



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0102430
(43) 공개일자 2013년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B29B 17/04 (2006.01) C08J 11/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0023660

(22) 출원일자 2012년03월07일

심사청구일자 2012년03월07일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

박종만

경상남도 진주시 주악동 주악동 현대아파트 118동 704호

왕작가

경상남도 진주시 가좌동 900번지 경상대학교 학생 생활관

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

손민

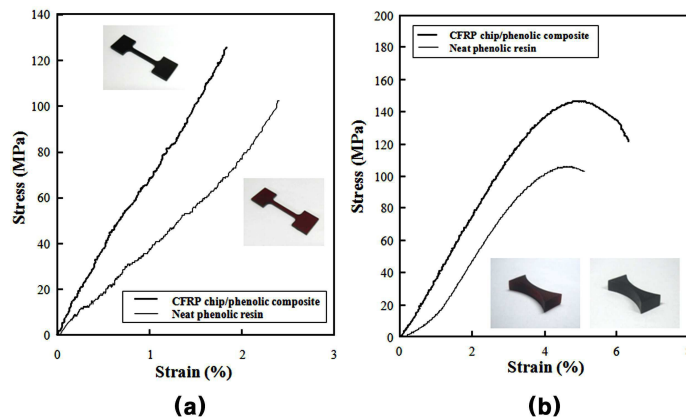
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 폐 탄소섬유 강화 플라스틱 칩을 이용한 강화 페놀 복합재료 제조방법 및 이를 이용한 탄소섬유 강화 플라스틱 재활용 방법

(57) 요약

본 발명은 강화 페놀 복합재료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 탄소섬유 강화 플라스틱(CFRP)을 분쇄하는 단계, 상기 분쇄된 탄소섬유 강화 플라스틱을 pH 6.2 내지 pH 6.5의 약산 용액으로 세척하는 단계, 및 상기 약산 용액으로 세척된 탄소섬유 강화 플라스틱을 페놀 수지가 침지된 C₁₋₄ 알코올 용액 또는 아세톤에 첨가한 후 초음파 처리하는 단계를 포함하는 강화페놀복합재료의 제조방법에 관한 것이다. 이에 따라, 상기 제조방법으로 제조된 강화 페놀 복합재료를 제공하고, 탄소섬유 강화 플라스틱의 재활용 방법 등에 활용한다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

구가영

경상남도 진주시 가좌동 900번지 경상대학교

권동준

대구광역시 달서구 이곡동 성서 푸른마을 106동
702호

특허청구의 범위

청구항 1

탄소섬유 강화 플라스틱(CFRP)을 기계적 분쇄하는 단계;

상기 분쇄된 탄소섬유 강화 플라스틱을 pH 6.2 내지 pH 6.5의 약산 용액으로 세척하는 단계; 및

상기 약산 용액으로 세척된 탄소섬유 강화 플라스틱을 페놀 수지가 침지된 C₁₋₄ 알코올 용액 또는 아세톤에 첨가한 후 초음파 처리하는 단계를 포함하는 강화페놀복합재료의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기계적 분쇄는 막자사발을 이용하는 것을 특징으로 하는 강화 페놀 복합재료의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 탄소섬유 강화 플라스틱은 탄소섬유 강화 플라스틱 홀 가공시 발생하는 폐 chip인 것을 특징으로 하는 강화 페놀 복합재료의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 약산 용액은 과산화수소인 것을 특징으로 하는 강화 페놀 복합재료의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 C₁₋₄ 알코올 용액은 에탄올인 것을 특징으로 하는 강화 페놀 복합재료의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 초음파 처리의 초음파 세기는 400 W 및 24 kHz 이며, 진폭 50% 조건으로 0.5초 속도로 3 시간 동안 반복처리하는 것을 특징으로 하는 강화 페놀 복합재료의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 강화 페놀 복합재료.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 강화 페놀 복합재료 제조방법 및 이를 이용한 탄소섬유 강화 플라스틱(CFRP)의 재활용 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 탄소섬유 강화 플라스틱 홀 가공시 발생하는 폐 chip을 페놀 수지와 결합시킨 강화 페놀 복합재료를 제조하는 방법 및 이를 통한 탄소섬유 강화 플라스틱의 재활용 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 21세기 산업의 주축 분야로 주목 받고 있는 항공우주, 자동차, 산업·건축용 구조재료 및 레저스포츠 분야에서 사용되던 복합재료가 신소재를 이용한 복합재료로 대체됨에 따라, 그 경제적 중요성 및 탁월한 특성으로 인해 소재 분야에 대한 재조명과 새로운 견해를 창출하여, 무한한 응용 가능성을 가질 수 있게 하였다.
- [0003] 대표적인 고분자 복합재료로서, 탄소섬유 강화 플라스틱(carbon fibers-reinforced composites, CFRP)가 개발되었으며, 이는 1950년대 이후 항공우주산업의 발달과 더불어 급속하게 발전하기 시작하여 첨단소재로서의 탁월한 특성이 인정됨에 따라, 오늘날 그 응용범위가 점차적으로 확대되고 있다.
- [0004] 탄소섬유 강화 플라스틱(CFRP)은 플라스틱계 복합재료로 철보다 1/5 가볍고 강도는 10배 강하며 내충격성 및 내열성이 뛰어난 고강도/고탄성 첨단소재로서, 항공우주, 방산 및 반도체 등 고부가가치 제품 소재로 사용되어 왔다. 하지만, 1990년대에 들어와서 세계 정치의 냉전체제가 종료됨에 따라 군사, 항공우주 용도에 있어서 첨단 복합재료의 수요 정체가 발생하여 침체기를 겪었으며, 섬유산업에서 차지하는 비중 또한 유리섬유에 비해 매우 작아 그 용도에 있어서도 스포츠·레저산업 등과 같은 2차 소재로서만 사용되어 왔다. 그러나, 최근에는 탄소섬유의 경량, 고강도, 고내열성 특성 등을 살릴 수 있는 착실한 용도 개발의 노력에 힘입어 건재, 콘크리트 구조물·내진 보강 등의 토목·건축 분야, CNG 탱크, 풍력 발전용 블레이드, 원심 분리 로터, 플라이 호일 등의 대체 에너지·클린 에너지 분야, 선박, 차량 등의 고속 운송 기기분야, 해양 개발·심해저 유전 채굴 분야, 기기의 고성능화, 의료 복지 기기, 전기 전도 용도, 초내열 용도 등 우주·항공분야에서부터 건설산업에 이르기까지 다양한 산업 분야에 대한 적용분야의 폭넓은 확대 및 성장 가능성이 높아지고 있다.
- [0005] 한편, 탄소섬유 강화 플라스틱(CFRP)은 고가의 재료로, 제조하기 위해서는 다량의 에너지와 원재료를 필요로 하는 문제점이 있다. 따라서, 폐기단계에서 탄소섬유를 회수하여 재이용하는 기술을 개발하기 위하여 많은 노력이 이루어 지고 있으나, 경제적인 이유로 선진 국가 이외에는 개발이 되고 있지 않은 상황에 있다.
- [0006] 현재까지 개발되고 있는 탄소섬유 회수기술은 대표적으로 산 및 유기용매를 이용한 화학적인 방법, 수지를 열분해하는 열적인 방법 및 초임계방법 등을 들 수 있다. 그러나 이들 방법은 환경적인 문제를 가지고 있을 뿐 아니라 탄소섬유의 표면결함과 강도저하 등의 결점을 보이고 있다.
- [0007] 따라서, 탄소섬유 함유량의 증가와 탄소섬유 손상 감소를 위한 재제조 기술의 추가적인 개발에 필요성이 높아지고 있다.
- [0008] 이러한 배경 하에서, 본 발명자들은 탄소섬유 강화 플라스틱(CFRP) 가공 시 발생하는 chip을 재활용하여 강화페놀복합재료 제조방법을 개발하였으며, 상기 강화페놀복합재료의 내열성 및 내연성 우수한 효과를 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 탄소섬유 강화 플라스틱의 폐 chip을 재활용한 강화 페놀 복합재료의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조된 강화 페놀 복합재료를 제공하기 위한 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 제조방법으로 구성된 탄소섬유 강화 플라스틱의 재활용 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제를 해결하기 위해, 탄소섬유 강화 플라스틱(CFRP)을 기계적 분쇄하는 단계(단계 1); 상기 분쇄된 탄소섬유 강화 플라스틱을 pH 6.2 내지 pH 6.5의 약산 용액으로 세척하는 단계(단계 2); 및 상기 약산 용액으로 세척된 탄소섬유 강화 플라스틱을 페놀 수지가 침지된 C₁₋₄ 알코올 용액 또는 아세톤에 첨가한 후 초음파 처리하는 단계(단계 3)를 포함하는 강화페놀복합재료의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 상기 단계 1은, 응력이 고르게 분산되게 하기 위해 탄소섬유 강화 플라스틱 chip 내에 함유되어 있는 탄소섬유의 길이를 일정하게 만들기 위한 기계적 분쇄를 이용한 탄소섬유 강화 플라스틱 chip을 과쇄하는 단계이다. 상기 기계적 분쇄는 막자사발을 이용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0014] 상기 탄소섬유 강화 플라스틱은 페 탄소섬유 강화 플라스틱 chip인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0015] 상기 단계 2는, 단계 1을 거친 상기 탄소섬유 강화 플라스틱과 페놀수지가 강한 화학 결합을 할 수 있도록 탄소섬유 강화 플라스틱을 약산 용액으로 세척하는 단계이다. 상기 약산 용액으로는 pH 6.2 내지 pH 6.5의 과산화수소를 사용하는 것이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0016] 상기 단계 3은, 상기 페놀 수지 내에 상기 탄소섬유 강화 플라스틱 chip을 균일하게 분산 시키기 위해 초음파 처리하여 강화 페놀 복합재료를 얻는 단계이다. 상기 초음파 처리의 초음파 세기는 400 W, 24 kHz이며, 진폭 50% 조건으로 0.5초 속도로 반복적으로 초음파를 발산시키는 것이 바람직하다. 또한, 처리 시간은 3시간인 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0017] 또한, 상기 단계 3은 입자의 분산도를 높이기 위한 것으로 고분자 수지의 점도를 낮추기 위해 상기 페놀수지를 C₁₋₄ 알코올 용액 또는 아세톤에 침지시키는 단계를 포함한다. 상기 C₁₋₄ 알코올 용액은 에탄올인 것이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0018] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조된 강화 페놀 복합재료를 제공한다. 본 발명에 따른 강화 페놀 복합재료는 저렴한 내열성 재료로 활용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 또한, 본 발명의 탄소섬유 강화 플라스틱의 페 chip을 이용한 강화 페놀 복합재료의 제조방법은 탄소섬유 강화 플라스틱(CFRP)의 재활용 방법으로 활용할 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명은 탄소섬유 강화 플라스틱 홀 가공시 발생하는 페 chip을 강화 페놀 복합재료 제조에 사용하여 저렴한 내열성 재료를 제공할 수 있으며, 탄소섬유 강화 플라스틱의 환경 친화적인 재활용 방법을 제공할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은, 본 발명의 일실시예에 따른 TGA를 통해 확인한 탄소섬유 강화 플라스틱(CFRP) chip 내부의 탄소섬유 함량 확인 그래프를 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른 파쇄된 chip의 입자 크기 변화를 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른 FT-IR을 이용한 chip의 화학적 조성 변화 확인 그래프를 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따른 강화 페놀 복합재료의 (a) 인장 강도 및 (b) 압축 강도의 기계적 강도 평가 그래프를 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따른 강화 페놀 복합재료의 (a) TGA(Thermogravimetry analyzer, 열중량분석기) 및 (b) DSC(Differential scanning calorimetry, 시차 주사 열량측정법)을 이용한 내열성 평가 그래프를 나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따른 강화 페놀 복합재료의 (a) 페놀수지 및 (b) 강화 페놀 복합재료의 난연성 비교 평가 결과 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 실시예 1: CFRP chip 분쇄 및 세척 처리

[0023] 탄소섬유 강화 플라스틱(CFRP) chip을 막자사발을 이용하여 5분간 분쇄한 후 pH 6.2의 과산화수소를 이용하여 세척하였다.

[0024] 비교예: CFRP chip

[0025] CFRP chip의 상태확인 및 상기 실시예 1에서 처리된 CFRP chip과 입자 크기를 비교하기 위하여 65개의 샘플을 준비하였다.

[0026] 실시예 2: 강화 페놀 복합재료 제조

[0027] 상기 실시예 1에서 세척 처리한 chip을 탄소섬유 기재로 사용하였다. 페놀수지를 에탄올 용매에 침지하여 고분자 수지의 점도를 낮춘 후 상기 chip을 투여하고 0.5초 속도로 반복적인 초음파 처리를 3시간 동안 시행하여 균일한 분산을 얻도록 유도하였다. 오토클레이브를 이용하여 강화 페놀 복합재료를 경화하여 제조하였으며, 80, 120 및 150 °C의 3단계 온도 조건 하에서 각각 2시간 씩 경화처리를 하였다. 상기 경화처리시 재료에 버블이 발생하는 것을 방지하기 위하여 100 psi의 압력을 가해주었다.

[0028] 실험예 1: CFRP chip 내부의 탄소섬유 함량 측정

[0029] 상기 비교예에서 준비한 샘플 chip 65개를 TGA(Thermogravimetry analyzer, 열중량분석기)을 이용하여 열분석을 진행하였으며, 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타난 바와 같이, chip 내부에 탄소섬유 비율은 평균 77%의 함량을 지니고 있음을 확인 하였으며, 이를 통해 chipd를 강화제로 이용할 경우 짧은 탄소섬유를 이용하는 것과 유사한 결과를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0031] 실험예 2: chip의 입자 크기 변화 및 화학적 조성변화 측정

[0032] 1) chip의 입자 크기 변화

[0033] 실시예 1 및 비교예의 chip을 사용하여 chip의 입자 크기 변화를 측정하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타난 바와 같이, 도 2의 (a) 무처리 chip의 경우 입자 길이가 일정하지 않거나 길어 기지와 화학적 결합을 하는데 문제가 되는 반면, 도 2의 (b) 분쇄 chip의 경우 직경 7.5 μm , 길이는 평균 40 내지 50 μm 를 갖는 일정한 형태의 입자를 이루는 것을 확인하였다.

[0034] 2) chip의 화학적 조성 변화 측정

[0035] FT-IR을 이용하여 상기 실시예 1의 chip의 화학적 조성 변화를 확인 하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타난 바와 같이, 과산화수소를 이용해 chip을 세척할 경우 수산화기가 발생됨을 확인할 수 있었다. 또한, 수산화기가 발생됨으로써 페놀 수지와 강한 화학적 결합을 유도할 수 있음을 확인하였다.

[0036] 실험예 3: 강화 페놀 복합재료의 기계적 특성 측정

[0037] 1) 강화 페놀 복합재료의 기계적 강도 측정

[0038] 상기 실시예 2에서 제조한 강화 페놀 복합재료의 기계적 물성 평가를 위해 인장 압축 실험을 진행하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 나타난 바와 같이, 기본적으로 강도는 일반 수지에 비해 더 증가 되었으며, 신율은 소폭 감소한 경향을 확인하였다. 이는 chip 내 탄소섬유가 강화재 역할을 함으로써 기계적 물성이 증가된 것으로, 구조용 재료로 이용될 경우 일반 페놀에 비해 강도가 높은 재료 특성을 보일 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0039] 2) 강화 페놀 복합재료의 내열성 측정

[0040] 상기 실시예 2에서 제조한 강화 페놀 복합재료의 내열성 평가를 위해 TGA 및 DSC 실험을 진행하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5에 나타난 바와 같이, 전반적으로 CFRP chip을 페놀 기지에 삽입함으로써 내열성이 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

[0041] 특히, 도 5의 (a) TGA 실험 결과 일반 페놀 수지는 약 500도 부근에서 급격한 열에 의한 분해가 진행되는 것을 확인할 수 있으나 CFRP chip을 삽입한 페놀복합재료의 경우에는 약 100도 높은 600도 부근에서 급격한 산화됨을 확인할 수 있었다.

[0042] 또한, 도 5의 (b) DSC 측정을 통해 열적 안정성을 확인하였으며, 그 결과 CFRP chip을 삽입함으로써 28.47 J/g 이었던 엔탈피가 64.82 J/g으로 증가되는 경향을 확인하였다. 이는 재료 자체의 잔류응력을 직접적으로 고분자 기지가 받지 않고, 탄소섬유로 이루어진 chip에 의한 응력분산효과를 나타냄으로써 기존의 페놀수지보다 내열성이 높아진 결과를 얻음을 확인할 수 있었다.

[0043] 3) 강화 페놀 복합재료의 난연성 측정

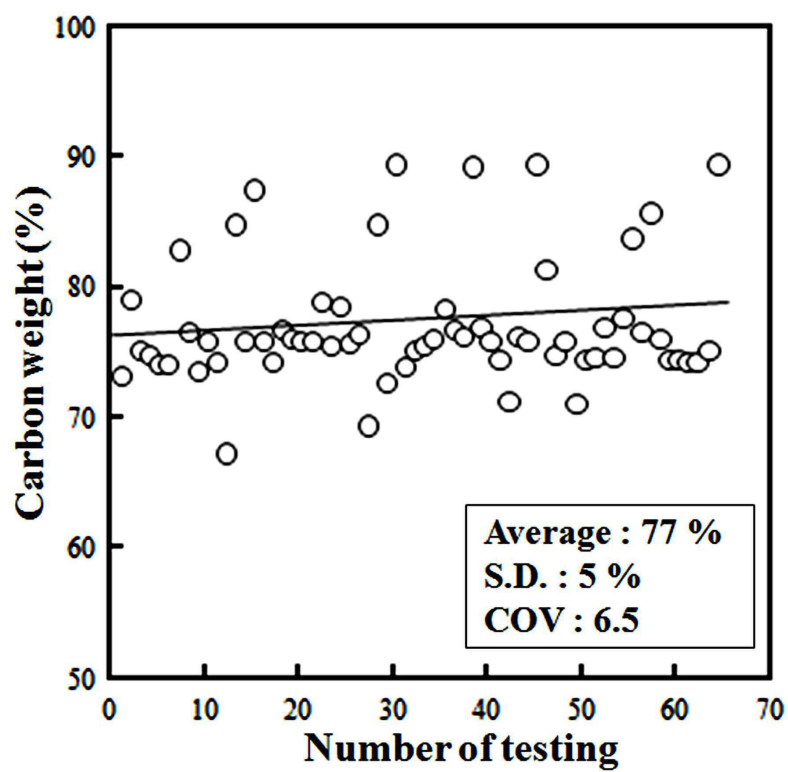
[0044] 상기 실시예 2에서 제조된 강화 페놀 복합재료를 ASTM D635-06 방법을 이용하여 재료의 난연성을 평가하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6에 나타난 바와 같이, 검게 그을린 정도가 페놀수지(도 6(a))는 전반적으로 검게 그을린 상태를 나타낸 것을 확인하였으며, CFRP chip을 함유한 강화 페놀 복합재료(도 6(b))는 농도 의존적으로 강한 난연성을 보이는 경향을 확인할 수 있었다. 하기 표 1에 강화 페놀 복합재료의 농도에 따른 불씨의 소화 시간을 나타내었다.

표 1

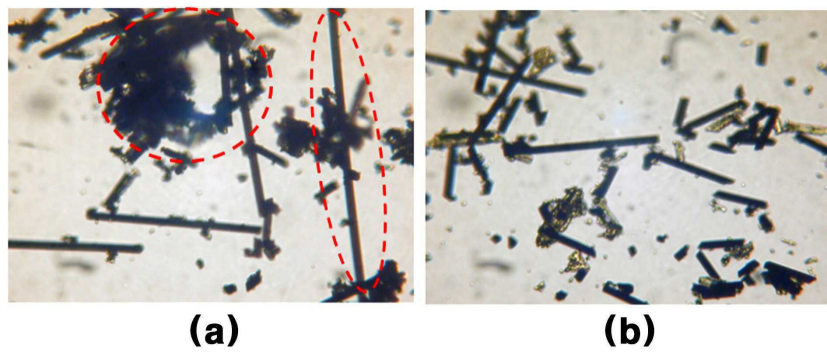
Type of specimen	Phenolic resin	CFRP chip phenolic composites		
		1 wt%	5 wt%	10 wt%
Fire estingishing time(sec)	67	53	46	40

도면

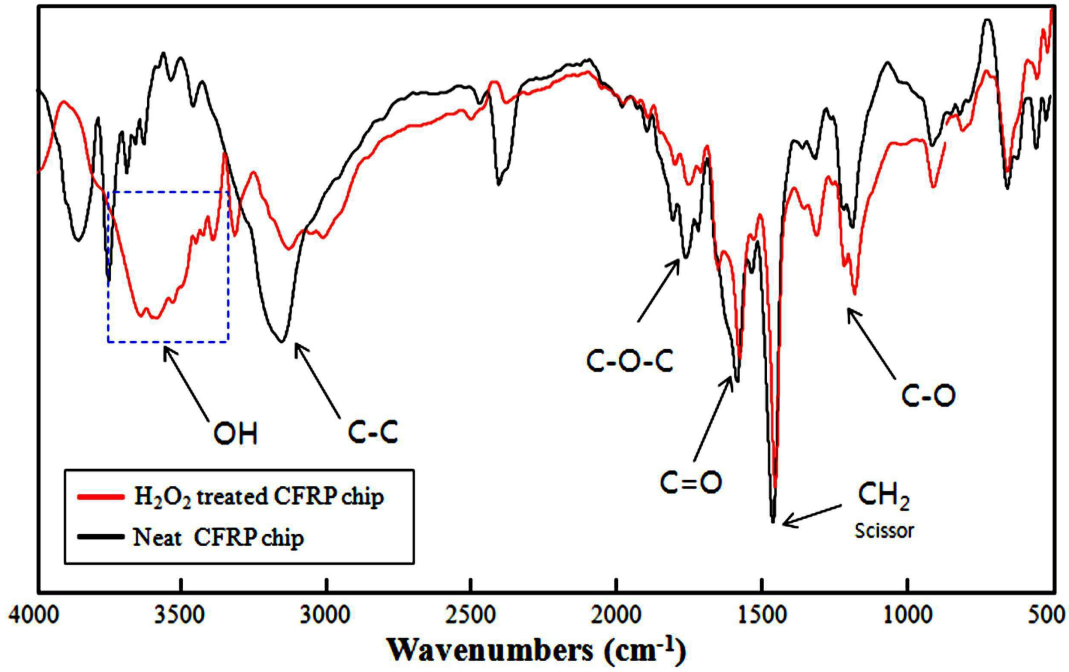
도면1



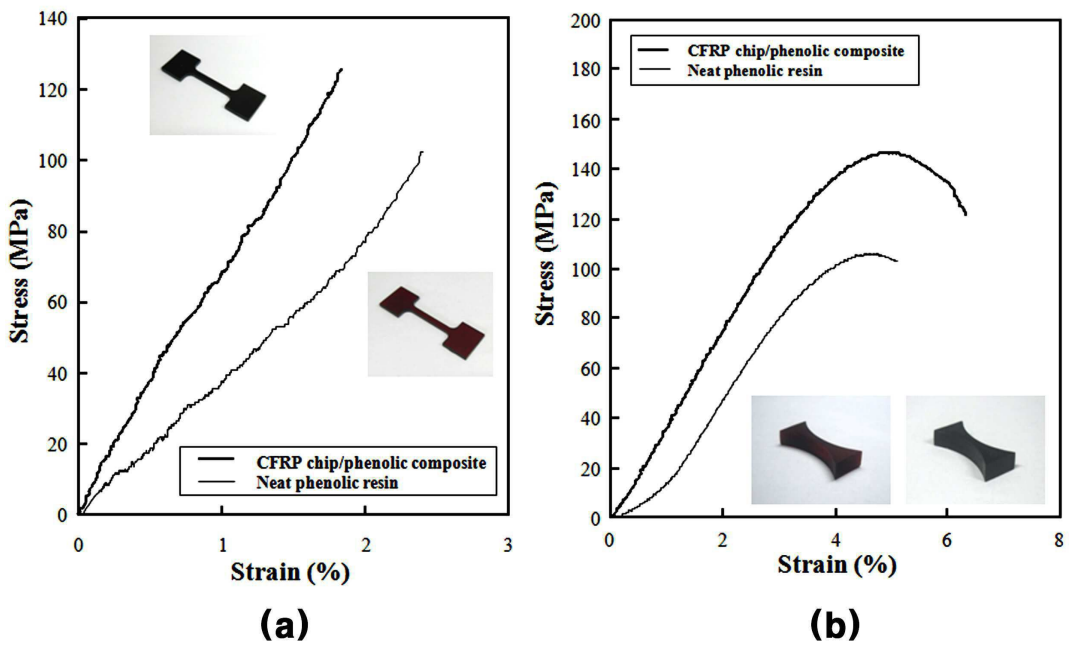
도면2



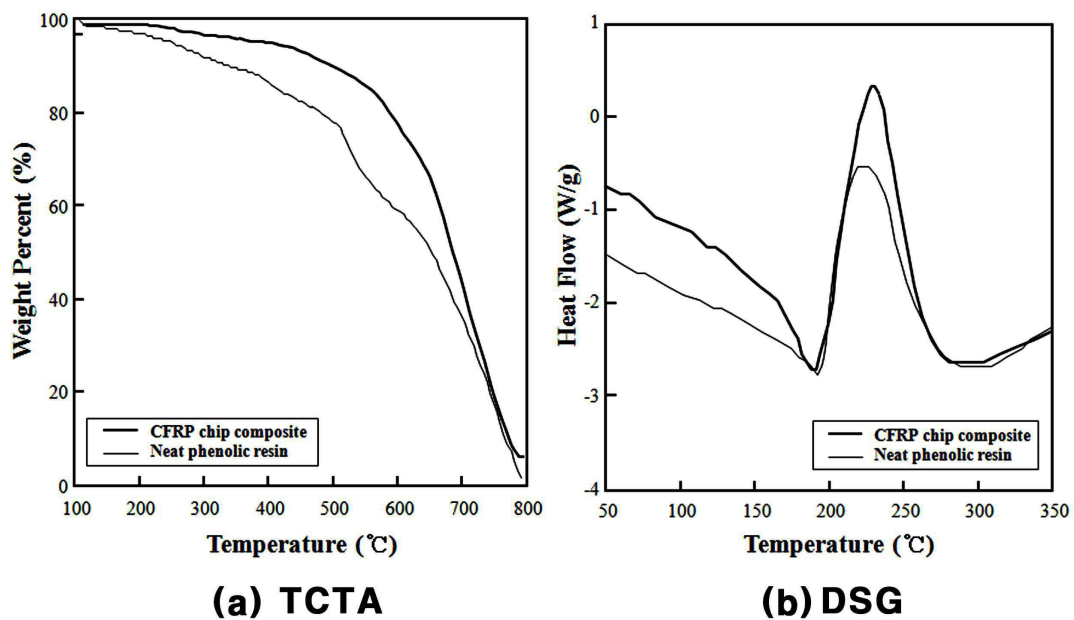
도면3



도면4



도면5



도면6

