센 및 티오펜(질량비: 91:7:2)이 함께 혼합되어 액상 원료를 제작하였다. 상기 액상 원료는 운반가스로서 수소를 사용하여 1,200℃로 가열된 반응로(내부 직경: 100mm, 높이: 2,500mm)에 분무되었다. 상기 원료의 공급량 및 수소의 유량은 각각 5g/분 및 60L/분으로 제어되었다.

상기 공정에 의해 얻어진 생성물(150g)이 흑연제 도가니(내부 직경: 100mm, 높이 150mm)에 채워졌고, 1시간 동안 1,000℃에서 아르곤 분위기하에 소성되었다. 이어서, 얻어진 생성물이 30분 동안 2,800℃에서 아르곤 분위기하에 흑연화되어 200nm의 평균 직경 및 1,200의 중형비를 갖는 흑연화 탄소 섬유가 얻어졌다.

마이크로젯(Yakushin Kikai Seisakusho제작)을 사용하여, 상기 얻어진 탄소 섬유(100g/분)가 분쇄 날개가 10,000rpm으로 회전되는 로터리 밀을 통과하여 그 탄소 섬유는 분쇄되어 200nm의 평균 직경 및 900의 중형비를 갖고, 각각의 섬유 필라멘트가 상기 필라멘트의 주축에 대하여 20°이하의 굴곡각을 갖는 흑연화 미세 탄소 섬유가 제조되었다.

비교예 1: 비교용 미세 탄소 섬유의 제조

벤젠, 페로센 및 황(질량비: 92: 7: 1)이 함께 혼합되어 액상 원료가 제조되었다. 상기 액상 원료는 180℃에서 가스화되었고, 상기 가스화 원료는 운반 가스로서 수소를 사용하여 1,200℃로 가열된 반응로(내부 직경: 100mm, 높이 2,500mm)에 공급되었다. 상기 원료의 공급량 및 상기 수소의 유량은 각각 10g/분 및 60L/분으로 제어되었다.

상기 공정에 의해 얻어진 생성물(150g)이 흑연제 도가니(내부 직경: 100mm, 높이 150mm)에 채워졌고, 1시간 동안 1,000℃에서 아르곤 분위기하에 소성되었다. 이어서, 얻어진 생성물이 1시간 동안 2,800℃에서 아르곤 분위기하에 흑연화되어 200nm의 평균 직경, 150의 종횡비를 갖는 구부러진 흑연화 탄소 섬유가 얻어졌다.

상기 탄소 섬유(60g) 및 스테인레스 스틸 볼(직경: 10mm)이 스테인레스 스틸 용기(내부 직경: 2,000cm³)에 채워졌고, 상기 탄소 섬유가 10분 동안 진동밀(MB1형 진동밀, Chuo Kakohki Co.,Ltd.제작)을 사용하여 분쇄되어 200nm의 평균 직경 및 50의 종횡비를 갖고, 각각의 섬유 필라멘트가 상기 필라멘트의 주축에 대하여 40°이상의 굴곡각을 갖는 흑연화 미세 탄소 섬유가 제조되었다.

표 1은, 실시예 1~3 및 비교예 1의 각각의 흑연화 미세 탄소 섬유의 직경, 종횡비 및 굴곡각을 나타낸다.

[표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
섬유 직경 (nm)	200	20	200	200
종횡비	50	50	900	50
굴곡각	20° 이하	20° 이하	20° 이하	40° 이상

실시예 4:

실시예 1에서 제조된 직선성 흑연화 미세 탄소 섬유(10질량%)가 불포화 폴리에스테르 수지(90질량%)와 혼합되었고, 그 얻어진 혼합물이 진공하에 가스가 제거되어 수지 조성물이 제조되었다. 상기 수지 조성물은 소정 다이에 위치되었고, 상기 자력의 선의 방향과 성형 생성물의 두께 방향이 일치되도록 자기장(자속 밀도: 10테슬라)이 인가되어 상기 성형 생성물 중에 충분히 배향된 흑연화 미세 탄소 섬유가 제조되었다. 이어서, 상기 성형 생성물은 가열하에 경화되어 판형상 수지 복합체(2.0mm 두께×20mm 길이× 20mm 폭)가 제조되었다. 상기 자기장 인가 후의 상기 미세 탄소 섬유의 배향성 및 수지 복합체의 도전성 및 열전도성이 하기 방법으로 평가되었다. 그 결과는 표 2에 나타낸다. 도 5는 자기장의 방향으로 배향된 미세 탄소 섬유를 함유하는 수지 복합체의 광학 현미경 사진(×400)을 나타낸다.

(1)자기장 인가 후의 미세 탄소 섬유의 배향성

상기 수지 복합체를 잘라냄으로써 얻어진 샘플은 광학 현미경이나 투과형 전자 현미경에 의해 관찰되었다. 상기 미세 탄소 섬유의 배향성은 상기 자기장 방향과 평행한 방향에 대해 ±10°의 배향각을 갖는 탄소 섬유의 섬유 필라멘트의 양에 따라서 하기 기준으로 평가하였다.

○: 80%이상;

△: 60%이상; 및

×: 50%미만

(2)도전성

상기 수지 복합체의 도전성은 4단자법에 의해 측정되었다. 도 4는 상기 4단자법에 의해 도전성을 측정하는 방법을 나타낸다. 도 4에 나타난 바와 같이, 정전류원(참조 번호 7)으로부터 일정 전류(I)가 2개의 외부 단자(참조 번호 3 및 6)를 통해 샘플로 흐르고, 등간격(w)으로 설치된 2개의 내부 단자(참조 번호 4 및 5)간의 전압(V)이 높은 입력 임피던스를 갖는 전류계(참조 번호 8)를 사용하여 측정되었다. 상기 도전성(σ)은 하기 식(1)을 사용하여 상기 값으로부터 산출되었다.

$$\sigma = I / (2\pi \times w \times V) \quad (1)$$

(3)열전도성

상기 수치 복합체의 열전도성은 열교류법에 의해 산출되었다. 상기 샘플은 전극사이에 삽입되었고, 교류 전압이 한쪽의 전극에 가해져 상기 샘플의 한쪽면이 가열되었다. 상기 샘플 온도에서의 변화는 다른 전극의 저항의 변화에 의해 검출되었다. 상기 온도 변화(ΔT)의 상위차($\Delta \theta$)는 응답 지연에 의해 산출되었다. 상기 열확산율(a)은 하기 식(2)를 사용하여 산출되었고, 상기 열전도성(λ)은 하기 식(3)을 사용하여 산출되었다.

식 (2)

$$\Delta \theta = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} \times d + \frac{\pi}{4}$$

$\Delta \theta$: 온도 변화의 상위차

f: 가열 주파수

d: 샘플 두께

a: 열확산율

식(3)

$$\lambda = a \times C_p \times \rho$$

λ : 열전도성

a: 열확산율

C_p : 열용량

ρ : 밀도

실시에 5:

실시에 4와 동일한 방법으로, 판형상 수치 복합체를 실시예 2(10질량%)에서 제조된 흑연화 미세 탄소 섬유 및 불포화 폴리에스테르 수치(90질량%)로부터 제조하였다. 실시예 4와 동일한 방법으로 이와 같이 제조된 샘플을 (1)자기장 인가 후의 미세 탄소 섬유의 배향성, (2)도전성 및 (3)열전도성에 대해서 평가하였다. 결과는 표 2에 나타낸다.

실시에 6:

실시에 4와 동일한 방법으로, 판형상 수치 복합체를 실시예 3(10질량%)에서 제조된 흑연화 미세 탄소 섬유 및 불포화 폴리에스테르 수치(90질량%)로부터 제조하였다. 실시예 4와 동일한 방법으로 이와 같이 제조된 샘플을 (1)자기장 인가 후의 미세 탄소 섬유의 배향성, (2)도전성 및 (3)열전도성에 대해서 평가하였다. 결과는 표 2에 나타낸다.

비교예 2:

실시에 4와 동일한 방법으로, 판형상 수치 복합체를 비교예 1(10질량%)에서 제조된 흑연화 미세 탄소 섬유 및 불포화 폴리에스테르 수치(90질량%)로부터 제조하였다. 실시예 4와 동일한 방법으로 이와 같이 제조된 샘플을 (1)자기장 인가 후의 미세 탄소 섬유의 배향성, (2)도전성 및 (3)열전도성에 대해서 평가하였다. 결과는 표 2에 나타낸다.

비교예 3:

실시에 1(10질량%)에서 제조된 흑연화 미세 탄소 섬유는 불포화 폴리에스테르 수지(90질량%)와 혼합되었고, 얻어진 혼합물은 감압하에 가스가 제거되어 수지 조성물이 제조되었다. 상기 수지 조성물은 소정의 다이에 위치되었고, 자기장의 인가없이 가열하에 경화되어 판형상 수지 복합체(2.0mm 두께×20mm 길이×20mm 폭)가 제조되었다. 실시예 4와 동일한 방법으로 이와 같이 제조된 샘플을 (1)자기장 인가후의 미세 탄소 섬유의 배향성, (2)도전성 및 (3)열전도성에 대해서 평가하였다. 결과는 표 2에 나타낸다.

[표 2]

	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 2	비교예 3
자기장(T)	10	10	10	10	없음
탄소 섬유의 배향성	0	0	△	×	×
도전성(Ω · cm)	5×10^0	3×10^{-1}	6×10^0	1×10^1	6×10^1
열전도성(W/m · K)	2.0	2.5	2.2	1.5	1.0

실시예 7:

실시에 1(5질량%)에서 제조된 직선성 흑연화 미세 탄소 섬유는 폴리카보네이트(95질량%)와 혼합되어 수지 조성물이 제조되었고, 상기 수지 조성물은 소정 다이에 위치되었다. 상기 수지 조성물은 10℃/분의 속도로 300℃까지 가열되었고, 60분 동안 300℃로 유지되었으며, 자력의 선방향과 성형 생성물의 두께 방향이 일치되도록 자기장(자속 밀도: 3테슬라)이 인가되었다. 그런 후, 상기 성형 생성물은 10℃/분의 속도로 실온까지 냉각되어 판형상 수지 복합체(2.0mm 두께 ×20mm 길이×20mm 폭)가 제조되었다. 상기 미세 탄소 섬유의 배향성 및 상기 자기장 인가 후의 수지가 X선 회절 분석법에 의해 평가되었다. 그 결과는 표 3에 나타낸다.

상기 미세 탄소 섬유 및 수지의 배향성은 X선 회절 분석법에 의해 얻어진 배향 질서(orientation order) 파라미터(S)를 사용하여 평가되었다.

$$S = 1/2 \times (3 \langle \cos^2\theta \rangle - 1)$$

θ: 배향축으로부터의 편차각

상기 탄소 섬유나 폴리머가 완전히 불균일하게 정렬된 경우, S는 0이 된다. 상기 탄소 섬유나 폴리머가 배향될수록 S는 1에 가까워지고, 상기 탄소 섬유나 폴리머가 완전히 배향(θ=0)되는 경우, S는 1이 된다(Kyoritsu Shuppan Co.,Ltd.출판, "액정 폴리머", Naoyuki Koide 및 Kunisuke Sakamoto저, 1988년, 15 및 16페이지 참조).

실시예 8:

실시에 1에서 제조된 직선성 흑연화 미세 탄소 섬유(5질량%)는 폴리카보네이트(95질량%)와 혼합되어 수지 조성물이 제조되었고, 상기 수지 조성물은 소정 다이에 위치되었다. 상기 수지 조성물은 10℃/분의 속도로 300℃까지 가열되고, 60분 동안 300℃로 유지되었다. 이어서, 상기 수지 조성물은 10℃/분의 속도로 220℃까지 냉각되었다.

[표 3]

	실시예 7	실시예 8	비교예 4
자기장(T)	3	3	3
탄소 섬유의 배향성	0.64	0.64	-
수지의 배향성	0.02	0.65	0.01

산업상 이용 가능성

본 발명의 직선성 미세 탄소 섬유는 수지 등의 매트릭스 중에서 우수한 분산성을 나타내고, 외부 인가에 의해 용이하게 배향되므로, 탄소 섬유만이 또는 상기 미세 탄소 섬유와 매트릭스 수지 모두가 한쪽 방향으로 배향된 상기 탄소 섬유를 사용한 복합체를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은, 본 발명의 직선성 미세 탄소 섬유의 섬유 필라멘트의 구조를 나타내는 개략 단면도이다.

도 2는, 실시예 1에서 제조된 분쇄되지 않은 분기된 미세 탄소 섬유의 주사형 전자 현미경 사진(×15,000)을 나타낸다.

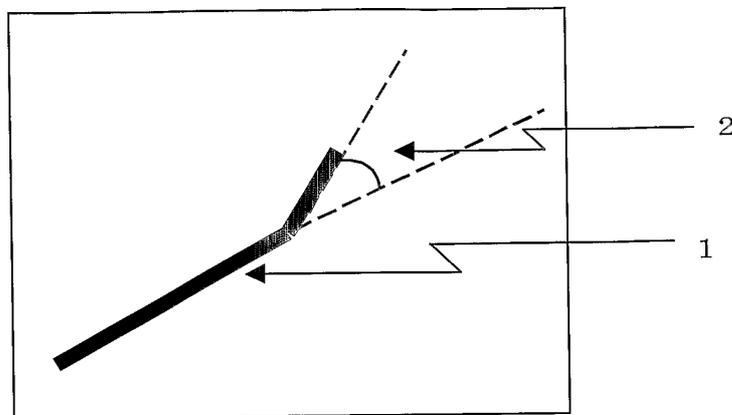
도 3은, 실시예 1에서 제조된 분쇄된 직선성 미세 탄소 섬유의 주사형 전자 현미경 사진(×15,000)을 나타낸다.

도 4는, 4단자법에 의한 저항 측정법을 나타내는 설명도이다.

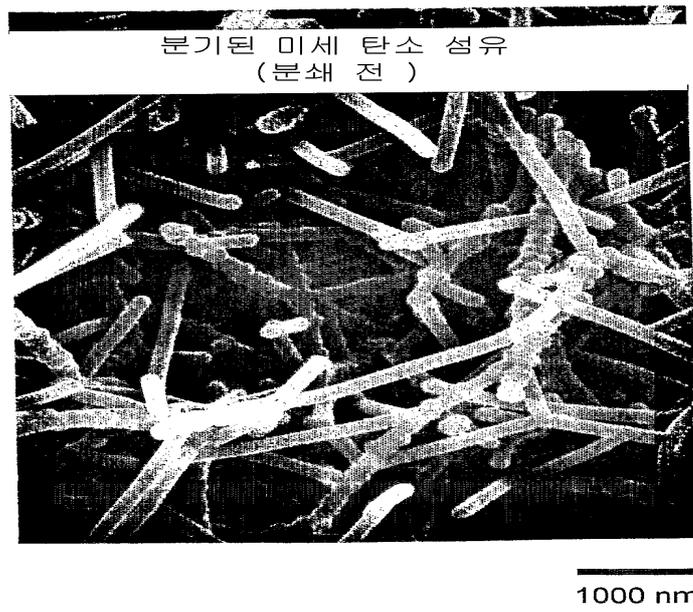
도 5는, 직선성 미세 탄소 섬유 및 수지가 자기장 방향으로 배향된 실시예 4에서 제조된 수지 복합체의 광학 현미경 사진(×400)을 나타낸다.

도면

도면1



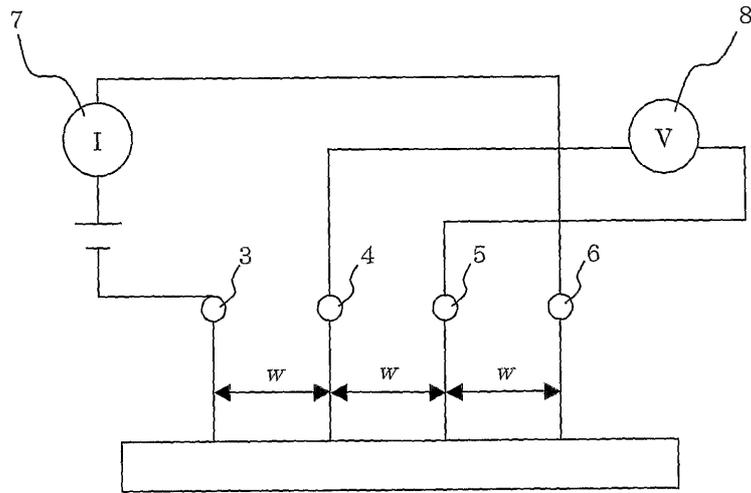
도면2



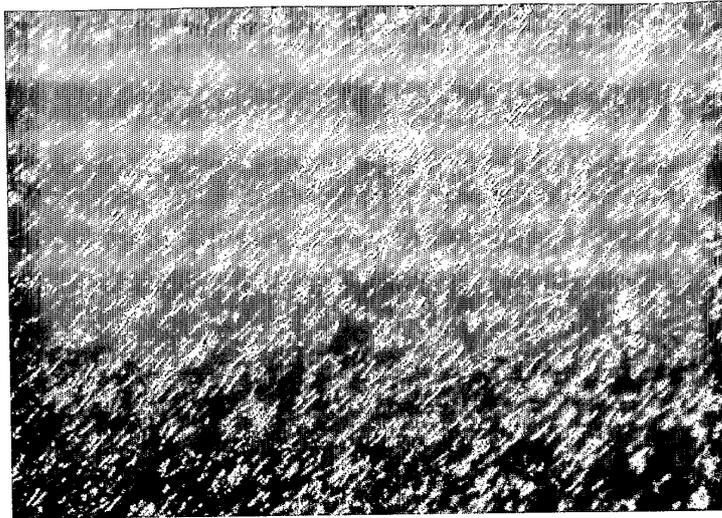
도면3



도면4



도면5



50 μm