(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0148094
(43) 공개일자 2016년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/053 (2006.01) *C08J 3/02* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 5/053 (2013.01)
C08J 3/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0084056
(22) 출원일자 2015년06월15일
심사청구일자 2015년06월15일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
이진우
경상남도 창원시 성산구 가음동 12-12 효성기계아파트 A동 102호
엄문광
경상남도 창원시 성산구 동산로 115 118동 1305호 (상남동,대동아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

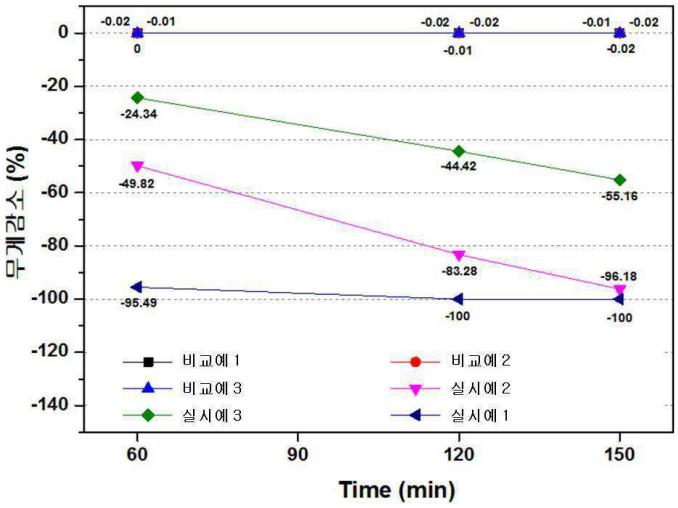
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **재활용 가능한 열경화성 수지 조성물 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 재활용 가능한 열경화성 수지 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 주쇄의 양 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 갖는 첨가제; 산무수물(anhydride)계의 경화제; 및 에폭시 수지;를 포함하며, 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부의 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 재활용 가능한 열경화성 수지 조성물을 제공한다. 본 발명에 따른 재활용 가능한 열경화성 수지 조성물 및 이를 포함한 열경화성 복합재료를 제공함으로써, 대량 생산 및 열경화성 탄소 수지의 재활용이 가능 하게 되어, 탄소 섬유의 재활용 산업 및 재활용 수지의 산업이 신규로 확대될 수 있는 장점이 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08K 3/04 (2013.01)
C08K 5/0025 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)
C08J 2300/24 (2013.01)
(72) 발명자
성동기
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495 212동 803호 (반림동,트리비앙아파트)
이원오
경상남도 창원시 성산구 대암로 253 111동 602호 (성주동,일신대동프리빌리지아파트)
이제욱
경상남도 창원시 성산구 가음정동재료연구소 아파트 302호
원희정
경상남도 김해시 인제로 167 101동 1206호 (어방동,대우유토피아아파트)

명 세 서

청구범위

청구항 1

주쇄의 양 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 갖는 첨가제;

산무수물(anhydride)계의 경화제; 및 에폭시 수지;를 포함하며,

에폭시 수지 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부의 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 재활용 가능한 열경화성 수지 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 첨가제는 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG),폴리프로필렌글리콜(Polypropyleneglycol, PPG), 폴리에틸렌글리콜 메타에테르(Polyethylene glycol methylether), 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트 (Polyethyleneglycol methacrylate), 폴리프로필렌글리콜 (Polypropyleneglycol acrylate), PEG-PPG-PEG 트리블럭 공중합체 (Polyethyleneglycol-polypropyleneglycol-polyethyleneglycol) 및 PPG-PEG-PPG 트리블럭 공중합체 (Polypropyleneglycol-polyethyleneglycol-polypropyleneglycol), 비스페놀 A(bisphenol A), 비스페놀 AP(bisphenol AP), 비스페놀 AF(bisphenol AF), 비스페놀 B(bisphenol B), 비스페놀 BP(bisphenol BP), 비스페놀 C(bisphenol C), 비스페놀 E(bisphenol E), 비스페놀 S(bisphenol S) 및 비스페놀 Z(bisphenol Z)를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 재활용 가능한 열경화성 수지 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 경화제는 프탈산 무수물(Phthalic anhydride, PA), 숙신산 무수물(succinic anhydride), 말레인산 무수물(maleic anhydride), 메틸 나드산 무수물(Methyl nadic anhydride, MNA) 및 메틸테트라하이드로프탈산 무수물(Methyl tetrahydrophthalic anhydride, MeTHPA) 를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 재활용 가능한 열경화성 수지 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 첨가제는 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG)인 것을 특징으로 하는 재활용 가능한 열경화성 수지 조성물.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 폴리에틸렌글리콜의 분자량은 200 g/mol 내지 20000 g/mol인 것을 특징으로 하는 재활용 가능한 열경화성 수지 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 산무수물계 경화제의 함량은 당량 대비 95% 내지 110%인 것을 특징으로 하는 재활용 가능한 열경화성 수지 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 열경화성 수지는 에폭시 수지인 것을 특징으로 하는 재활용 가능한 열경화성 수지 조성물.

청구항 8

제 1항의 열경화성 수지 조성물; 및 탄소 강화제를 포함하는 열경화성 복합재료.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 열경화성 수지 조성물은 염기성 용액으로 용해시켜 90 중량% 이상 분해되는 것을 특징으로 하는 열경화성 복합재료.

청구항 10

제1항의 열경화성 수지 조성물과 탄소 강화제를 혼합하는 단계(단계 1); 및

수지 조성물과 탄소 강화제의 혼합물을 경화시키는 단계(단계 2);를 포함하는 열경화성 복합재료의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 탄소 강화제는 탄소섬유, 탄소나노튜브, 카본블랙, 그래핀 및 그라파이트를 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 하는 열경화성 복합재료의 제조방법.

청구항 12

제8항의 열경화성 복합재료로부터 수지 조성물을 염기성 용액에 용해시키는 단계를 포함하는, 열경화성 수지의 용해방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 염기성 용액은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)을 포함하는 군으로부터 선택되는 1종의 원소를 포함하는 염(salt)을 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 열경화성 수지의 용해방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 염기성 용액의 온도는 50 내지 120 ℃인 것을 특징으로 하는, 열경화성 수지의 용해방법.

청구항 15

제8항의 열경화성 복합재료로부터 열경화성 수지를 염기성 용액에 용해시키는 단계(단계 a); 및

염기성 용액에 용해되지 않은 탄소 강화제를 회수하는 단계(단계 b);를 포함하는 탄소 강화제의 회수방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 재활용 가능한 열경화성 수지 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 온실가스 배출 규제 시행 및 연비 관리 제도가 점차적으로 확대적용 되고 있으며, 자동차의 고급화로 인해 다양한 전자 장치 및 안전 장비 등이 장착됨에 따라 그 중량은 점차적으로 증가하는 딜레마를 안고 있다.

[0003] 이에, 상기 무거운 철강을 대체하기 위해, 가벼우면서 우수한 기계적 강도를 가지고 있는 탄소 복합소재가 각광받고 있다. 또한, 기존 화석연료 자동차에서의 경량화 요구와 함께 미래형 전기자동차 및 연료전지자동차에서는 친환경 측면과 동시에 자동차 주행성능 측면에서도 보다 엄격한 수준의 경량화를 요구하고 있어, 경량의 탄소 복합소재의 수요는 급증할 것이다.

[0004] 일반적으로 탄소섬유 복합재는 강화재(Reinforcements)로 탄소섬유를 사용하며 섬유를 고정시키는 바인더 역할을 하는 기지재(Matrix)로 열경화성 에폭시 수지가 주로 사용되고 있다. 탄소섬유 복합재는 철보다 10배 강도가 우수하며, 밀도는 1/5 수준으로 가볍고 고온에서의 열적 안정성, 내피로성, 내열성, 내부식성, 내화학성 등이 우수하여 우주/항공, 풍력에너지 및 국방용 소재로 각광받고 있다.

[0005] 한편, 열경화성 수지는 열가소성 수지에 비해 기계적 특성이 우수하고, 재료의 가공성이 양호하기 때문에 산업현장에서 많이 적용되고 있다. 높은 기계적 특성을 필요로 하지 않는 분야에 사용되는 유리섬유 보강 폴리에스터 복합재료에서 항공 우주 산업에 중요하게 사용되는 탄소섬유 보강 에폭시 복합재료에 이르기까지 유럽에서만 약 1백만 톤의 복합재료가 매년 제조되고 있음에도 불구하고, 열경화성 수지를 사용한 복합재료의 재활용이 매우 어려워 환경적인 부담을 피할 수 없는 상황이었다.

[0006] 이에, 상기 열경화성 수지들의 재활용 공정과 관련하여 일반적으로 열경화성 복합소재들을 대단히 작은 입자로 분쇄하여 고분자의 충전제(filler materials)로 사용하는 방법을 이용한다.

[0007] 이와 관련하여, Masatashi는 유리섬유로 강화된 에폭시 수지는 페인트나 접착제로 사용되는 에폭시 수지에 필러(filler)로서 첨가되면 기존 필러보다 훌륭한 물성을 나타낸다고 보고한 바 있다.

[0008] 또한, 화학적 재활용 공정으로는 산이나 유기용매 등을 이용하여 수지를 원료인 저분자 물질로 분해하는 방법이 있다. 그 외에 열분해(pyrolysis)를 이용하여 복합소재나 합성수지들을 연료류로 변환시키는 방법들이 연구된 바가 있다. 그러나 이들 폐플라스틱들을 재활용 공정은 처리 비용이 많이 소요되고 생성되는 물질의 품질이 매우 낮기 때문에, 아직까지 개발 단계에 있거나 파일럿(pilot) 규모의 단계에 머무르고 있는 실정이다.

[0009] 또한, 상기와 같은 열경화성 탄소 복합소재의 재활용은 분쇄시킴으로써, 탄소 섬유를 그대로 사용하지 못하고, 상기 열분해법은 또 다른 환경오염을 시킬 수 있는 문제점이 있다.

[0010] 이에, 본 발명자들은 화학적 재활용이 가능한 수지를 개발하기 위해 연구하던 중, 재활용성과 동시에 복합재료의 기본 물성 및 열경화성 수지의 특성은 유지할 수 있는 열경화성 수지 조성물을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0011] (비특허문헌 0001) J. Mater. Sci., 33(1), 45-53 (1998).

(비특허문헌 0002) Polym. Compos., 23(4), 682-689 (2002).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 재활용 가능한 열경화성 수지 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은,

[0014] 주쇄의 양 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 갖는 첨가제;

[0015] 산무수물(anhydride)계의 경화제; 및 에폭시 수지;를 포함하며,

[0016] 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부의 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 재활용 가능한 열경화성 수지 조성물을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은,

[0018] 상기 열경화성 수지 조성물; 및 탄소 섬유를 포함하는 열경화성 복합재료를 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 재활용 가능한 열경화성 수지 조성물 및 이를 포함한 열경화성 복합재료를 제공함으로써, 대량 생산 및 열경화성 탄소 수지의 재활용이 가능 하게 되어, 탄소 섬유의 재활용 산업 및 재활용 수지의 산업이 신규로 확대될 수 있는 장점이 있다.

[0020] 또한, 상기 열경화성 수지는 탄소 복합재료뿐만 아니라 일반적인 열경화성 수지가 사용되는 분야에 적용이 가능하며, 매립이나 폐기 비용을 획기적 감소할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 비교예 1 내지 3 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 열경화성 수지 조성물의 수지 분해실험 결과를 나타낸 그래프이고;

도 2는 실시예 1 및 3에서 제조된 열경화성 수지 조성물의 수지 분해실험 결과를 나타낸 그래프이고;

도 3은 실시예 7,8 및 비교예 4 내지 7에서 제조된 열경화성 수지 조성물의 수지 분해실험 결과를 나타낸 그래프이고;

도 4 및 5는 실시예 4 및 5에서 제조된 열경화성 수지 조성물의 수지 분해실험 결과를 나타낸 그래프이고;

도 6 및 7은 실시예 1 및 6에서 제조된 열경화성 수지 조성물의 수지 분해실험 결과를 나타낸 그래프이고;

도 8은 실시예 9에서 제조된 열경화성 수지 조성물의 수지 분해 실험결과를 나타낸 그래프이고;

도 9는 실시예 10 내지 12에서 제조된 열경화성 수지 조성물의 수지 분해 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0023]

[0024] 본 발명은,

[0025] 주쇄의 양 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 갖는 첨가제;

[0026] 산무수물(anhydride)계의 경화제; 및 에폭시 수지;를 포함하며,

[0027] 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부의 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 재활용 가능한 열경화성 수지 조성물을 제공한다.

[0028] 종래의 열경화성 재료를 재활용하기 위한 방법은, 복합재료를 분쇄시킴으로써 탄소 섬유를 그대로 사용하지 못하는 문제점이 있고, 또한 열분해법은 또 다른 환경오염을 시킬 수 있는 문제점이 있었다. 이에 본 발명에서는, 재활용성과 동시에 복합재료의 기본 물성 및 열경화성 수지의 특성은 유지할 수 있는 열경화성 수지 조성물을 개발하였으며, 이하, 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물에 대해 상세히 설명한다.

[0029] 일반적으로 탄소섬유 복합재는 강화재로 탄소섬유를 사용하며 섬유를 고정시키는 바인더 역할을 하는 기지재로 열경화성 에폭시 수지가 주로 사용되고 있다. 또한, 열경화성 수지는 열가소성 수지에 비해 기계적 특성이 우수하고, 재료의 가공성이 양호하기 때문에 산업현장에서 많이 적용되고 있다.

[0030] 이에, 본 발명은 열경화성 수지를 사용하여 탄소섬유의 손상이 가장 적으면서도 재활용이 용이한 상태로 회수할 수 있는 열경화성 수지를 제조하였다.

[0031] 이때, 주로 사용되는 열경화성 수지인 에폭시 수지는, 대표적으로 비스페놀 A(bisphenol-A)와 에피클로로하이드린(epichlorohydrine)을 알칼리 존재 하에서60 ~ 120℃로 합성한 bisphenol-A형의 범용 에폭시 수지가 있다. 상기 에폭시 수지의 가장 큰 장점은 경화과정에서 반응수축이 매우 적고, 또한 휘발성 물질을 발생시키지 않는다는 것이다. 이 외에도 전기적, 기계적 성질이 매우 좋고, 내수성과 내약품성이 우수할 뿐 아니라 저장 안정성이 높아 장기 저장이 가능하기 때문에 산업적으로 널리 이용되고 있다.

[0032] 본 발명의 수지 조성물과 같이, 열경화성 수지가 사용되는 경우, 상기 열경화성 수지는 단독으로 사용하는 경우는 없으며, 경화제를 첨가하여 가교시켜 불용불융의 물질로 만든 후 사용할 수 있다.

[0033] 본 발명의 열경화성 수지로는 에폭시 수지가 바람직하며, 상기 에폭시 수지의 예로는 디글리시딜에테르 비스페놀 A(Diglycidylether bisphenol A), 디글리시딜에테르 비스페놀 F(Diglycidylether bisphenol F), 디글리시딜에테르 비스페놀 S(Diglycidylether bisphenol S), 디글리시딜에테르 비스페놀 AP(Diglycidylether bisphenol AP), 페녹시(phenoxy), 고무 개질 에폭시(rubber-modifed epoxy) 등의 2관능성 에폭시 수지, 페놀 노볼락(phenol novolac), 크레졸 노볼락(cresol novolac), 글리시딜 아민(glycidyl amine) 등 다관능성 에폭시 수지 및 그 유도체 등이 있으며, 다만 상기 열경화성 수지가 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 경화제를 포함한다. 상기 경화제로는 산무수물(anhydride)계 경화제를 사용하는 것이 바람직하며, 상기 산무수물계 경화제를 사용한 경화반응을 통하여 수지의 재활용 공정 시 가수분해가 용이해지는 장점이 있다. 이때, 상기 경화제는 프탈산 무수물(Phthalic anhydride, PA), 숙신산 무수물(succinic anhydride), 말레인산 무수물(maleic anhydride), 메틸 나드산 무수물(Methyl nadic anhydride, MNA) 및 메틸 테트라하이드로프탈산 무수물(Methyl tetrahydrophthalic anhydride, MeTHPA)등이 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 이때, 상기 산무수물계 경화제의 함량은 에폭시 수지 대비하여 당량(산무수물 관능기와 에폭시 관능기 몰 비율이 1:1인 경우)으로 사용하는 것이 일반적이며, 가수분해 용이성과 기계적 특성을 고려하면 당량 대비 95% 내지 110%를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 경화제의 함량이 당량 대비 95% 이하 또는 110% 이상인 경우에는 에폭시 수지의 기계적 강도가 오히려 저하되는 문제가 있다.

[0036] 또한, 본 발명에 따른 열경화성 수지조성물에 있어서, 주쇄의 양말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 갖는 첨

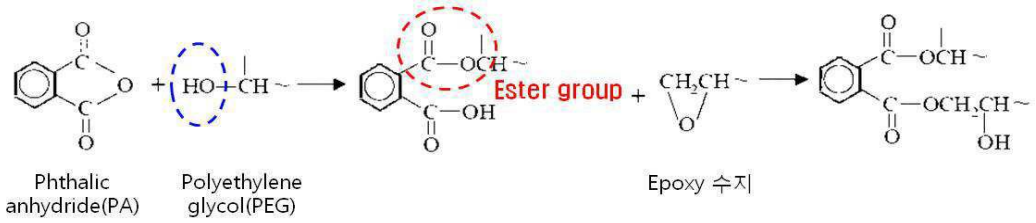
가제를 포함할 수 있다.

[0037] 상기 첨가제는 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG),폴리프로필렌글리콜 (Polypropyleneglycol, PPG), 폴리에틸렌글리콜 메타에테르(Polyethylene glycol methylether), 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트 (Polyethyleneglycol methacrylate), 폴리프로필렌글리콜 (Polypropyleneglycol acrylate), PEG-PPG-PEG 트리블럭 공중합체 (Polyethyleneglycol-polypropyleneglycol-polyethyleneglycol) 및 PPG-PEG-PPG 트리블럭 공중합체 (Polypropyleneglycol-polyethyleneglycol-polypropyleneglycol), 비스페놀 A(bisphenol A), 비스페놀 AP(bisphenol AP), 비스페놀 AF(bisphenol AF), 비스페놀 B(bisphenol B), 비스페놀 BP(bisphenol BP), 비스페놀 C(bisphenol C), 비스페놀 E(bisphenol E), 비스페놀 S(bisphenol S), 비스페놀 Z(bisphenol Z) 등을 사용할 수 있으나, 폴리에틸렌글리콜을 사용하는 것이 바람직하다.

[0038] 일예로, 상기 첨가제로 폴리에틸렌글리콜(PEG)과 프탈산 무수물(PA)를 사용한 경화반응은, 하기 반응식 1에 나타낸 반응일 수 있다.

[0039] 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이, PEG와 PA의 경화반응으로 인해 에스터 작용기가 형성되며, 상기 에스터 작용기로 인하여 에폭시 수지의 가수분해가 더욱 용이해질 수 있다.

[0040] <반응식 1>

[0041] 

[0042] 이때, 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부의 첨가제가 첨가되는 것이 바람직하다. 만약 첨가제의 함량이 5 중량부 미만인 경우에는 가수분해 속도가 매우 느리게 되는 문제점이 있으며, 50 중량부를 초과할 경우에는 수지의 기계적 물성과 내열도가 떨어지는 문제점이 발생할 수 있다.

[0043] 또한, 상기 첨가제 분자량은 200 g/mol 내지 20000 g/mol인 것이 바람직하다. 상기 첨가제의 분자량이 작을수록 단위 무게 당 에스터 작용기(ester group)의 수가 높아지며, 이로 인해 수지의 가수분해가 더욱 촉진될 수 있다.

[0044] 또한, 본 발명은,

[0045] 상기 열경화성 수지 조성물; 및 탄소 섬유를 포함하는 열경화성 복합재료를 제공한다.

[0046] 본 발명에 따른 상기 열경화성 수지 조성물 및 탄소섬유를 포함하는 열경화성 복합재료는 가용매분해 및 가수분해를 통해 화학적으로 재활용할 수 있다.

[0047] 이때, 염기성 수용액 또는 상기 염기성 수용액과 염(salt)이 포함된 혼합용액으로 상기 열경화성 복합재료는 용해될 수 있으며, 50 내지 120 ℃의 온도의 용액으로 용해될 수 있다.

[0048] 상기 염은 염화칼륨(KCl), 염화나트륨(NaCl), 브로민화나트륨(NaBr), 브로민화 칼륨(KBr), 황산나트륨(Na_2SO_4), 염화마그네슘($MgCl_2$), 티오시안나트륨 (NaSCN) 및 그 수화물(Hydrate) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 상기 염이 포함된 염기성 수용액을 사용할 경우, 염을 더욱 적용됨으로써 수지 분해가 더욱 진행되어 상기 열경

화성 수지의 무게 감소율이 향상될 수 있다.

[0050] 상기 복합재료의 열경화성 수지는 염기성 용액에 90 중량% 이상 분해될 수 있는바, 본 발명의 복합재료는 우수한 재활용성 뿐만 아니라, 복합재료를 구성하는 탄소 강화제 및 열경화성 수지의 특성을 유지할 수 있는 효과가 있다.

[0051] 본 발명은,

[0052] 상기 열경화성 수지 조성물과 탄소 강화제를 혼합하는 단계(단계 1); 및

[0053] 수지 조성물과 탄소 강화제의 혼합물을 경화시키는 단계(단계 2);를 포함하는 열경화성 복합재료의 제조방법을 제공한다.

[0054] 본 발명에 따른 열경화성 복합재료의 제조방법은 상기한 바와 같은 열경화성 수지 조성물과 탄소 강화제를 혼합하는 단계를 포함한다.

[0055] 상기 열경화성 수지 조성물은 앞서 언급한 바와 같이, 주쇄의 양 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 갖는 첨가제; 산무수물(anhydride)계의 경화제; 및 에폭시 수지;를 포함하고, 특히 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부의 첨가제를 포함하는 것일 수 있다.

[0056] 상기 탄소 강화제는 복합재료의 특성, 예를 들어 기계적 특성 등을 강화시키기 위한 것으로써 예를 들어 탄소섬유, 탄소나노튜브, 카본블랙, 그래핀, 그라파이트 등의 탄소 재료가 적어도 1종 이상 사용될 수 있으나, 상기 탄소 강화제가 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 본 발명에 따른 열경화성 복합재료의 제조방법은 수지 조성물과 탄소 강화제의 혼합물을 경화시키는 단계를 포함한다.

[0058] 상기 혼합물은 열경화성 수지 조성물을 포함하고 있는바, 상기 경화는 열경화를 통해 수행될 수 있다. 상기 경화가 수행되는 조건은 수지의 종류에 따라 다소 달라질 수 있으며, 예를 들어 80 내지 200 ℃의 온도로 가열하여 수행될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니며 통상적으로 열경화가 수행되는 조건으로 수행될 수 있다.

[0059] 본 발명은,

[0060] 상기 열경화성 복합재료로부터 열경화성 수지를 염기성 용액에 용해시키는 단계를 포함하는, 열경화성 수지의 용해방법을 제공한다.

[0061] 본 발명의 용해방법은, 특히 열경화성 복합재료로부터 열경화성 수지를 용해시키기 위한 것으로써, 이를 위하여 상기 열경화성 복합재료로부터 열경화성 수지를 염기성 용액에 용해시키는 단계를 포함한다.

[0062] 종래기술을 참고해보면 통상적으로 복합재료로부터 열경화성 수지를 회수하는 방법은 열분해 또는 산, 유기용매 등이 사용되는 화학적 처리 방법이 있었다. 그러나, 이들 방법은 환경오염 유발 등의 문제가 있었는바, 본 발명에서는 열경화성 복합재료로부터 열경화성 수지를 염기성 용액에 용해시키며 이를 통해 열경화성 수지를 재활용할 수 있다.

[0063] 이와 같이, 종래기술과 달리 염기성 용액으로 열경화성 수지를 용해시킬 수 있는 것은, 상기 열경화성 복합재료가 포함하는 수지 조성물이 특히 주쇄의 양 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 갖는 첨가제를 포함하기 때문으로, 이를 통해 안전하게 열경화성 수지를 염기성 용액으로도 용해시킬 수 있다.

[0064] 이때, 상기 염기성 용액은 쉽게 구할 수 있는 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH) 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 일반적인 염기성 용액, 예를 들어 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K) 등의 알칼리 원소를

포함하는 염기성 용액을 적절히 사용할 수 있다.

[0065] 한편, 상기 염기성 용액은, 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba) 등의 원소를 포함하는 염(salt)을 더 함유할 수 있다.

[0066] 상기 염기성 용액이 상기와 같은 알칼리 원소를 포함하는 염을 더욱 함유하는 경우, 열경화성 수지가 용해되는 정도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0067] 또한, 상기 염기성 용액의 온도는 50 내지 120 ℃일 수 있으며, 상기 온도 범위의 염기성 용액에서는 열경화성 수지의 용해를 원활히 수행할 수 있다.

[0068] 본 발명은,

[0069] 상기 열경화성 복합재료로부터 열경화성 수지를 염기성 용액에 용해시키는 단계(단계 a); 및

[0070] 염기성 용액에 용해되지 않은 탄소 강화제를 회수하는 단계(단계 b);를 포함하는 탄소 강화제의 회수방법을 제공한다.

[0071] 앞서 언급한 바와 같이 복합재료, 특히 탄소섬유와 같은 강화제가 첨가된 복합재료는 다양한 산업분야에서 그 사용이 증가하고 있으며, 이러한 복합재료의 사용량이 증가할수록 이를 재활용할 수 있는 방법 역시 요구된다.

[0072] 이때, 본 발명의 회수방법은 특히 탄소 강화제를 회수하기 위한 것으로써, 이를 위하여 상기 열경화성 복합재료로부터 수지 조성물을 염기성 용액에 용해시키는 단계 a를 포함한다.

[0073] 상기 단계 a에서는 복합재료, 즉 경화된 상태의 복합재료로부터 열경화성 수지를 염기성 용액에 용해시키는 것으로써, 상기 염기성 용액은 쉽게 구할 수 있는 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH) 등을 포함할 수 있다. 그러나, 상기 염기성 용액이 이에 제한되는 것은 아니며 일반적인 염기성 용액, 예를 들어 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K) 등의 알칼리 원소를 포함하는 염기성 용액을 적절히 사용할 수 있다.

[0074] 한편, 상기 염기성 용액은, 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba) 등의 원소를 포함하는 염(salt)을 더 함유할 수 있다.

[0075] 상기 염기성 용액이 상기와 같은 알칼리 원소를 포함하는 염을 더욱 함유하는 경우, 단계 a에서 열경화성 수지가 염기성 용액에 용해되는 정도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0076] 또한, 상기 염기성 용액의 온도는 50 내지 120 ℃일 수 있으며, 상기 온도 범위의 염기성 용액에서는 열경화성 수지의 용해를 원활히 수행할 수 있다.

[0077] 본 발명의 회수방법은, 염기성 용액에 용해되지 않은 탄소 강화제를 회수하는 단계 b를 포함한다.

[0078] 앞서의 단계 a를 통해 복합재료를 구성하는 열경화성 수지가 염기성 용액에 용해됨에 따라 용해되지 않은 탄소 강화제는 잔류하게 되며, 단계 b에서는 잔류하는 탄소 강화제를 쉽게 회수해낼 수 있다.

[0079] 회수된 탄소 강화제는 원형 그대로의 상태로 회수되기 때문에, 세척 등의 후속 공정 후 재활용할 수 있다.

[0080] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 단 하기 실시예들은 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0081] <실시예 1-12 및 비교예 1-7> 열경화성 수지 조성물의 제조.

[0082] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물의 제조하기 위하여 하기 표 1과 같은 조성으로 열경화성 수지 조성물을 제조하였으며, 상기 수지 조성물은 하기의 공정을 통해 각각 제조하였다.

[0083] (실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 3)

[0084] 첨가제(PEG400 등)와, 경화제(PA, KBH1089 등)를 하기 표 1에 나타낸 비율에 따라 비어커에 투입하고 50 ℃에서 30분 동안 교반하여 첨가제 및 경화제를 완전히 용해시켜 혼합하였다.

[0085] 이 후, 에폭시 수지인 YD128(또는 GEMA)을 하기 표 1에 나타낸 비율에 따라 첨가한 후, 50℃에서 10분간 교반하여 혼합하였다.

[0086] 이때, 혼합된 수지는 60℃의 진공 오븐에서 1 시간 동안 탈포한 후 평판 몰드에 투입하였으며, 80℃ 2시간, 120 ℃ 1시간의 2-step으로 수지를 경화시켰다. 경화된 수지 평판은 20mm X 20mm X 3mm 크기의 시편으로 기계 가공하였다.

[0087] (비교예 4 내지 7)

[0088] 수지, 첨가제, 경화제를 하기 표 1의 비율에 따라 비어커에 투입하고 상온에서 10분 동안 교반하여 혼합하였다. 혼합된 수지는 60℃의 진공 오븐에서 1 시간 동안 탈포한 후, 평판 몰드에 투입하였으며, 80 ℃ 2시간, 125 ℃ 3시간의 2-step으로 수지를 경화시켰다. 경화된 수지 평판은 20mm X 20mm X 3mm 크기의 시편으로 기계 가공하였다.

표 1

[0089]

	에폭시수지		첨가제							경화제		
	YD128	GEMA	PEG 400	PEG 2000	PEG 20000	PPG 425	PEG-epoxide	Bisphenol A	Bisphenol S	KBH 1089	PA	Jeffamine
실시예1	5	-	5	-	-	-	-	-	-	7	2	-
실시예2	5	-	-	5	-	-	-	-	-	7	2	-
실시예3	5	-	-	-	5	-	-	-	-	7	2	-
실시예4	7	-	3	-	-	-	-	-	-	9	0	-
실시예5	7	-	3	-	-	-	-	-	-	7	2	-
실시예6	5	-	5	-	-	-	-	-	-	8.5	0	-
실시예7	5	-	5	-	-	-	-	-	-	8.5	0	-
실시예8	5	-	5	-	-	-	-	-	-	7	2	-
실시예9	-	5	5	-	-	-	-	-	-	10.5	-	-
실시예10	5	-	-	-	-	-		5	-	11.6	-	-
실시예11	5	-	2	-	-	-		3	-	10.3	-	-
실시예12	5	-	2	-	-	-		-	3	10.0	-	-
비교예1	10		-	-	-	-	-	-	-	9	-	-
비교예2	10		-	-	-	-	-	-	-	8	1	-
비교예3	10		-	-	-	-	-	-	-	7	2	-
비교예4	10		-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.3
비교예5	5		5	-	-	-	-	-	-	-	-	3.2
비교예6	5		-	-	-	5	-	-	-	-	-	3.1
비교예7	5		-	-	-	-	5	-	-	-	-	2.9

[0090] ·YD128(상품명): Diglycidylether bisphenol A (비스페놀 A형의 범용 에폭시 수지)

[0091] ·GEMA(상품명) : 4관능성 에폭시 수지

[0092] ·PEG 400: 분자량 400인 폴리에틸글리콜(Polyethylglycol)

[0093] ·PEG 2000: 분자량 2000인 폴리에틸글리콜

[0094] ·PEG 20000: 분자량 20000인 폴리에틸글리콜

[0095] ·KBH1089(상품명): 메틸 나드산 무수물(Methyl nadic anhydride)

[0096] ·PPG : 폴리프로필렌글리콜(Polypropyleneglycol)

[0097] ·PEG-epoxide : 에폭사이드(epoxide) 작용기를 가진 폴리에틸글리콜

[0098] ·Bisphenol A : 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane

[0099] ·Bisphenol S : Bis(4-hydroxyphenyl)sulfone

[0100] ·PA: 프탈산 무수물(Phthalic anhydride)

[0101] ·Jeffamine(제파민) D230(상품명): 폴리에테르아민(아민계 범용 경화제)

[0102] <실험예 1> 수지 분해 실험 1

[0103] 본 발명에 따라 제조된 열경화성 수지 조성물을 이용한 수지 분해 실험을 수행하였다.

[0104] (1) 우선 상기 비교예 1 내지 3 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 열경화성 수지 조성물을 80 ℃의 온도에서 1.0M NaOH 수용액에 용해시킴으로써, 수지 분해 실험을 수행하였고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0105] 도 1에 나타낸 바와 같이, PEG를 첨가한 실시예 1 내지 3의 경우, 분자량이 작은 PEG 400을 첨가한 실시예 1의 시편이 약 150분이 지난 후 무게 감소율이 100%로 가장 높은 것을 알 수 있다.

[0106] 또한, 도 1에 나타낸 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 시편의 무게 감소율을 비교해보면, PEG를 첨가하지 않은 비교예 1 내지 3의 경우 약 3시간이 지난 후에도 수지의 무게 감소율은 0 %로 수지가 분해되지 않는 것을 알 수 있다. 반면, PEG 400을 첨가한 실시예 1의 경우, 수지 무게 감소율이 100%에 가까운 것을 확인할 수 있다.

[0107] 즉, 상기 결과를 통해 첨가제(PEG)를 통해 수지의 가수분해가 더욱 우수해진 것을 알 수 있다.

[0108] (2) 또한, 실시예 1 및 3에서 제조된 열경화성 수지 조성물을 0.1M의 NaOH, 80 ℃의 용해 온도에서 수지 분해 실험을 수행한 결과를 도 2에 나타내었다.

[0109] 도 2에 나타낸 바와 같이, PEG 20000을 첨가한 실시예 3의 경우 3시간이 지난 후에도 3.71%의 무게 감소율을 보였으나, PEG 400을 첨가한 실시예 1의 경우에는 77.12% 높은 무게 감소율을 나타내었다.

[0110] 상기의 분석결과로부터, 첨가제(PEG)의 분자량이 작을수록 단위 무게당 에스터(ester) 작용기의 수가 증가하여 이에 따라 수지의 가수분해가 더욱 용이해진 것을 알 수 있다.

[0111] (3) 또한, 산무수물계 경화제 및 PEG 첨가에 따른 수지 분해에 미치는 영향을 알아보고자, 실시예 7,8 및 비교예 4 내지 7에서 제조된 열경화성 수지 조성물을 100 ℃에서 0.1M NaOH 수용액에 180분 동안 용해시켜 수지 분해 실험을 수행하였고, 이를 도 3에 나타내었다.

[0112] 도 3에 나타낸 바와 같이, 아민계 경화제인 Jeffamine D230을 첨가한 비교예 4 내지 7의 경우, 산무수물 경화제 KBH1089 및 PA를 첨가한 실시예 5,6보다 현저히 낮은 10%이하의 무게 감소율을 나타내었다. 이로부터, 아민계 경화제를 사용함으로써, 수지 분해시 가수분해 반응이 일어나지 않는 것을 알 수 있다.

[0113] 또한, 특히 아민계 경화제를 사용한 것 중에서, 첨가제를 넣지 않은 비교예 4와 첨가제로 PEG-epoxide를 사용한 비교예 7의 경우 약 0.7 %의 무게 감소율을 나타내었는바, 수지분해가 일어나지 않은 것을 알 수 있다. 반면, PEG 400을 첨가한 실시예 7 및 8은 각각 74.74%, 39.6%의 무게 감소율을 나타내었는바, 첨가제의 첨가로 인한 수지의 가수분해가 더욱 용이해진 것을 알 수 있다.

[0114] <실험예 2> 수지 분해 실험 2

[0115] 본 발명에 따른 열경화성 조성물의 분해 실험에 있어서, 복합재료 분해용 용액의 효과를 알아보고자, 염기 촉매 하에서 가수분해 가능한 용액을 제조하여 수지 분해 실험을 수행하였다.

[0116] (1) 우선, 상기 실시예 4 및 5에서 제조된 열경화성 조성물을 100 ℃에서 0.1M NaOH 염기성 용액에 3시간 동안 용해시킨 결과를 도 4에 나타내었고, 상기 열경화성 조성물을 100 ℃에서 0.1M NaOH 염기성 용액에 0.1M KCl을 첨가하여 제조된 혼합용액에 3시간 동안 용해시킨 결과를 도 5에 각각 나타내었다.

[0117] 도 4에 나타낸 바와 같이 3시간 용해 후의 수지 무게 감소율은, 실시예 4는 3.827%, 실시예 5는 6.949%를 나타내었고,

[0118] 도 5에 나타낸 바와 같이, 염기성 용액에 0.1M KCl을 더 첨가한 혼합용액에 대한 수지 무게 감소율은, 실시예 4는 4.907%, 실시예 5는 5.109%을 나타내었다.

[0119] 상기 결과를 통해, K^+ 이온이 에스터의 가수분해를 촉진시키는 역할을 하고, 상기 KBH1089와 같은 사이클릭알리파틱 무수물(cycloaliphatic anhydride) 경화제를 사용한 수지는 상기 가수분해가 매우 효과적으로 수행되는 반면, 벤젠 구조를 가지고 있는 PA는 공명 안정화 현상으로 인하여 가수분해 효과가 떨어지는 것임을 알 수 있다.

[0120] (2) 또한, 실시예 1 및 6에서 제조된 열경화성 조성물을 100 ℃에서 0.1M NaOH 염기성 용액에 3시간 동안 용해시킨 결과를 도 6에 나타내었고, 상기 열경화성 조성물을 100 ℃에서 0.1M NaOH 염기성 용액에 0.1M KCl을 첨가하여 제조된 혼합용액에 3시간 동안 용해시킨 결과를 도 7에 나타내었다.

[0121] 도 6에 나타낸 바와 같이 3시간 후에 수지 무게 감소율은, 실시예 1은 85.69%, 실시예 6은 100%를 나타내었다. 또한, 염기성 용액에 0.1M KCl염을 더 첨가하여 수지 용해실험한 결과인 도 7에 나타낸 바와 같이, 실시예 1은 100%, 실시예 6은 75.13%의 무게 감소율을 나타내었다.

[0122] 상기 결과를 통해, KCl 염을 첨가한 용액을 사용하여 수지 분해를 할 경우, K^+ 이온이 에스터의 가수분해를 촉진시키는 역할을 하고, 상기 KBH1089와 같은 사이클릭알리파틱 무수물(cycloaliphatic anhydride) 경화제를 사용한 수지는 상기 가수분해가 매우 효과적으로 수행되는 반면, 벤젠 구조를 가지고 있는 PA는 공명 안정화 현상으로 인하여 가수분해 효과가 떨어지는 것을 알 수 있으며, 이러한 경향은 실시예 1과 실시예 6에서 뚜렷하게 나타나는 것을 알 수 있다.

[0123] (3) 한편, 실시예 9의 열경화성 조성물을 100 ℃의 조건 하에서, 0.1M NaOH 수용액에 1M KCl을 혼합한 용액과, 2M KCl를 혼합한 분해 용액을 사용하여 수지의 분해 실험을 수행한 결과를 도 8에 나타내었다.

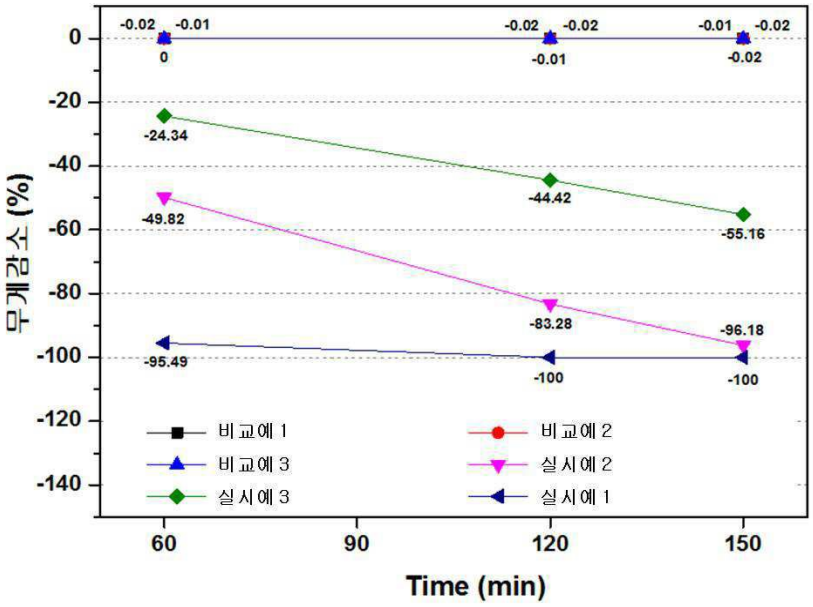
[0124] 도 8에 나타낸 바와 같이, 3시간의 용해가 진행된 후 KCl을 첨가하지 않은 경우는 45.87%, 1M KCl을 첨가한 경우는 70.45%, 2M KCl을 첨가한 경우는 100%의 수지 무게 감소율을 나타내었다. 상기 결과를 통해, 염의 농도가 증가할수록 가수분해가 촉진되어 수지 분해가 더욱 원활해진 것을 확인할 수 있다.

[0125] (4) 실시예 10 및 12에서 제조된 열경화성 조성물을 100 ℃에서 0.1M NaOH과 2M KCl이 포함된 용액에 용해시켜 수지의 분해실험을 수행한 결과를 도 9에 나타내었다.

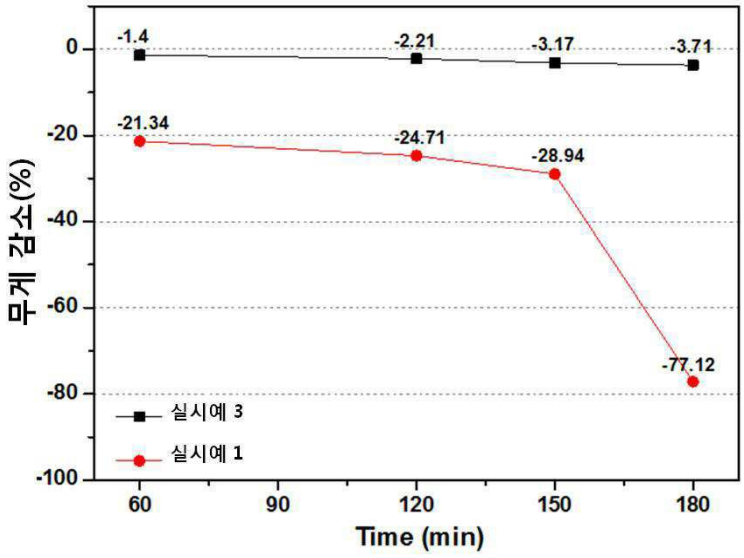
[0126] 도 9에 나타낸 바와 같이 bisphenol A보다 bisphenol S가 무게 감소율이 더욱 높은 것을 알 수 있는바, 상대적으로 더욱 우수한 수지 분해 결과를 나타냄을 확인할 수 있었다.

도면

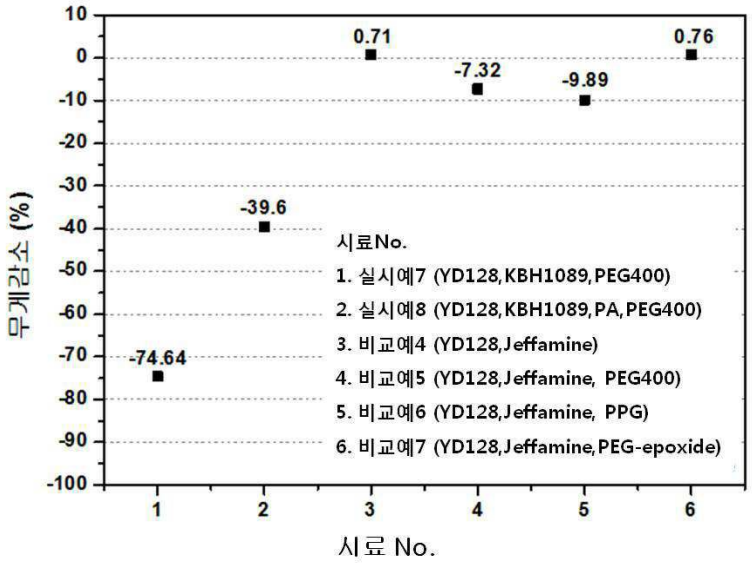
도면1


무게감소 (%)
Time (min)
비교예 1
비교예 2
비교예 3
실시예 2
실시예 3
실시예 1
-0.02
-0.01
0
-0.02
-0.02
-0.01
-0.01
-0.02
-0.02
-24.34
-44.42
-55.16
-49.82
-83.28
-96.18
-95.49
-100
-100

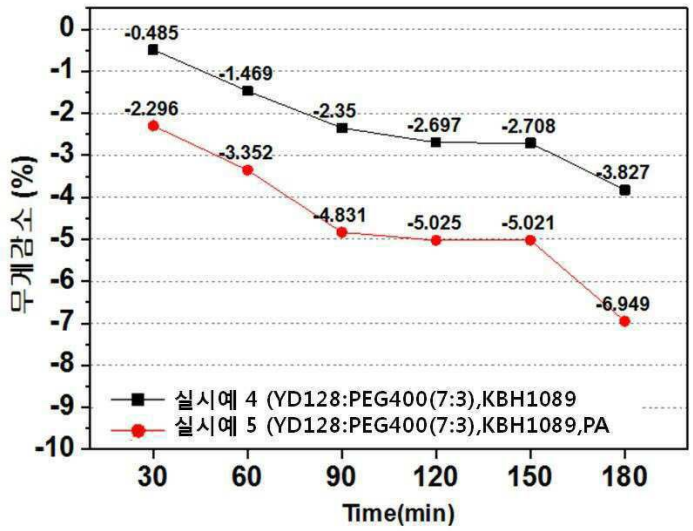
도면2


무게 감소(%)
Time (min)
실시예 3
실시예 1
-1.4
-2.21
-3.17
-3.71
-21.34
-24.71
-28.94
-77.12

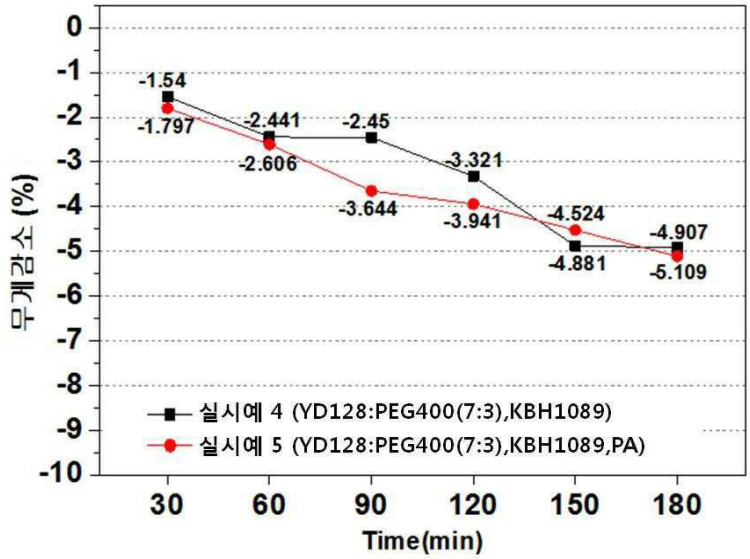
도면3


무게감소 (%)
시료 No.
0.71
0.76
-7.32
-9.89
-39.6
-74.64
시료No.
1. 실시예7 (YD128,KBH1089,PEG400)
2. 실시예8 (YD128,KBH1089,PA,PEG400)
3. 비교예4 (YD128,Jeffamine)
4. 비교예5 (YD128,Jeffamine, PEG400)
5. 비교예6 (YD128,Jeffamine, PPG)
6. 비교예7 (YD128,Jeffamine,PEG-epoxide)

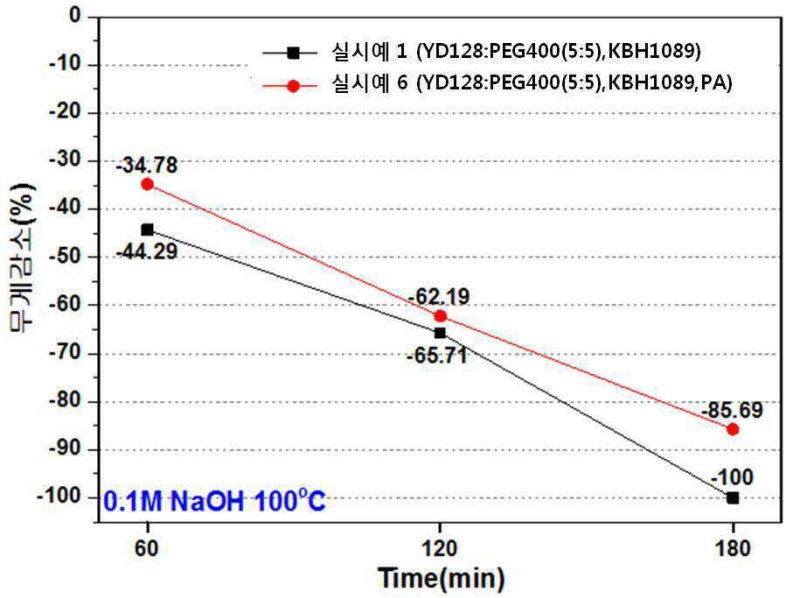
도면4


무게감소 (%)
Time(min)
-0.485
-1.469
-2.35
-2.697
-2.708
-3.827
-2.296
-3.352
-4.831
-5.025
-5.021
-6.949
실시예 4 (YD128:PEG400(7:3),KBH1089
실시예 5 (YD128:PEG400(7:3),KBH1089,PA

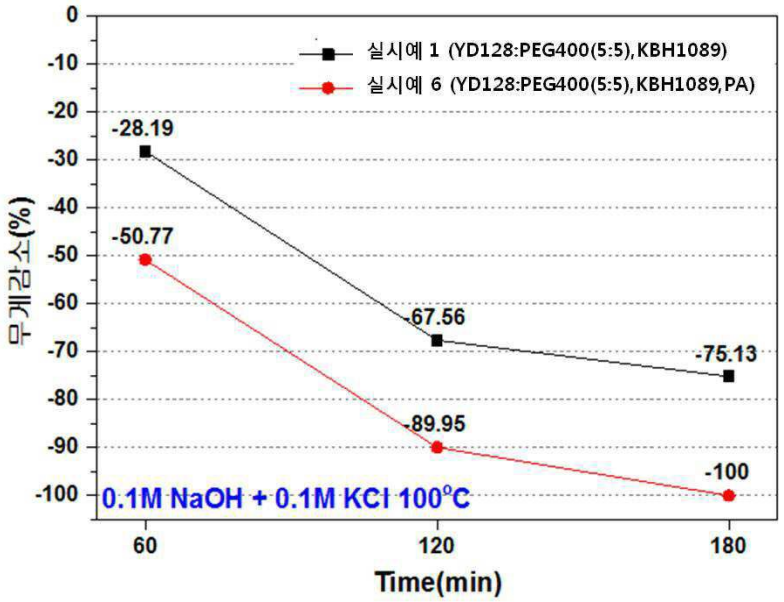
도면5


0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-7
-8
-9
-10
무게감소 (%)
-1.54
-1.797
-2.441
-2.606
-2.45
-3.644
-3.321
-3.941
-4.524
-4.881
-4.907
-5.109
실시예 4 (YD128:PEG400(7:3),KBH1089)
실시예 5 (YD128:PEG400(7:3),KBH1089,PA)
30
60
90
120
150
180
Time(min)

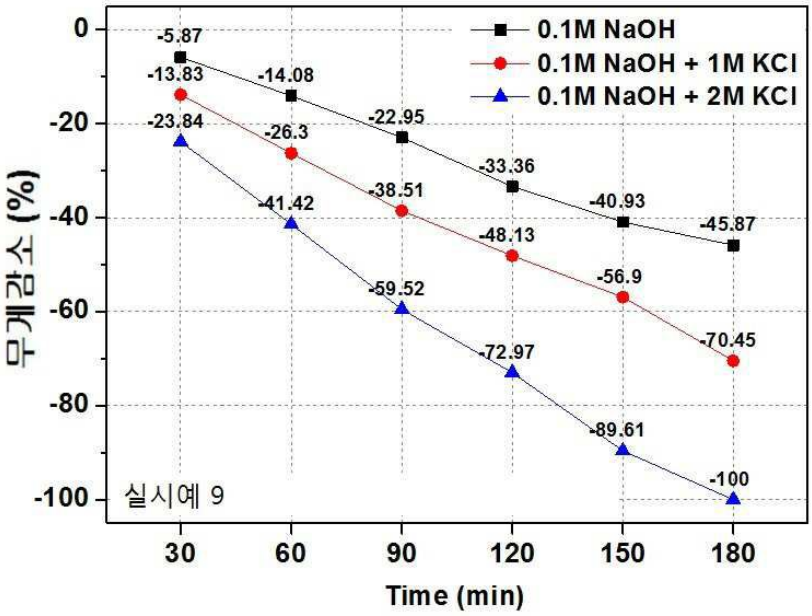
도면6


0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
무게감소(%)
실시예 1 (YD128:PEG400(5:5),KBH1089)
실시예 6 (YD128:PEG400(5:5),KBH1089,PA)
-34.78
-44.29
-62.19
-65.71
-85.69
-100
0.1M NaOH 100°C
60
120
180
Time(min)

도면7


실시예 1 (YD128:PEG400(5:5),KBH1089)
실시예 6 (YD128:PEG400(5:5),KBH1089,PA)
-28.19
-50.77
-67.56
-75.13
-89.95
-100
0.1M NaOH + 0.1M KCl 100°C
무게감소(%)
Time(min)

도면8


0.1M NaOH
0.1M NaOH + 1M KCl
0.1M NaOH + 2M KCl
-5.87
-13.83
-14.08
-23.84
-26.3
-22.95
-41.42
-38.51
-33.36
-59.52
-48.13
-40.93
-72.97
-56.9
-45.87
-89.61
-70.45
-100
실시예 9
무게감소 (%)
Time (min)

도면9

