(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월13일
(11) 등록번호 10-1427727
(24) 등록일자 2014년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/02 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08G 59/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0065108
(22) 출원일자 2013년06월07일
심사청구일자 2013년06월07일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050110457 A
KR1020120126637 A
KR1020050098866 A
KR1020080065688 A

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박수진
서울 강남구 역삼로 315-1, 503동 2013호 (역삼동, 개나리SK뷰)
서민강
전북 전주시 덕진구 천마산로 100, 108동 1104호 (송천동1가, 진흥더블파크)
임윤지
전라북도 전주시 완산구 효자동 560-885 현대아파트 103-805
(74) 대리인
이은철

전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 이숙주

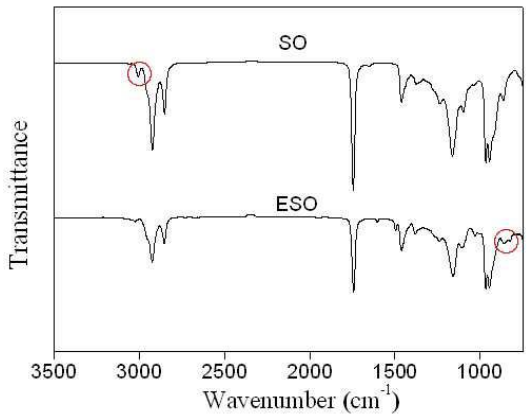
(54) 발명의 명칭 **탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 복합재료**

(57) 요 약

본 발명은 탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 복합재료에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 2관능성 에폭시 수지와 에폭시화된 소이빈오일(epoxidized soybean oil, ESO)이 혼합된 하이브리드 에폭시 수지 조성물에 탄소나노튜브(carbon nanotube)를 첨가함으로써 기계적 특성을 강화한 탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 복합재료 및 이의 제조방법을 제공함으로써, 제조원가를 낮출 수 있고 종래의 2관능성 에폭시 수지를 대체하여 높은 성능의 발현이 가능한 전기전자재료로 활용 가능한 친환경 수지로 사용할 수 있는 효과가 있을 뿐만 아니라, 상기 하이브리드 에폭시 수지 조성물에 강화재로 탄소나노튜브(carbon nanotube)를 첨가함으로써 우수한 기계적 특성을 갖는 에폭시 복합재료를 제공할 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415116986
부처명	지식경제부
연구사업명	청정생산기반전문기술개발사업
연구과제명	바이오매스를 이용한 전기전자용 친환경 수지 제조 및 접착제 개발
기 여 율	1/1
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2013.06.01 ~ 2014.05.31

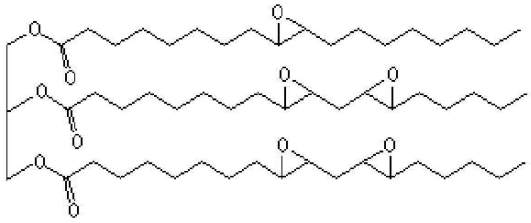
특허청구의 범위

청구항 1

에폭시 복합재료에 있어서,

디글리시딜에테르 비스페놀 A(diglycidylether of bisphenol A, DGEBA)와 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시화된 소이빈오일(epoxidized soybean oil, ESO)의 에폭시 수지로 이루어진 하이브리드 에폭시 수지 조성물에 탄소나노튜브(carbon nanotube)를 첨가한 탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 복합재료.

[화학식 1]



청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 디글리시딜에테르 비스페놀 A는 60 내지 99중량%, 에폭시화된 소이빈오일의 에폭시 수지는 1 내지 40중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 복합재료.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 디글리시딜에테르 비스페놀 A와 에폭시화된 소이빈오일의 에폭시 수지로 이루어진 하이브리드 에폭시 수지 조성물 100중량부에 대하여 탄소나노튜브는 1 내지 10중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 복합재료.

청구항 4

(1) 소이빈오일(soybean oil), 빙초산(glacial acetic acid), 앰버라이트(amberlite), 톨루엔(toluene)을 혼합하는 단계;

(2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 혼합물에 과산화수소를 첨가하여 반응시키는 단계;

(3) 상기 (2)단계에 의해 제조된 반응물을 건조시키는 단계;

(4) 상기 (3)단계에 의해 제조된 에폭시화된 소이빈오일(epoxidized soybean oil, ESO)의 에폭시 수지와 디글리시딜에테르 비스페놀 A를 혼합하는 단계; 및

(5) 상기 (4)단계에 의해 제조된 혼합물에 탄소나노튜브(carbon nanotube)첨가하는 단계;를 포함하는 탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 복합재료의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 (4)단계에서 디글리시딜에테르 비스페놀 A와 에폭시화된 소이빈오일의 에폭시 수지로 이루어진 하이브리드 에폭시 수지 조성물 100중량부에 대하여 탄소나노튜브는 1 내지 10중량부로 첨가되는 것을 특징으로 탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 복합재료의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 복합재료에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 2관능성 에폭시 수지와 에폭시화된 소이빈오일(epoxidized soybean oil, ESO)이 혼합된 하이브리드 에폭시 수지 조성물에 탄소나노튜브(carbon nanotube)를 첨가함으로써 기계적 특성을 강화한 탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 복합재료에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 소이빈오일(soybean oil) 등과 같은 식물유는 바이오매스 물질로 현재 우리가 아주 널리 많은 양을 사용하고 있으며 매년 재배에 의해 많은 양이 생산되므로 고갈의 위험이 없이 지속적인 생산이 가능하며 지구 온난화의 주범으로 생각되고 있는 이산화탄소 배출에 대한 기여도가 낮은 점 그리고 벤젠고리 화합물을 포함하고 있지 않기 때문에 자연환경에 유출시 생분해도가 높은 장점을 가지고 있다. 이러한 이유로 인하여 식물유를 대체 에너지원으로 개발하는 등의 연구가 진행되어 왔다.

[0003] 한편, 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 1개의 탄소 원자가 3개의 다른 탄소 원자와 결합한 육각형 벌집 모양의 흑연면이 나노크기의 직경으로 둥글게 말린 형태로 크기나 형태에 따라 독특한 물리적 성질을 갖는다.

[0004] 상기 탄소나노튜브는 높은 전기전도성, 열적 안정성, 우수한 기계적 특성 등으로 인하여 다양한 용도의 복합재료의 강화재로 활용되고 있다.

[0005] 이에 따라, 본 발명자들은 식물유를 이용하여 새로운 친환경적 그린에폭시 수지를 합성하였으며, 2관능성 에폭시 수지에 에폭시화된 식물유를 하이브리드시킨 신규한 하이브리드 그린에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 또한 상기 그린에폭시 조성물을 탄소나노튜브로 강화하여 기계적 특성이 우수한 탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 복합재료를 제조함으로써, 본 발명을 완성하였다.

[0006] 한편, 관련 종래기술로는 한국등록특허 제275859호에서는 에폭시/불포화 폴리에스테르 수지의 하이브리드 시스템을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

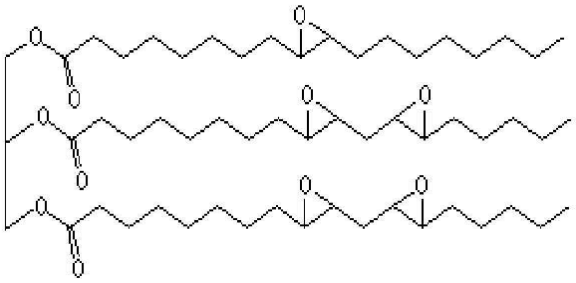
[0007] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 에폭시화된 식물유와 2관능성 에폭시 수지로 이루어진 하이브리드 에폭시 수지 조성물에 강화제로서 탄소나노튜브(carbon nanotube)를 첨가함으로써 기계적 특성 등이 우수한 탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 복합재료 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 에폭시 복합재료에 있어서,

[0009] 디글리시딜에테르 비스페놀 A(diglycidylether of bisphenol A, DGEBA)와 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시화된 소이빈오일(epoxidized soybean oil, ESO)의 에폭시 수지로 이루어진 하이브리드 에폭시 수지 조성물에 탄소나노튜브(carbon nanotube)를 첨가한 탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 복합재료를 제공한다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] 상기 디글리시딜에테르 비스페놀 A는 60 내지 99중량%, 에폭시화된 소이빈오일의 에폭시 수지는 1 내지 40중량%로 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 디글리시딜에테르 비스페놀 A와 에폭시화된 소이빈오일의 에폭시 수지로 이루어진 하이브리드 에폭시 수지 조성물 100중량부에 대하여 탄소나노튜브는 1 내지 10중량부로 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한, 본 발명은 (1) 소이빈오일(soybean oil), 빙초산(glacial acetic acid), 앰버라이트(amberlite), 톨루엔(toluene)을 혼합하는 단계;와 (2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 혼합물에 과산화수소를 첨가하여 반응시키는 단계;와 (3) 상기 (2)단계에 의해 제조된 반응물을 건조시키는 단계;와 (4) 상기 (3)단계에 의해 제조된 에폭시화된 소이빈오일(epoxidized soybean oil, ESO)의 에폭시 수지와 디글리시딜에테르 비스페놀 A를 혼합하는 단계; 및 (5) 상기 (4)단계에 의해 제조된 혼합물에 탄소나노튜브(carbon nanotube)첨가하는 단계;를 포함하는 탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 복합재료의 제조방법을 제공한다.

[0015] 상기 (4)단계에서 디글리시딜에테르 비스페놀 A와 에폭시화된 소이빈오일의 에폭시 수지로 이루어진 하이브리드 에폭시 수지 조성물 100중량부에 대하여 탄소나노튜브는 1 내지 10중량부로 첨가되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0016] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 2관능성 에폭시 수지와 에폭시화된 소이빈오일(epoxidized soybean oil, ESO)이 혼합된 하이브리드 에폭시 수지 조성물을 제공함으로써 제조원가를 낮출 수 있을 뿐만 아니라, 종래의 2관능성 에폭시 수지를 대체하여 높은 성능의 발현이 가능한 전기전자재료로 활용 가능한 친환경 수지로 사용할 수 있는 효과가 있다.

[0017] 또한, 상기 하이브리드 에폭시 수지 조성물에 강화재로 탄소나노튜브(carbon nanotube)를 첨가함으로써 우수한 기계적 특성을 갖는 에폭시 복합재료를 제공할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1 은 본 발명의 실시예에 따른 소이빈오일(soybean oil) 단량체 및 에폭시화된 소이빈오일(epoxidized soybean oil, ESO)에 대하여, FT-IR의 분석결과.

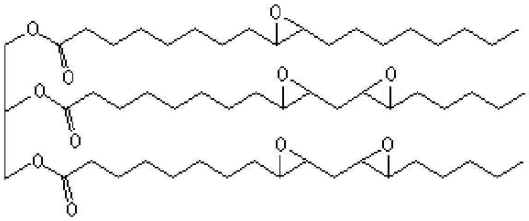
도 2 는 본 발명의 실시예에 따른 2관능성 에폭시 수지 및 에폭시화된 소이빈오일(epoxidized soybean oil, ESO)로 이루어진 하이브리드 에폭시 수지 조성물의 파괴인성 분석결과.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0020] 본 발명은 디글리시딜에테르 비스페놀 A(diglycidylether of bisphenol A, 이하 "DGEBA"라고 한다.)와 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시화된 소이빈오일(epoxidized soybean oil, 이하 "ESO"라고 한다.)의 에폭시 수지로 이루어진 하이브리드 에폭시 수지 조성물에 탄소나노튜브(carbon nanotbe)를 첨가한 탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 복합재료를 제공한다. 한편, 상기 DGEBA는 60 내지 99중량%, ESO는 1 내지 40중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 상기 탄소나노튜브는 DGEBA와 ESO로 이루어지는 하이브리드 에폭시 수지 조성물 100중량부에 대하여 1 내지 10중량부로 포함되는 것이 바람직하다.

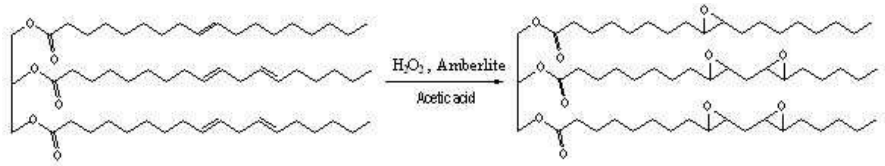
[0021] [화학식 1]



[0022]

[0023] 한편, 상기 화학식 1.의 ESO는 하기 반응식 1.과 같이 소이빈오일을 앰버라이트 (Amberlite)의 존재하에 용매 중에서 예를 들면, 산 및 과산화수소수로 산화 반응시켜 45 내지 60℃의 온도에서 6 내지 12 시간 반응시켜 제조할 수 있다.

[0024] [반응식 1]



Soybean Oil ESO (Epoxidized Soybean Oil)

[0025]

[0026] 더불어, 본 발명에 따른 탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 복합재료는 변성 지환족 아민 경화제를 사용하여 1:1 당량비로 반응시켜 교반혼합하여 제조할 수 있다.

[0027] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0028] **실시예 1.**

[0029] (1) 소이빈오일(soybeanoil), 빙초산(glacial acetic acid), 앰버라이트(Amberlite), 그리고 톨루엔(toluene)을 교반기, 온도계 및 콘덴서가 부착된 반응기에 넣고 55℃로 온도를 유지한 후 과산화수소를 천천히 적가하고 7시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 pH 7이 될 때까지 $NaCO_3$와 증류수로 세척과 필터링을 반복하였다. 상기 과정을 통하여 얻어진 반응물에 anhydrous sodium sulfate를 넣어 수분을 제거하고 필터링한 후 80℃ 진공오븐에서 건조하여 수율 89%의 Epoxidized Soybean Oil (ESO)을 얻었다.

[0030] (2) 2관능성 에폭시 수지로서, 밀도 1.16 g/cm3, 점도 12,000 cps, 당량=185~190 g/eq.인 DGEBA 90중량%에 상기 (1)에서 제조된 ESO 10중량%를 혼합하여 2관능성 하이브리드 그린에폭시 조성물을 제조하였다. 상기 그린에폭시 조성물에 탄소나노튜브(carbon nanotube) 0.5 phr(parts per hundred rubber, 이하 'phr'라 한다.)을 첨가하여 혼합한 후, 지환족 아민 경화제와 1:1의 당량비로 반응시켜 시편을 제작하였다.

[0031] **실시예 2.**

[0032] 상기 실시예 1.과 동일한 과정을 실시하되, 탄소나노튜브 1phr을 첨가하여 시편을 제작하였다.

[0033] **실시예 3.**

[0034] 상기 실시예 1.과 동일한 과정을 실시하되, 탄소나노튜브 2phr을 첨가하여 시편을 제작하였다.

[0035] **실시예 4.**

[0036] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되, 탄소나노튜브 5phr을 첨가하여 시편을 제작하였다.

[0037] **비교예.**

[0038] DGEBA 90중량%에 상기 실시예 1.에서 제조된 ESO 10중량%를 혼합하여 지환족 아민 경화제와 1:1의 당량비로 반응시켜 시편을 제작하였다.

[0039] **실험예 1.**

[0040] 상기 실시예 1.에서 제조한 ESO의 화학구조 변화를 관찰하기 위하여 Thermo SCINTIFIC사의 FT-IR Spectrometer (Niclet, iS10)를 사용하여 FT-IR 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1. 및 도 1.에 나타내었다.

[0041] [표 1]

Sample	Measurement	Analysis results
ESO	FT-IR (cm^{-1})	3009 (C=C), 816, 856 cm^{-1}(epoxide group)

[0042]

[0043] **실험예 2.**

[0044] 상기 실시예 1.에서 제조한 ESO의 NMR 스펙트럼을 확인하기 위하여 400MHz에서 chloroform-d를 용매로 사용하였으며, JEOL사의 FT/NMR spectrometr (JNM-EX400)를 사용하여 ^{1}H NMR과 ^{13}C NMR 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2.에 나타내었다.

[0045] [표 2]

Sample	Measurement	Analysis results
ESO	^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm)	5.2 ppm (2H, C=C), 2.9-3.1 ppm (2H, epoxide group)
	^{13}C-NMR ($CDCl_3$, ppm)	128.1-128.9 ppm (C=C), 54.0, 54.2 ppm (epoxide group)

[0046]

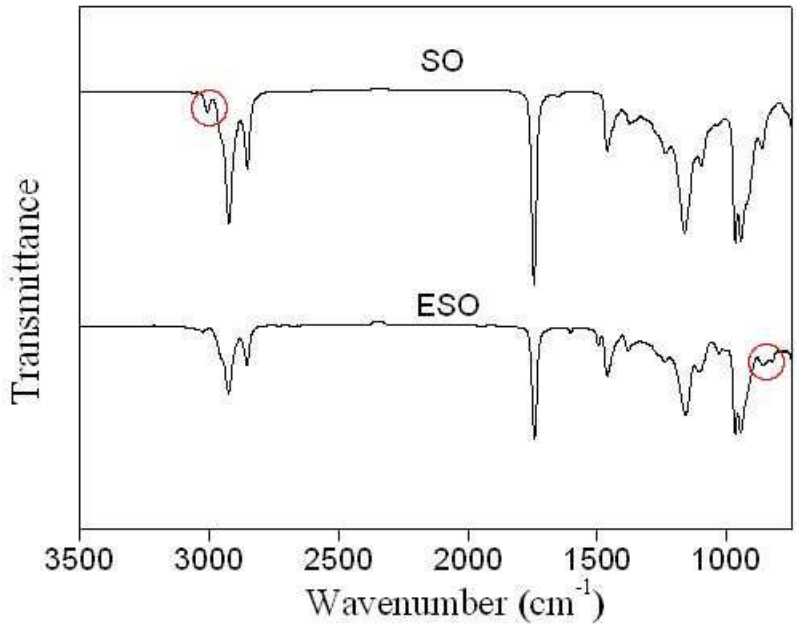
[0047] **실험예 3.**

[0048] 상기 실시예 1. 내지 4.에서 제조한 탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 복합재료 및 비교예의 2관능성 하이브리드 그린에폭시 수지 조성물이 경화된 시편을 준비하고, 제조된 시편의 기계적 특성은 파괴인성 요소 중 임계응력 세기인자 (KIC)를 측정하여 고찰하였으며, ASTM D5045에 준하여 노치의 깊이를 두께의 1/2, cross-head speed는 1 mm/min, 그리고 지지대간 거리와 시편 두께와의 비 (span-to-depth ratio)는 4:1로 고정하여 측정하였다. 각 시편 당 5개씩 실험하여 평균값을 취하였으며, 그 결과를 도 2.에 나타내었다.

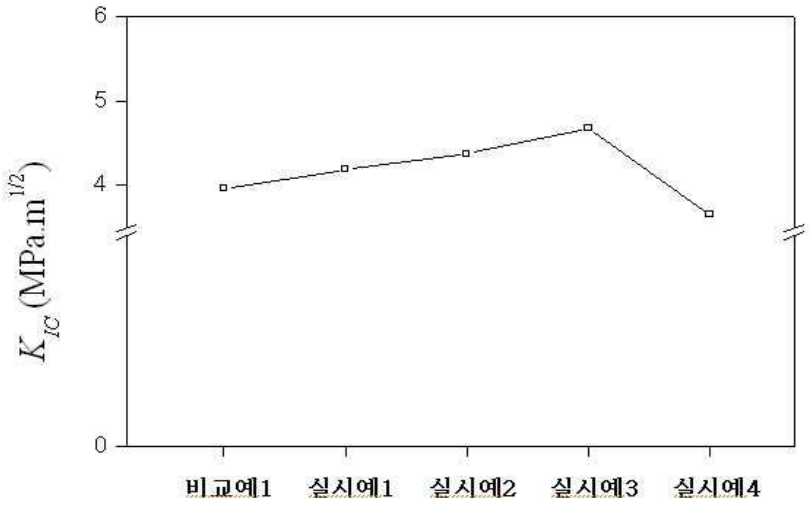
[0049] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1


SO
ESO
Transmittance
3500
3000
2500
2000
1500
1000
Wavenumber (cm-1)

도면2


6
5
4
0
K1C (MPa.m1/2)
비교예1
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4