(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0012892
(43) 공개일자 2018년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/10 (2006.01) *C08G 59/42* (2006.01)
C08J 11/00 (2006.01) *C08J 11/08* (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) *C08K 3/26* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 5/10 (2013.01)
C08G 59/42 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0095271
(22) 출원일자 2016년07월27일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
이진우
경상남도 창원시 성산구 토월로27번길 18
엄문광
경상남도 창원시 성산구 동산로 115 118동 1305호 (상남동,대동아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **섬유보강 복합재의 재활용을 위한 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물 및 이의 용해방법**

(57) 요 약

본 발명은 섬유보강 복합재의 재활용을 위한 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물 및 이의 용해방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 에폭시 수지; 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물; 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제; 및 산 무수물 경화제를 포함하는 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물은 염기성 용액에서 화학분해 성능이 매우 우수함과 동시에 높은 유리전이온도를 가지므로, 본 발명에 따른 열경화성 수지를 포함하는 열경화성 복합재료는 가수분해를 통하여 탄소 섬유의 재활용이 가능하여, 탄소 섬유의 재활용 산업 및 재활용 수지의 산업이 신규로 확대될 수 있는 장점이 있으며, 상기 열경화성 수지는 탄소 복합재료뿐만 아니라 일반적인 열경화성 수지가 사용되는 분야에 적용이 가능하며, 염기성 용액에 가수분해 가능하므로, 매립이나 폐기 비용을 획기적으로 감소시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류
C08J 11/00 (2013.01)
C08J 11/08 (2013.01)
C08J 3/24 (2013.01)
C08K 3/26 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)

(72) 발명자
김상우
경기도 고양시 일산서구 가좌2로 22
이강은
경상남도 창원시 성산구 중앙대로 75 (중앙동,상지솔리움)
오영석
경상남도 김해시 율하2로 125 1003동 1401호 (율하동,율현마을동원로얄듀크아파트1차)
성동기
경상남도 창원시 성산구 반림동 트리비앙아파트(201~232동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK4631
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 주요사업
연구과제명 자동차 복합재용 열가소성 수지 및 반응성 고속 성형 기술 개발(2/3)
기 여 율 1/1
주관기관 재료연구소
연구기간 2016.01.01 ~ 2016.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

에폭시 수지;

다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물;

주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제; 및

산 무수물계(anhydride)의 경화제;를 포함하는 열경화성 수지 조성물이되,

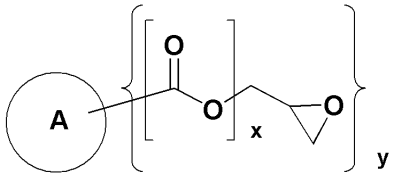
상기 열경화성 수지 조성물에서 경화제를 제외한 전체 100 중량%에 대하여, 에폭시 수지 1 내지 98 중량%, 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물 1 내지 98 중량%, 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제 1 내지 30 중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 1종 이상인 것을 특징으로 하는 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,



는 5 내지 10원자의 사이클로알케인, 벤젠 또는 나프탈렌이고;

x는 1 내지 5이고; 및

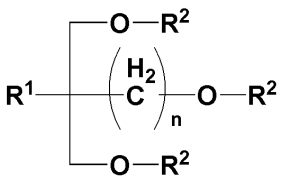
y는 1 내지 10이다).

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제는 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물:

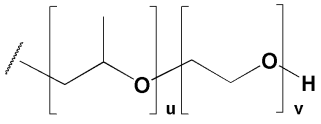
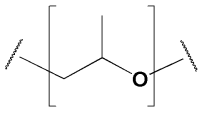
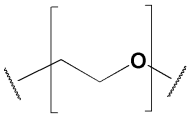
[화학식 2]



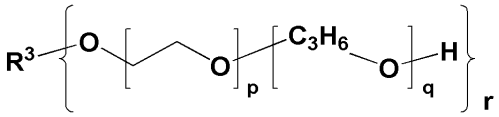
(상기 화학식 2에서,

n은 0 또는 1이고;

R^1은 수소 또는 직쇄 또는 측쇄의 C_{1-5}알킬이고; 및

R^2는 각각 독립적으로  이고 서로 동일 또는 상이할 수 있고, 여기서, 상기 u는 0 내지 330이고, v는 0 내지 430이되, u 및 v가 동시에 0 일수는 없고, 상기 괄호 안의 반복단위  및  의 배열은 랜덤 형태이다);

[화학식 3]

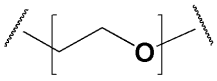
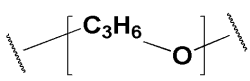


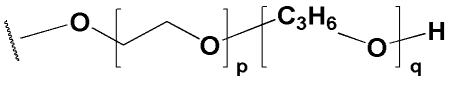
(상기 화학식 3에서,

R^3은 수소, 직쇄 또는 측쇄의 C_{1-5}알킬, 5 내지 10원자의 사이클로알케인, 벤젠 또는 나프탈렌이고;

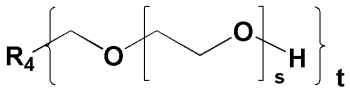
r은 1 내지 6이고;

p는 0 내지 430이고, q는 0 내지 330이되, p 및 q가 동시에 0 일수는 없고;

상기 괄호 안의 반복단위  및  의 배열은 랜덤 형태이고; 및

화학식 3의 구조는 R^3에  가 r개 치환된 것을 의미한다); 및

[화학식 4]

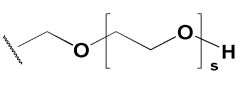


(상기 화학식 3에서,

R^4는 직쇄 또는 측쇄의 C_{1-5}알킬, 5 내지 10원자의 사이클로알케인, 벤젠 또는 나프탈렌이고;

s는 0 내지 430이고;

t는 1 내지 6이고; 및

화학식 4의 구조는 R^4에  가 t개 치환된 것을 의미한다).

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 산 무수물계의 경화제는,

에폭시 수지; 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물; 및 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제의 전체 100 중량부에 대하여 70 내지 160 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산 무수물계의 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)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제의 수평균 분자량은 150 내지 20000 g/mol인 것을 특징으로 하는 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물.

청구항 7

제1항의 열경화성 수지 조성물; 및

탄소 강화재를 포함하는 열경화성 복합재료.

청구항 8

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

상기 단계 1의 조성물과 탄소 강화재를 경화시키는 단계(단계 2);를 포함하는 제7항의 열경화성 복합재료의 제조방법.

청구항 9

제7항의 열경화성 복합재료로부터 열경화성 수지 조성물을 염기성 용액에 용해시키는 단계를 포함하는 열경화성 수지 용해방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 염기성 용액은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 원소를 포함하는 염을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 용해방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 염기성 용액의 온도는 50 내지 120 ℃인 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 용해방법.

청구항 12

제7항의 열경화성 복합재료로부터 열경화성 수지를 염기성 용액에 용해시키는 단계(단계 a); 및

염기성 용액에 미용해된 탄소 강화재를 회수하는 단계(단계 b);를 포함하는 탄소 강화재의 회수방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 섬유보강 복합재의 재활용을 위한 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물 및 이의 용해방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 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.

[0004] 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.

[0006] 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.

[0008] 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.

[0009] 이에, 상기 열경화성 수지들의 재활용 공정과 관련하여 일반적으로 열경화성 복합소재들을 대단히 작은 입자로 분쇄하여 고분자의 충전제(filler materials)로 사용하는 방법을 이용한다.

[0010] 이와 관련하여, Masatashi는 유리섬유로 강화된 에폭시 수지는 페인트나 접착제로 사용되는 에폭시 수지에 필러(filler)로서 첨가되면 기존 필러보다 훌륭한 물성을 나타낸다고 보고한 바 있다.

[0011] 한편, 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 재활용하는 공정은 처리 비용이 많이 소요되고 생성되는 물질의 품질이 매우 낮기 때문에, 아직까지 개발 단계에 있거나 파일럿(pilot) 규모의 단계에 머무르고 있는 실정이다.

[0012] 또한, 상기와 같은 열경화성 탄소 복합소재의 재활용은 분쇄시킴으로써, 탄소 섬유를 그대로 사용하지 못하고, 상기 열분해법은 또 다른 환경오염을 시킬 수 있는 문제점이 있다.

[0014] 이에, 본 발명자들은 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물를 개발하기 위해 연구하던 중, 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물이 염기성 용액에서 화학분해 가능함으로써, 재활용성을 가짐과 동시에 이를 포함하는 복합재료의 기본 물성 및 열경화성 수지의 특성은 유지할 수 있음을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0016] (비특허문헌 0001) J. Mater. Sci., 33(1), 45-53 (1998).

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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 목적은 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0018] 본 발명의 다른 목적은 상기 열경화성 수지 조성물; 및 탄소 강화재를 포함하는 열경화성 복합재료 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0020] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 열경화성 수지의 용해방법을 제공하는 것이다.

[0021] 본 발명의 다른 목적은 상기 열경화성 복합재료에서 탄소 강화재를 회수하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0023] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 ,

[0024] 에폭시 수지;

[0025] 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물;

[0026] 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제; 및

[0027] 산 무수물계(anhydride)의 경화제;를 포함하는 열경화성 수지 조성물이되,

[0028] 상기 열경화성 수지 조성물에서 경화제를 제외한 전체 100 중량%에 대하여, 에폭시 수지 1 내지 98 중량%, 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물 1 내지 98 중량%, 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제 1 내지 30 중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물을 제공한다.

[0030] 또한, 본 발명은 상기 열경화성 수지 조성물; 및

[0031] 탄소 강화재를 포함하는 열경화성 복합재료를 제공한다.

[0033] 나아가, 본 발명은 상기 열경화성 수지 조성물과 탄소 강화재를 혼합하는 단계(단계 1); 및

[0034] 상기 단계 1의 조성물과 탄소 강화재를 경화시키는 단계(단계 2);를 포함하는 상기 열경화성 복합재료의 제조방법을 제공한다.

[0036] 또한, 본 발명은 상기 열경화성 복합재료로부터 열경화성 수지 조성물을 염기성 용액에 용해시키는 단계를 포함하는 열경화성 수지 용해방법을 제공한다.

[0038] 나아가, 본 발명은 상기 열경화성 복합재료로부터 열경화성 수지를 염기성 용액에 용해시키는 단계(단계 a); 및

[0039] 염기성 용액에 미용해된 탄소 강화재를 회수하는 단계(단계 b);를 포함하는 탄소 강화재의 회수방법을 제공한다.

발명의 효과

[0041] 본 발명에 따른 에폭시 수지; 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물; 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제; 및 산 무수물 경화제를 포함하는 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물은 염기성 용액에서 화학분해 성능이 매우 우수함과 동시에 높은 유리전이온도를 가지므로, 본 발명에 따른 열경화성 수지를 포함하는 열경화성 복합재료는 가수분해를 통하여 탄소 섬유의 재활용이 가능하여, 탄소 섬유의 재활용 산업 및 재활용 수지의 산업이 신규로 확대될 수 있는 장점이 있으며, 상기 열경화성 수지는 탄소 복합재료뿐만 아니라 일반적인 열경화성 수지가 사용되는 분야에 적용이 가능하며, 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물에 가수분해 가능하므로, 매립이나 폐기 비용을 획기적으로 감소시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0045] 본 발명은,

[0046] 에폭시 수지;

[0047] 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물;

[0048] 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제; 및

[0049] 산 무수물계(anhydride)의 경화제;를 포함하는 열경화성 수지 조성물이되,

[0050] 상기 열경화성 수지 조성물에서 경화제를 제외한 전체 100 중량%에 대하여, 에폭시 수지 1 내지 98 중량%, 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물 1 내지 98 중량%, 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제 1 내지 30 중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물을 제공한다.

[0052] 일반적으로 탄소섬유 복합재는 강화재로 탄소섬유를 사용하며 섬유를 고정시키는 바인더 역할을 하는 기지재로 열경화성 에폭시 수지가 주로 사용되고 있다. 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.

[0054] 상기 열경화성 수지는 열가소성 수지에 비해 기계적 특성이 우수하고, 재료의 가공성이 양호하기 때문에 산업현장에서 많이 적용되고 있다. 다만, 상기 복합재의 재활용성 측면에서, 종래의 열경화성 복합재료를 재활용 방법은, 분쇄방법 및 열분해방법이 있으나, 분쇄방법의 경우 분쇄시킴으로써 탄소 섬유를 그대로 사용하지 못하는 문제가 있고, 열분해방법의 경우 2차적 환경오염이 유발될 수 있는 문제가 있다.

[0055] 이에, 본 발명에서는, 복합재료의 탄소섬유의 손상이 가장 적으면서도 재활용이 용이한 상태로 회수할 수 있고,

화학분해 가능함과 동시에 복합재료의 기본 물성 및 열경화성 수지의 특성은 유지할 수 있는 열경화성 수지 조성물을 개발하였다.

[0057] 이하, 본 발명에 따른 상기 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물에 대하여 상세히 설명한다.

[0059] 본 발명에 따른 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물에 있어서,

[0060] 상기 에폭시 수지로는, 특히 한정되는 것은 아니나, 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 이들의 유도체 등을 사용할 수 있다.

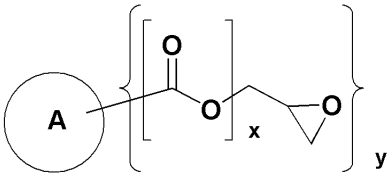
[0061] 이때, 상기 에폭시 수지는 경화제를 제외한 열경화성 수지 조성물 전체 100 중량%에 대하여, 1 내지 98 중량%로 사용하는 것이 바람직하다.

[0062] 1 중량% 미만으로 사용할 경우, 열경화성 수지 조성물의 기계적 특성이 떨어지는 문제가 있고, 98 중량% 초과로 사용할 경우, 열경화성 수지 조성물의 화학분해 성능이 떨어지는 문제가 있다.

[0064] 본 발명에 따른 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물에 있어서,

[0065] 상기 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물은 글리시딜 에스테르를 포함하는 화합물이라면 특히 한정되는 것은 아니나, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0066] [화학식 1]

[0067] 

[0068] 상기 화학식 1에서,

[0069] 

는 5 내지 10원자의 사이클로알케인, 벤젠 또는 나프탈렌이고;

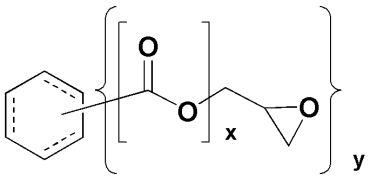
[0070] x는 1 내지 5이고; 및

[0071] y는 1 내지 10이다.

[0072] 이때, 상기 x는 1인 것이 바람직하다.

[0074] 바람직하게는, 하기 화학식 5로 표시되는 화합물 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0075] [화학식 5]

[0076] 

[0077] 상기 화학식 5에서,

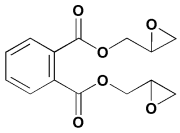
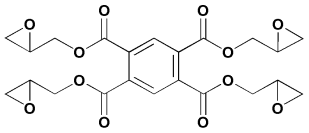
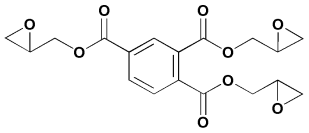
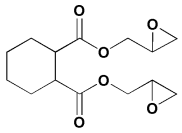
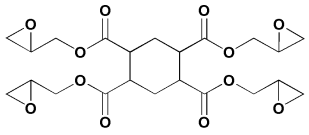
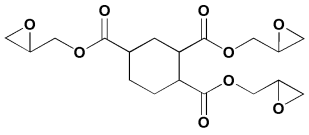
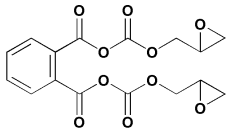
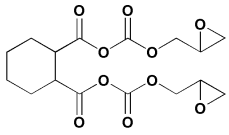
[0078] ---- 는 단일결합 또는 이중결합이고;

[0079] x는 1 내지 5이고; 및

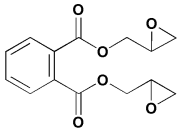
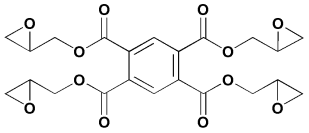
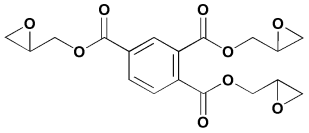
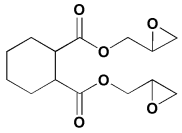
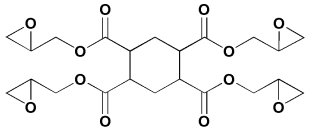
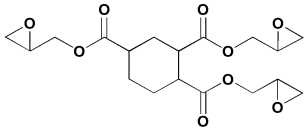
[0080] y는 1 내지 6이다.

[0081] 이때, 상기 x는 1인 것이 바람직하다.

[0083] 보다 바람직하게는,

[0084] , , , , , , ,  등을 1종 이상 사용할 수 있다.

[0086] 가장 바람직하게는,

[0087] , , , ,  또는  을 1종 이상 사용할 수 있다.

[0089] 상기 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물은 경화제를 제외한 열경화성 수지 조성물 전체 100 중량%에 대하여, 1 내지 98 중량%로 사용하는 것이 바람직하다.

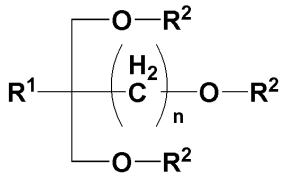
[0090] 1 중량% 미만으로 사용할 경우, 열경화성 수지 조성물의 화학분해 성능이 떨어지는 문제가 있고, 98 중량% 초과로 사용할 경우, 열경화성 수지 조성물의 기계적 특성이 떨어지는 문제가 있다.

[0092] 상기 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물에 따른 수지 염기성 용액을 평가한 결과, 글리시딜 에스테르계 화합물을 포함함으로써 유리전이온도가 증가하여 열경화성 수지 특성을 유지할 수 있음을 알 수 있다(실험예 1 및 표 2 참조).

[0094] 본 발명에 따른 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물에 있어서,

[0095] 상기 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제는 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제를 사용할 수 있다.

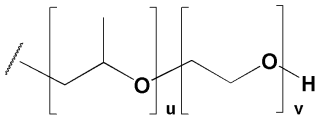
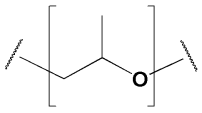
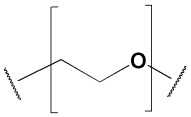
[0096] [화학식 2]

[0097] 

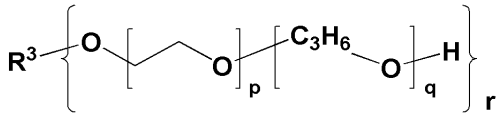
[0098] (상기 화학식 2에서,

[0099] n은 0 또는 1이고;

[0100] R^1은 수소 또는 직쇄 또는 측쇄의 C_{1-5}알킬이고; 및

[0101] R^2는 각각 독립적으로  이고 서로 동일 또는 상이할 수 있고, 여기서, 상기 u는 0 내지 330이고, v는 0 내지 430이되, u 및 v가 동시에 0 일수는 없고, 상기 괄호 안의 반복단위  및  의 배열은 랜덤 형태이다);

[0103] [화학식 3]

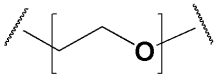
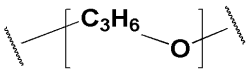
[0104] 

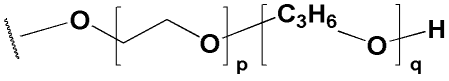
[0105] (상기 화학식 3에서,

[0106] R^3은 수소, 직쇄 또는 측쇄의 C_{1-5}알킬, 5 내지 10원자의 사이클로알케인, 벤젠 또는 나프탈렌이고;

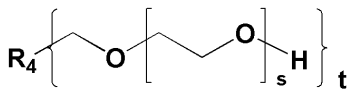
[0107] r은 1 내지 6이고;

[0108] p는 0 내지 430이고, q는 0 내지 330이되, p 및 q가 동시에 0 일수는 없고;

[0109] 상기 괄호 안의 반복단위  및  의 배열은 랜덤 형태이고; 및

[0110] 화학식 3의 구조는 R^3에  가 r개 치환된 것을 의미한다);

[0112] [화학식 4]

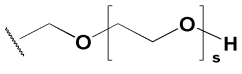
[0113] 

[0114] (상기 화학식 3에서,

[0115] R^4는 직쇄 또는 측쇄의 C_{1-5}알킬, 5 내지 10원자의 사이클로알케인, 벤젠 또는 나프탈렌이고;

[0116] s는 0 내지 430이고;

[0117] t는 1 내지 6이고; 및

[0118] 화학식 4의 구조는 R^4에  가 t개 치환된 것을 의미한다).

[0120] 바람직하게는, 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG), 폴리프로필렌글리콜 (Polypropyleneglycol, PPG); 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르(Polyethylene glycol methylether); 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트 (Polyethyleneglycol methacrylate); 폴리프로필렌글리콜 아크릴레이트 (Polypropyleneglycol acrylate); PEG-PPG-PEG 트리블럭 공중합체 (Polyethyleneglycol-polypropyleneglycol-polyethyleneglycol); PPG-PEG-PPG 트리블럭 공중합체 (Polypropyleneglycol-polyethyleneglycol-polypropyleneglycol); 본 발명에 따른 화학식 2로 표시되는 화합물에서, R^1은 수소이고, R^2는 모두 동일하고, u 및 v는 전체 수평균 분자량(Mn)이 150-20,000 g/mol이 되는 수인 화합물; 본 발명에 따른 화학식 3으로 표시되는 화합물에서, R^3은 메틸이고, r은 3이고, p 및 q는 전체 수평균 분자량(Mn)이 150-20,000 g/mol가 되는 수인 화합물; 본 발명에 따른 화학식 4로 표시되는 화합물에서, R^4는 메틸이고, t는 4이고, s는 전체 수평균 분자량(Mn)이 150-20,000 g/mol가 되는 수인 화합물; 본 발명에 따른 화학식 4로 표시되는 화합물에서, R^4는 에틸이고, t는 3이고, 전체 수평균 분자량(Mn)이 150-20,000 g/mol인 화합물; 등을 사용할 수 있다.

[0122] 상기 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제는 경화제를 제외한 열경화성 수지 조성물 전체 100 중량%에 대하여, 1 내지 30 중량%로 사용하는 것이 바람직하다.

[0123] 1 중량% 미만으로 사용할 경우, 열경화성 수지 조성물의 화학분해 성능이 떨어지는 문제가 있고, 30 중량% 초과로 사용할 경우, 열경화성 수지 조성물의 유리전이온도가 떨어지는 문제가 있다.

[0125] 또한, 상기 첨가제 분자량은 150 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.

[0127] 상기 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제 함량에 따른 수지 염기성 용액을 평가한 결과,

[0128] 첨가제를 사용하지 않는 경우, 분해가 거의 일어나지 않아 첨가제를 사용하는 것이 필수적임을 알 수 있고, 첨가제 사용량에 있어서, 경화제를 제외한 열경화성 수지 조성물 전체 100 중량%에 대하여 50 중량% 이상으로 사용할 경우, 100%의 무게감소율을 나타냄으로써 화학분해 성능은 매우 우수하나, 유리전이온도가 약 40 ℃로 매우 낮아 열경화성 수지로서의 특징을 나타낼 수 없는 반면, 경화제를 제외한 열경화성 수지 조성물 전체 100 중량%에 대하여 첨가제를 50 중량% 미만으로 사용할 경우 화학분해 성능이 우수함과 동시에 유리전이온도도 높은 것을 알 수 있다(실험예 1 및 표 2 참조).

[0130] 또한, 첨가제 종류에 따른 수지 분해성능을 평가한 결과,

[0131] 동일한 종류의 첨가제를 사용할 경우, 첨가제의 수평균 분자량이 적을수록 무게감소율이 우수함을 알 수 있다(실험예 2 및 표 4 참조).

[0133] 따라서, 본 발명에 따른 열경화성 수지의 화학분해 성능을 나타내기 위해서는 첨가제의 사용이 필수적이며, 우수한 화학분해 성능을 나타내면서 열경화성 수지 특성을 유지하기 위해서는 첨가제의 사용비율이 중요함을 알

수 있다.

[0135] 본 발명에 따른 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물에 있어서,

[0136] 상기 산 무수물계의 경화제는, 에폭시 수지; 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물; 및 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제의 전체 100 중량부에 대하여, 70 내지 160 중량부로 사용하는 것이 바람직하며, 에폭시 수지 및 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물에 대비하여 당량(에폭시 수지에 포함된 글리시딜 관능기와 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물의 글리시딜 관능기의 몰합과 산 무수물계 경화제의 관능기 몰의 비율이 1:1인 경우)으로 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0137] 산 무수물계의 경화제는, 에폭시 수지; 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물; 및 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제의 전체 100 중량부에 대하여, 70 중량부 미만으로 사용할 경우, 열경화성 수지 조성물의 화학분해 성능, 유리전이온도 및 기계적 특성이 떨어지는 문제가 있고, 160 중량부 초과로 사용할 경우, 열경화성 수지 조성물의 기계적 특성이 떨어지는 문제가 있다.

[0139] 상기 산 무수물 경화제로는 특히 한정되는 것은 아니나, 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)등을 사용할 수 있다.

[0140] 상기 산 무수물계 경화제를 사용함으로써, 산 무수물계 경화제의 경화반응을 통하여 수지의 재활용 공정 시 가수분해가 용이해지는 장점이 있다.

[0142] 본 발명에 따른 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물은 물성보강제, 탈포제, 증점제, 희석제 열/산화 안정제, 활제, 난연제, 내열첨가제, 경화 촉진제 등의 추가 첨가제 또는 필러를 더 포함할 수 있다.

[0144] 본원 발명에 따른 열경화성 수지 조성물은 76 내지 98 %의 우수한 무게 감소율을 나타내므로, 염기성 용액 내에서의 화학분해 성능이 매우 우수함을 알 수 있다. 또한, 본원 발명에 따른 실시예 3, 5, 7, 11 및 12의 경우 80% 이상의 무게감소율을 나타냄과 동시에 90 ℃ 이상의 유리전이온도를 가지고, 특히, 실시예 5, 11 및 12의 경우 80% 이상의 무게감소율을 나타냄과 동시에 100 ℃ 이상의 유리전이온도를 가지면서 본 발명에서 목적하는 화학분해 가능함과 동시에 복합재료의 기본 물성 및 열경화성 수지의 특성은 유지할 수 있는 열경화성 수지 조성물에 가장 부합함을 알 수 있다. 또한, 바람직한 조성물의 조성비는 에폭시 수지 : 글리시딜 에스테르계 화합물 : 첨가제=20 : 70 : 10의 중량부로 포함될 때 임을 알 수 있다(실험예 1, 2 및 표 2, 4 참조).

[0146] 따라서, 본 발명에 따른 에폭시 수지; 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물; 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제; 및 산 무수물 경화제를 포함하는 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물은 염기성 용액에서 화학분해 성능이 매우 우수함과 동시에 높은 유리전이온도를 가지므로, 본 발명에 따른 열경화성 수지를 포함하는 열경화성 복합재료는 가수분해를 통하여 탄소 섬유의 재활용이 가능하여, 탄소 섬유의 재활용 산업 및 재활용 수지의 산업이 신규로 확대될 수 있는 장점이 있으며, 상기 열경화성 수지는 탄소 복합재료뿐만 아니라 일반적인 열경화성 수지가 사용되는 분야에 적용이 가능하며, 염기성 용액에 가수분해 가능하므로, 매립이나 폐기 비용을 획기적으로 감소시킬 수 있다.

[0148] 또한, 본 발명은 상기 열경화성 수지 조성물; 및 탄소 강화재를 포함하는 열경화성 복합재료를 제공한다.

[0149] 본 발명에 따른 상기 열경화성 수지 조성물 및 탄소섬유를 포함하는 열경화성 복합재료는 가용매분해 및 가수분해를 통해 화학적으로 재활용할 수 있다.

[0150] 이때, 염기성 수용액 또는 상기 염기성 수용액과 염(salt)이 포함된 혼합용액으로 상기 열경화성 복합재료는 용

해될 수 있으며, 50 내지 120 ℃의 온도의 용액으로 용해될 수 있다.

[0151] 상기 염으로는 특히 한정되는 것은 아니나, 염화칼륨(KCl), 염화나트륨(NaCl), 브로민화나트륨(NaBr), 브로민화칼륨(KBr), 황산나트륨 (Na_2SO_4), 염화마그네슘($MgCl_2$), 티오시안나트륨 (NaSCN) 및 그 수화물(Hydrate) 등을 사용할 수 있다.

[0152] 상기 염이 포함된 염기성 수용액을 사용할 경우, 염을 더욱 적용됨으로써 수지 분해가 더욱 진행되어 상기 열경화성 수지의 무게 감소율이 향상될 수 있다.

[0154] 상기 복합재료의 열경화성 수지는 염기성 용액에 76 중량% 이상 분해될 수 있고, 높은 유리전이온도를 가지므로, 상기 복합재료는 우수한 재활용성 뿐만 아니라, 복합재료를 구성하는 탄소 강화재 및 열경화성 수지의 특성을 유지할 수 있는 효과가 있다.

[0156] 나아가, 본 발명은 열경화성 수지 조성물과 탄소 강화재를 혼합하는 단계(단계 1); 및

[0157] 상기 단계 1의 조성물과 탄소 강화재를 경화시키는 단계(단계 2);를 포함하는 열경화성 복합재료의 제조방법을 제공한다.

[0159] 이하, 상기 열경화성 복합재료의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.

[0161] 상기 열경화성 복합재료의 제조방법에 있어서,

[0162] 단계 1의 열경화성 수지 조성물로는 본 발명에 따른 에폭시 수지; 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물; 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제; 및 산 무수물계(anhydride)의 경화제;를 포함하는 열경화성 수지 조성물이되, 상기 열경화성 수지 조성물에서 경화제를 제외한 전체 100 중량%에 대하여, 에폭시 수지 1 내지 98 중량%, 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물 1 내지 98 중량%, 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제 1 내지 30 중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물 사용할 수 있다.

[0163] 또한, 상기 탄소 강화재로는 복합재료의 특성, 예를 들어 기계적 특성 등을 강화시키기 위한 것이라면 특히 한정되는 것은 아니나, 탄소섬유, 탄소나노튜브, 카본블랙, 그래핀, 그라파이트 등의 탄소 재료가 적어도 1종 이상 사용될 수 있다.

[0165] 상기 열경화성 복합재료의 제조방법에 있어서,

[0166] 단계 2의 경화는 단계 1의 혼합물이 열경화성 수지 조성물을 포함하고 있으므로, 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.

[0168] 또한, 본 발명은 상기 열경화성 복합재료로부터 열경화성 수지 조성물을 염기성 용액에 용해시키는 단계를 포함하는 열경화성 수지 용해방법을 제공한다.

[0170] 상기 본 발명에 따른 열경화성 수지 용해방법을 통하여 열경화성 복합재료를 분해할 수 있다. 구체적으로, 염기성 용액을 사용하여 열경화성 복합재료로부터 열경화성 수지를 용해시킴으로써 열경화성 복합재료를 열경화성 수지와 탄소섬유로 분해할 수 있다.

[0172] 종래기술을 참고해보면 통상적으로 복합재료로부터 열경화성 수지를 회수하는 방법은 열분해 또는 강염기, 강산, 유기용매 등이 사용되는 화학적 처리 방법이 있으나, 종래 방법은 환경오염을 유발하고 대량으로 처리할 수 없는 등의 문제가 있으나, 본 발명의 열경화성 수지 용해방법은 열경화성 복합재료로부터 열경화성 수지를 종래기술에 비하여 상대적으로 약한 염기성을 나타내는 약염기성 용액에 용해시킴으로써, 환경오염 유발 문제가 감소 되었으며, 처리공정 또한 단순하여 대량으로 처리가 가능한 장점이 있다.

[0174] 본 발명에 따른 열경화성 수지 용해방법을 사용하여 열경화성 복합재료를 분해함으로써, 탄소섬유를 회수하여 재활용할 수 있을 뿐만 아니라, 용해된 열경화성 수지를 회수하여 또 다른 열경화성 수지를 제조할 시에 소량 첨가하여 사용할 수 있다.

[0176] 이때, 상기 염기성 용액으로는 염기를 나타내는 용액이라면 특히 한정되는 것은 아니나, 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K) 등의 알칼리 금속을 포함하는 염기성 용액을 사용할 수 있고, 바람직하게는 수산화리튬(LiOH), 수산화나트륨(NaOH) 수산화칼륨(KOH) 등을 사용할 수 있다.

[0177] 또한, 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.

[0178] 상기 염기성 용액이 상기와 같은 알칼리 원소를 포함하는 염을 더욱 함유하는 경우, 열경화성 수지가 용해되는 정도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0180] 상기 염기성 용액의 온도는 50 내지 120 ℃일 수 있으며, 상기 온도 범위의 염기성 용액에서는 열경화성 수지의 용해를 원활히 수행할 수 있다.

[0182] 나아가, 본 발명은 상기 열경화성 복합재료로부터 열경화성 수지를 염기성 용액에 용해시키는 단계(단계 a); 및

[0183] 염기성 용액에 미용해된 탄소 강화재를 회수하는 단계(단계 b);를 포함하는 탄소 강화재의 회수방법을 제공한다.

[0185] 상술한 바와 같이 복합재료, 특히 탄소섬유와 같은 강화재가 첨가된 복합재료는 다양한 산업분야에서 그 사용이 증가하고 있으며, 이러한 복합재료의 사용량이 증가할수록 이를 재활용할 수 있는 방법 역시 요구되고 있다.

[0186] 본 발명에 따른 탄소 강화재의 회수방법은 특히 탄소 강화재를 회수하기 위한 방법이다.

[0188] 이하, 상기 탄소 강화재의 회수방법에 대하여 상세히 설명한다.

[0190] 본 발명에 따른 탄소 강화재의 회수방법에 있어서,

[0191] 단계 a는 복합재료, 즉 경화된 상태의 복합재료로부터 열경화성 수지를 염기성 용액에 용해시키는 단계이고, 상기 염기성 용액으로는 염기를 나타내는 용액이라면 특히 한정되는 것은 아니나, 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K) 등의 알칼리 금속을 포함하는 염기성 용액을 사용할 수 있고, 바람직하게는 수산화리튬(LiOH), 수산화나트륨(NaOH) 수산화칼륨(KOH) 등을 사용할 수 있다.

[0192] 또한, 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.

[0193] 상기 염기성 용액이 상기와 같은 알칼리 원소를 포함하는 염을 더욱 함유하는 경우, 열경화성 수지가 용해되는 정도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0195] 또한, 상기 염기성 용액의 온도는 50 내지 120 ℃일 수 있으며, 상기 온도 범위의 염기성 용액에서는 열경화성 수지의 용해를 원활히 수행할 수 있다.

[0197] 본 발명에 따른 탄소 강화재의 회수방법에 있어서,

[0198] 단계 b는 염기성 용액에 미용해된 탄소 강화재를 회수하는 단계로서, 상기 단계 a를 통해 복합재료를 구성하는 열경화성 수지가 염기성 용액에 용해됨에 따라 용해되지 않은 탄소 강화재는 잔류하게 되며, 단계 b에서는 잔류하는 탄소 강화재를 쉽게 회수해낼 수 있다.

[0199] 회수된 탄소 강화재는 원형 그대로의 상태로 회수되기 때문에, 세척 등의 후속 공정 후 재활용할 수 있다.

[0201] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다.

[0202] 단, 하기 실시예들은 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0204] **<실시예 1 내지 13 및 비교예 1 내지 11> 열경화성 수지 조성물의 제조**

[0205] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물의 제조하기 위하여 하기 표 1과 같은 조성으로 실시예 1 내지 13 및 비교예 1 내지 11의 열경화성 수지 조성물을 제조하였으며, 상기 수지 조성물은 하기의 공정을 통해 각각 제조하였다.

[0207] <제조공정>

[0208] 첨가제 및 경화제를 하기 표 1에 나타낸 비율에 따라 비커에 투입하고 50 ℃에서 30분 동안 교반하면서 완전히 용해시켜 혼합한 후, 에폭시 수지를 하기 표 1에 나타낸 비율에 따라 첨가하여, 50℃에서 10분간 교반하여 혼합하였다.

[0209] 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.

표 1

[0210]

	에폭시 수지		화학식 1로 표시되는 글리시딜 에스테르계 화합물					사이클로헥센 에폭사이드		첨가제	경화제
	YD 128	GEMA	CHE DIG	CHE TRIG	CHE TRAG	AE DIG	AE TRAG	EPOCHE1 DIG	CY 179	PEG 400	KBH 1089
실시예 1	35	-	35	-	-	-	-	-	-	30	97
실시예 2	35	-	-	35	-	-	-	-	-	30	101
실시예 3	35	-	-	-	35	-	-	-	-	30	104
실시예 4	35	-	-	-	-	35	-	-	-	30	98
실시예 5	35	-	-	-	-	-	35	-	-	30	105
실시예 6	-	35	35	-	-	-	-	-	-	30	105
실시예 7	-	35	-	-	-	35	-	-	-	30	106
실시예 8	10	-	60	-	-	-	-	-	-	30	104
실시예 9	10	-	-	-	-	60	-	-	-	30	106
실시예 10	-	10	60	-	-	-	-	-	-	30	106
실시예 11	20	-	70	-	-	-	-	-	-	10	108
실시예 12	20	-	-	-	-	70	-	-	-	10	110
실시예 13	-	20	70	-	-	-	-	-	-	10	112
비교예 1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	89
비교예 2	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	111
비교예 3	50	-	50	-	-	-	-	-	-	-	103

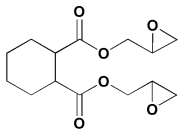
비교예 4	-	50	50	-	-	-	-	-	-	-	114
비교예 5	35	-	-	-	-	-	-	35	-	30	95
비교예 6	35	-	-	-	-	-	-	-	35	30	102
비교예 7	50	-	-	-	-	-	-	-	-	50	86
비교예 8	70	-	-	-	-	-	-	-	-	30	87
비교예 9	25	-	25	-	-	-	-	-	-	50	93
비교예 10	25	-	-	-	-	25	-	-	-	50	94
비교예 11	-	25	25	-	-	-	-	-	-	50	99

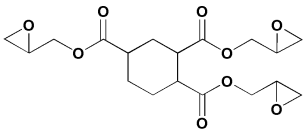
[0211] · YD128(상품명): Diglycidylether bisphenol A (비스페놀 A형의 범용 에폭시 수지)

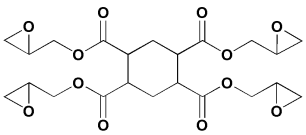
[0212] · GEMA(상품명) : 4관능성 에폭시 수지

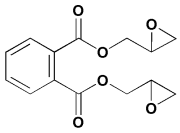
[0213] · PEG 400: 분자량 400인 폴리에틸글리콜(Polyethylglycol)

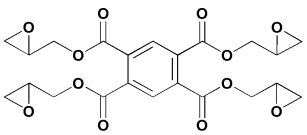
[0214] · KBH1089(상품명): 메틸 나드산 무수물(Methyl nadic anhydride)

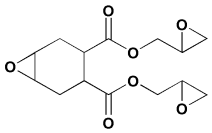
[0215] · CHEDIG : 

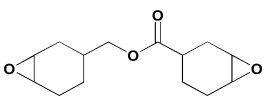
[0216] · CHETRIG : 

[0217] · CHETRAG : 

[0218] · AEDIG : 

[0219] · AETRAG : 

[0220] · EPOCHE1DIG : 

[0221] · CY179 : 

[0223] **<실험예 1> 수지 분해 실험 1**

[0224] 본 발명에 따른 실시예 1 내지 13 및 비교예 1 내지 11에서 제조된 열경화성 수지 조성물의 화학분해 성능을 알아보기 위하여, 수지 분해 실험을 수행하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0225] 구체적으로, 상기 실시예 1 내지 13 및 비교예 1 내지 11의 열경화성 수지 조성물을 0.1M NaOH 수용액에서 100

℃하에 3시간 용해시켜 수지 분해 실험을 수행하였다.

표 2

[0226]

	무게 감소율 (%, 3시간, 100 ℃, 0.1M NaOH)	Tg (℃)
실시예 1	93	68
실시예 2	88	74
실시예 3	85	91
실시예 4	83	76
실시예 5	86	101
실시예 6	85	88
실시예 7	82	95
실시예 8	98	68
실시예 9	88	77
실시예 10	90	87
실시예 11	82	102
실시예 12	80	113
실시예 13	76	115
비교예 1	0.1	121
비교예 2	0.1	175
비교예 3	0.1	119
비교예 4	0.1	171
비교예 5	5.2	48
비교예 6	39	47
비교예 7	100	41
비교예 8	99	41
비교예 9	100	40
비교예 10	100	41
비교예 11	100	41

[0227] Tg (℃)는 유리전이온도이다.

[0229] 상기 표 2에 나타난 바와 같이,

[0230] 본원 발명에 따른 실시예 1 내지 13의 화합물은 76 내지 98 % 의 우수한 무게 감소율을 나타내므로, 본 발명에 따른 열경화성 수지는 염기성 용액 내에서의 화학분해 성능이 매우 우수함을 알 수 있었다.

[0232] 또한, 본 발명에 따른 글리시딜 에스테르계 화합물이 아닌 사이클로헥센 에폭사이드를 함유하는 것을 제외하고 동일한 조성 및 조성비를 가지는 비교예(5 및 6)과 본 발명에 따른 실시예(1 내지 5)를 비교하면 본 발명에 따른 열경화성 수지가 현저하게 우수한 무게 감소율을 나타내는 것을 알 수 있었다. 따라서, 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물에 있어서, 글리시딜 에스테르계 화합물은 열경화성 수지의 화학분해 효과를 증가시키는 역할을 하는 것을 알 수 있다.

[0234] 나아가, 본 발명에 따른 열경화성 수지의 열경화성 특징을 유지하기 위해서는 높은 유리전이온도를 가지는 것이 필수적인데, 비교예 7 및 8과 같이 글리시딜 에스테르계 화합물을 함유하지 않을 경우, 무게감소율이 99% 이상으로 화학분해 성능은 매우 우수하나, 유리전이온도가 약 40 ℃로 매우 낮아 열경화성 수지로서의 특징을 나타낼 수 없는 반면, 글리시딜 에스테르계 화합물을 포함하면 유리전이온도가 증가하는 것을 알 수 있었다.

[0235] 또한, 비교예 3 및 4와 같이 첨가제를 사용하지 않는 경우, 첨가제를 사용하지 않는 경우, 분해가 거의 일어나지 않아 첨가제를 사용하는 것이 필수적임을 알 수 있고, 첨가제 사용량에 있어서, 비교예 9 내지 11과 같이, 경화제를 제외한 열경화성 수지 조성물 전체 100 중량%에 대하여 첨가제를 50 중량% 이상으로 사용할 경우, 100%의 무게감소율을 나타냄으로써 화학분해 성능은 매우 우수하나, 유리전이온도가 약 40 ℃로 매우 낮아 열경

화성 수지로서의 특징을 나타낼 수 없는 반면, 경화제를 제외한 열경화성 수지 조성물 전체 100 중량%에 대하여 첨가제를 50 중량% 미만으로 사용할 경우 화학분해성능이 우수함과 동시에 유리전이온도도 높은 것을 알 수 있었다.

[0237] 본원 발명에 따른 실시예 3, 5, 7, 11 및 12의 경우 80% 이상의 무게감소율을 나타냄과 동시에 90 ℃ 이상의 높은 유리전이온도를 가짐으로써, 열경화성 특징을 유지함과 동시에 화학분해 성능이 증가한 것을 알 수 있었다. 특히, 실시예 5, 11 및 12의 경우 80% 이상의 무게감소율을 나타냄과 동시에 80 ℃이상의 유리전이온도를 가지면서 본 발명에서 목적하는 화학분해 가능함과 동시에 복합재료의 기본 물성 및 열경화성 수지의 특성은 유지할 수 있는 열경화성 수지 조성물에 가장 부합함을 알 수 있었다.

[0238] 본 발명에 따른 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물은 염기성 용액에서 분해되므로, 화학분해 가능함과 동시에 열경화성 수지의 특성을 유지할 수 있는 효과가 있고, 상기 효과는 글리시딜 에스테르계 화합물 및 첨가제를 사용함으로써 나타나는 효과임을 알 수 있었다. 또한, 상기 효과를 향상시키기 위해서는 조성물의 조성비가 중요함을 알 수 있었다. 바람직한 조성물의 조성비는 에폭시 수지 : 글리시딜 에스테르계 화합물 : 첨가제=20 : 70 : 10의 중량부로 포함될 때 임을 알 수 있었다.

[0240] **<실시예 14 내지 23> 열경화성 수지 조성물의 제조**

[0241] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물의 제조하기 위하여 하기 표 2과 같은 조성으로 실시예 14 내지 23의 열경화성 수지 조성물을 제조하였으며, 상기 수지 조성물은 하기의 공정을 통해 각각 제조하였다.

[0243] <제조공정>

[0244] 첨가제 및 경화제를 하기 표 1에 나타낸 비율에 따라 비커에 투입하고 50 ℃에서 30분 동안 교반하면서 완전히 용해시켜 혼합한 후, 에폭시 수지를 하기 표 1에 나타낸 비율에 따라 첨가하여, 50℃에서 10분간 교반하여 혼합하였다.

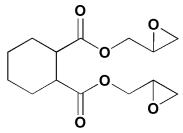
[0245] 이때, 혼합된 수지는 60℃의 진공 오븐에서 1 시간 동안 탈포한 후 평판 몰드에 투입하였으며, 80℃ 2시간, 120 ℃ 1시간의 2-step으로 수지를 경화시켰다. 경화된 수지 평판은 20mm X 20mm X 3mm 크기의 시편으로 기계 가공하였다.

표 3

[0246]

실시예	에폭시 수지	글리시딜 에스테르	첨가제									경화제
	YD 128	CHE DIG	PEG 400	4ARM PEG 20K	4ARM PEG 0.5K	3ARM EP 4K	3ARM EP 0.3K	GC E 1K	GC EP 4K	3ARM PEGP 0.17K	3ARM PEGP 1K	KBH 1089
1	35	35	30	-	-	-	-	-	-	-	-	97
14	"	"	-	30	-	-	-	-	-	-	-	73
15	"	"	-	-	30	-	-	-	-	-	-	112
16	"	"	-	-	-	30	-	-	-	-	-	76
17	"	"	-	-	-	-	30	-	-	-	-	122
18	"	"	-	-	-	-	-	30	-	-	-	87
19	"	"	-	-	-	-	-	-	30	-	-	76
20	"	"	-	-	-	-	-	-	-	30	-	160
21	"	"	-	-	-	-	-	-	-	-	30	87
11	20	70	10	-	-	-	-	-	-	-	-	108
22	"	"	-	-	-	-	-	-	-	10	-	129
23	"	"	-	-	-	-	-	-	-	-	10	105

[0247] ·YD128(상품명): Diglycidylether bisphenol A (비스페놀 A형의 범용 에폭시 수지)

[0248] ·CHEDIG : 

[0249] ·KBH1089(상품명): 메틸 나드산 무수물(Methyl nadic anhydride)

[0250] ·PEG 400: 분자량 400인 폴리에틸글리콜(Polyethylglycol)

[0251] ·4ARMPEG20K : 본 발명에 따른 화학식 4로 표시되는 화합물에서, R^4는 메틸이고, t는 4이고, s는 전체 수평균 분자량(Mn)이 20,000g/mol가 되는 수인 화합물.

[0252] ·4ARMPEG0.5K : 본 발명에 따른 화학식 4로 표시되는 화합물에서, R^4는 메틸이고, t는 4이고, s는 전체 수평균 분자량(Mn)이 500g/mol가 되는 수인 화합물.

[0253] ·3ARMEP4K : 본 발명에 따른 화학식 3으로 표시되는 화합물에서, R^3은 메틸이고, r은 3이고, p 및 q는 전체 수평균 분자량(Mn)이 4000g/mol가 되는 수인 화합물.

[0254] ·3ARMEP0.3K : 본 발명에 따른 화학식 3으로 표시되는 화합물에서, R^3은 메틸이고, r은 3이고, p 및 q는 전체 수평균 분자량(Mn)이 300g/mol인 화합물.

[0255] ·GCE1K : 본 발명에 따른 화학식 2로 표시되는 화합물에서, R^1은 수소이고, R^2는 모두 동일하고, x는 0이고, y는 전체 수평균 분자량(Mn)이 1000g/mol이 되는 수인 화합물.

[0256] ·GCEP4K : 본 발명에 따른 화학식 2로 표시되는 화합물에서, R^1은 수소이고, R^2는 모두 동일하고, x 및 y는 전체 수평균 분자량(Mn)이 4000g/mol이 되는 수인 화합물.

[0257] ·3ARMPEGP0.17K : 본 발명에 따른 화학식 4로 표시되는 화합물에서, R^4는 에틸이고, t는 3이고, 전체 수평균 분자량(Mn)이 170g/mol인 화합물.

[0258] ·3ARMPEGP1K : 본 발명에 따른 화학식 4로 표시되는 화합물에서, R^4는 에틸이고, t는 3이고, 전체 수평균 분자량(Mn)이 1000g/mol인 화합물.

[0260] **<실험예 2> 수지 분해 실험 2**

[0261] 첨가제 종류에 따른 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물의 분해능을 알아보기 위하여, 수지 분해 실험을 수행하여 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[0262] 구체적으로, 상기 실시예 17 내지 26의 열경화성 수지 조성물을 0.1M NaOH 수용액에서 100 ℃하에 3시간 용해시켜 수지 분해 실험을 수행하였다.

표 4

[0264]

	무게 감소율 (%, 3시간, 100 ℃, 0.1M NaOH)	Tg (℃)
실시예 1	93	68
실시예 14	65	81
실시예 15	90	79
실시예 16	69	77
실시예 17	78	72
실시예 18	51	88
실시예 19	53	72
실시예 20	91	85
실시예 21	71	89
실시예 11	82	102

실시예 22	82	111
실시예 23	70	116

[0265] Tg (℃)는 유리전이온도이다.

[0266] 상기 표 4에 나타난 바와 같이,

[0267] 동일한 종류의 첨가제를 사용할 경우, 첨가제의 수평균 분자량이 적을수록 무게감소율이 우수함을 알 수 있었다.

[0268] 또한, 본 발명에 따른 화학식 2, 3 및 4로 표시되는 화합물을 첨가제로 사용할 경우 PEG 400을 사용할 경우보다 유리전이온도가 높음을 알 수 있으며,

[0269] R^4는 에틸이고, t는 3이고, 전체 수평균 분자량(Mn)이 170인 화합물(3ARMPEGP0.17K)을 첨가제로 사용한 실시예 22가 무게 감소율(82 %) 및 유리전이온도(111 ℃)가 동시에 매우 우수함을 알 수 있었다.

[0271] 따라서, 본 발명에 따른 에폭시 수지; 다관능성 글리시딜 에스테르계 화합물; 주쇄의 말단 중 적어도 하나는 하이드록시기를 가지는 첨가제; 및 산 무수물 경화제를 포함하는 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물은 염기성 용액에서 화학분해 성능이 매우 우수함과 동시에 높은 유리전이온도를 가지므로, 본 발명에 따른 열경화성 수지를 포함하는 열경화성 복합재료는 가수분해를 통하여 탄소 섬유의 재활용이 가능하여, 탄소 섬유의 재활용 산업 및 재활용 수지의 산업이 신규로 확대될 수 있는 장점이 있으며, 상기 열경화성 수지는 탄소 복합재료뿐만 아니라 일반적인 열경화성 수지가 사용되는 분야에 적용이 가능하며, 염기성 용액에 가수분해 가능하므로, 매립이나 폐기 비용을 획기적으로 감소시킬 수 있다.