



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0109010
(43) 공개일자 2009년10월19일

(51) Int. Cl.

C08K 7/02 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0034391
(22) 출원일자 2008년04월14일
심사청구일자 2008년04월14일

(71) 출원인

금오공과대학교 산학협력단

경상북도 구미시 양호동 1 금오공과대학교 내

(72) 발명자

조동환

대전 유성구 지족동 978 76/7 반석마을 2단지
211-2002

김현중

서울 금천구 시흥2동 벽산아파트 502동 103호

송봉근

대전 유성구 신성동 160-1 한울아파트 109-804

(74) 대리인

김순용

전체 청구항 수 : 총 6 항

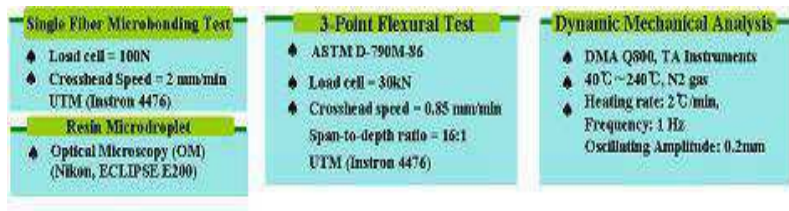
(54) 천연섬유 / 폴리카다놀 바이오복합재료를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 천연섬유/폴리카다놀 바이오복합재료를 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 실란 처리한 kenaf, jute, sisal, banana 섬유 등의 천연섬유와 열경화성 폴리카다놀 수지로 구성되어 있는 바이오 복합재료를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 의해 제조된 천연섬유/폴리카다놀 바이오복합재료는 계면특성을 개선시키고, 이로부터 굴곡강도와 굴곡탄성률, 저장탄성률을 증가시키고 tan δ 피크의 높이를 낮출 수 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호

부처명 한국생산기술원

연구사업명 청정생산기술개발사업

연구과제명 VOC 저감 및 생분해성 바이오복합소재 제조 및 물성

주관기관 서울대학교

연구기간 2006년 06월 01일 ~ 2009년 05월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

천연섬유/폴리카다놀로부터 바이오 복합재료를 제조함에 있어서,

상기 천연섬유로는 실란 커플링제를 사용하여 표면을 개질한 섬유를 사용하고,

상기 표면개질된 천연섬유와 폴리카다놀의 혼합시 경화제로서 메틸에틸케톤 퍼옥사이드 및 다른 퍼옥사이드계 화합물을, 그리고 가속화제로서 코발트 나프탈레네이트, 다이에틸아닐린, 다이메틸아닐린를 사용하고, 압축 성형하는 것을 특징으로 하는 천연섬유/폴리카다놀 바이오복합재료의 제조방법

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 천연섬유는 kenaf, sisal, banana, jute, hemp, flax, coir, bamboo, ramie, henequen, 벚짚으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 천연섬유 함량은 10-60부피%를 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 실란계 커플링제로는 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시 실란 또는 3-아미노프로필트리에톡시실란 및 유사 실란계 커플링제를 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 천연섬유/폴리카다놀로부터 바이오복합재료를 제조하는 공정은

- a) 에탄올과 물 동량 부피를 혼합하고 1시간동안 가수분해시키는 단계;
- b) 상기 가수분해 용액에 GPS(3-글리시딜옥시프로필트리메톡시 실란) 또는 APS(3-아미노프로필트리에톡시 실란)을 천연섬유 중량 대비 0.1-5.0 중량%을 용해시키는 단계;
- c) 상기 혼합물에 천연 섬유를 2시간 동안 침지시키는 단계;
- d) 상기 천연섬유를 증류수로 세척하고 100℃, 12시간동안 건조시키는 단계;
- e) 상기 실란으로 표면 개질된 천연섬유를 10mm로 절단하고 절단된 천연섬유 10-60 부피%에 폴리카다놀 40-90 부피%와 메틸에틸케톤 퍼옥사이드 0.1-5.0중량% 및 코발트 나프테네이트 0.05-5.0중량%를 혼합하는 단계;
- f) 상기 혼합물을 핫프레스에서 500psi로 150℃에서 15분간 재치한 다음 1500psi로 190℃에서 15분간 재치하고 이후 상온에서 냉각시켜 압축 성형하는 단계 ; 및
- g) 냉각후 금형으로부터 분리된 복합재료를 175℃에서 24시간동안 후경화시키는 단계;를 순차적으로 수행하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 제조방법

청구항 6

제1항 내지 제5항중 어느 한 항의 방법에 의해 얻어진, 천연섬유와 폴리카다놀 수지간 개선된 계면접착력과 기계적, 열적 특성을 갖는 천연섬유/폴리카다놀 바이오복합재료

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

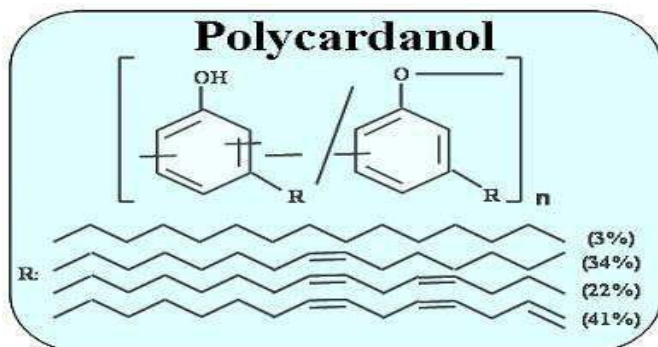
<1> 본 발명은 천연섬유/폴리카다놀 바이오복합재료를 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 실란 처리한 kenaf, jute, sisal, banana 섬유 등의 천연섬유와 열경화성 폴리카다놀 수지로 구성되어 있는 바이오복합

재료를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 최근 전 세계적으로 석유 자원의 유한성 및 환경친화성 소재에 대한 많은 연구개발이 이루어지고 있는 가운데 지금까지 섬유강화 고분자 복합재료의 보강제로 주로 사용되고 있는 유리섬유, 탄소섬유 또는 합성섬유를 대신하여 자연 환경에서 분해가 가능한 천연섬유를 보강제로 한 천연섬유 강화 플라스틱(natural fiber reinforced plastics) 또는 바이오복합재료(biocomposites)에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 오늘날 불포화 폴리에스터 수지, 페놀수지 그리고 에폭시 수지들과 같은 열경화성 수지를 이용한 복합재료 제조에 많은 연구가 이루어지고 있다.
- <3> 생분해가 가능한 천연섬유와 생분해 혹은 비생분해성 고분자 매트릭스간 혼합하는 잇점으로는 환경 친화적이고, 경량, CO₂ 감소, 가공의 용이성 등을 들 수 있으며, 이에 반해 단점으로는 불량한 계면 접착, 흡수성(water absorption), 제한된 열 안정성, 불규칙한 섬유 형상 등을 들 수 있다.
- <4> 상기 천연 섬유로서 본 발명자들이 관심을 갖는 케나프 섬유는 셀룰로오스 45-57%, 헤미셀룰로오스 21-23%, 리그닌 8-13% 및 기타 (펙틴, 왁스)로 구성되는 것으로 저비용일 일 뿐 아니라 저밀도(약 1.42g/cm³)인 것으로 공지되어 있으며, 로프, twine, 의류 및 제지 제조 용도로 사용되어 왔다.
- <5> 이같은 케나프 섬유는 상술한 바와 같이, 수용가능할 정도의 기계적 특성, 쉬운 조립성, 우수한 치수 안정성, cellular 구조를 갖는다.
- <6> 이같은 천연섬유 및 고분자로 이루어진 복합재료 관련 선행 기술은 대한민국 특허출원 제10-2000-7004507호에서 찾아볼 수 있다. 상기 특허출원은 수지와 셀룰로오스 또는 리그노셀룰로오스 섬유의 복합재료에 관한 것으로, 섬유는 케나프(청구항 5항) 및 열가소성 수지로서 폴리프로필렌(청구항 10항)으로 이루어진 복합재료를 개시하고 있다.
- <7> 이뿐 아니라 천연섬유 및 열가소성 고분자의 조성물을 기재로 하는 성형성 펠렛에 관한 선행 기술로서 대한민국 특허출원 제10-2002-7014189호를 들 수 있다. 상기 특허출원은 대다수의 휘감은 섬유를 포함하는 천연섬유 스트랜드, 및 열가소성 재료의 외장부를 포함하는 성형성 재료에 관한 것으로, 천연섬유로는 케나프(청구항 2항) 및 열가소성 재료로는 폴리프로필렌(청구항 4항)으로 이루어진 성형성 재료를 제공한다. 그러나 이들 기술에서는 본 발명에서와 같은 열경화성 폴리카다놀을 사용하여 계면특성 등을 개선시키기 위한 특별한 기술에 대하여는 전혀 개시된 바 없다.
- <8>
- <9> 참고로, 본 발명에서 사용되는 폴리카다놀은 효소중합에 의해 합성되는 것으로, 열적으로 경화가 가능한 진갈색 액체로서, 휘발성 0% (즉, VOC 0%로 이는 휘발성 유기물질Volatile Organic Compound이 없음을 의미), 비중 = 0.936, 수평균분자량 M_n = 1,610, 중량평균분자량 M_w = 7,220, 점도 16,000-34,800 cps의 하기 화학식 1을 갖는 화합물이다.

화학식 1



- <10>
- <11> 이같은 폴리카다놀은 기존의 석유로부터 과생된 고분자수지에 비하여 volatile organic compounds (VOC)가 발생하지 않는다는 점에서 친환경적이라고 할 수 있다. 폴리카다놀과 그것의 복합재료에 대한 기계적 특성과 열

적 특성에 대한 연구는 아직까지 보고된 바 없다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <12> 이에 본 발명자들은 본 연구는 두 개의 다른 실란으로 처리된 kenaf 및 jute를 사용하여 준비된 천연 섬유로 interface-interphase 개념을 고려하여 강화된 폴리카다놀 복합재료의 기계적, 열적 특성을 연구하던 중 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- <13> 즉, 본 발명의 일 목적은 천연섬유(kenaf, jute, banana 및 sisal)/폴리카다놀 복합재료의 계면전단강도(interfacial shear strength: IFSS) 특성 향상을 통한 굴곡강도 및 탄성률, 저장탄성률을 개선시키는 제조 방법을 제공하려는데 있다.
- <14> 본 발명의 다른 목적은 셀룰로오스 섬유의 친수성 특성은 줄이고 천연섬유와 폴리카다놀간 계면접착력을 실란 처리에 의해 개선시키는 제조방법을 제공하려는데 있다.

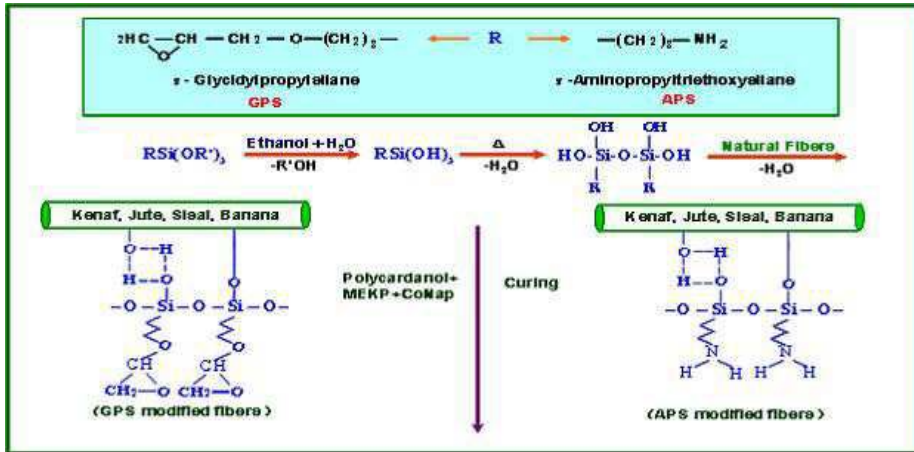
과제 해결수단

- <15> 이러한 목적들을 해결하기 위하여, 본 발명은 천연섬유/폴리카다놀로부터 바이오 복합재료를 제조함에 있어서, 상기 천연섬유로는 실란 커플링제를 사용하여 표면을 개질한 섬유를 사용하고, 상기 표면개질된 천연 섬유와 폴리카다놀의 혼합시 경화제로서 메틸에틸케톤 피옥사이드 및 다른 피옥사이드계 화합물을, 그리고 가속화제로서 코발트 나프탈레네이트, 다이에틸아닐린, 다이메틸아닐린를 사용하고, 압축 성형하는 것을 특징으로 하는 천연섬유/폴리카다놀 바이오복합재료의 제조방법을 제공한다.
- <16> 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 얻어진, 천연섬유와 폴리카다놀 수지간 개선된 계면접착력, 기계적 특성 및 열적 특성을 갖는 천연섬유/폴리카다놀 바이오복합재료를 제공한다.
- <17> 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.
- <18> 본 발명에서는 천연섬유/폴리카다놀로부터 바이오복합재료를 제조함에 있어서, 상기 천연섬유로는 실란 커플링제를 사용하여 표면을 개질하는 것을 일 특징으로 한다. 이때 상기 천연섬유는 kenaf, sisal, banana, jute, hemp, flax, coir, bamboo, ramie, henequen, 볏짚으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다. 상기 천연섬유 함량은 10-60부피%, 바람직하게는 30-40부피%를 사용하는 것이 바람직하다.
- <19> 이때 사용가능한 실란 커플링제는 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란 또는 3-아미노프로필트리에톡시실란 및 유사 실란계 커플링제를 사용하면 충분하며, 구체적으로 실란 처리 공정은 다음과 같다:
- <20> a) 에탄올과 물 동량 부피를 혼합하고 1시간동안 가수분해시킨다.
- <21> b) 상기 가수분해 용액에 GPS(3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란) 또는 APS(3-아미노프로필트리에톡시실란)를 천연섬유 중량 대비 0.5-3.0 중량%을 용해시킨다.
- <22> c) 상기 혼합물에 천연섬유를 2시간 동안 침지시킨다.
- <23> d) 상기 천연섬유를 증류수로 세척하고 100℃, 12시간동안 건조시킨다.
- <24> 이같이 상기 표면개질된 천연섬유와 폴리카다놀의 혼합시 경화제로서 메틸에틸케톤 피옥사이드를, 그리고 가속화제로서 코발트 나프탈레네이트, 다이에틸아닐린, 또는 다이메틸아닐린를 사용하면 충분하다.
- <25>
- <26> 상기 실란으로 표면 개질된 천연섬유와 폴리카다놀로부터 바이오복합재료를 제조하는 공정은 다음과 같다:
- <27> e) 상기 실란으로 표면개질된 천연섬유를 10mm로 절단하고 절단된 천연섬유를 부피비로 35-45%에 단량체로부터 고분자로의 전하율이 약 85%-98%인 폴리카다놀을 부피비로 55-65%와 메틸에틸케톤피옥사이드 0.1-5.0 중량% 및 코발트나프테네이트 0.05-0.5중량%를 혼합한다.
- <28> f) 상기 혼합물을 핫프레스에서 500psi로 150℃에서 15분간 재치한 다음 1500psi로 190℃에서 15분간 재치하고 이후 상온에서 냉각시켜 압출 성형한다.

<29> g) 냉각후 금형으로부터 분리된 복합재료를 175℃에서 24시간동안 후경화시킨다.

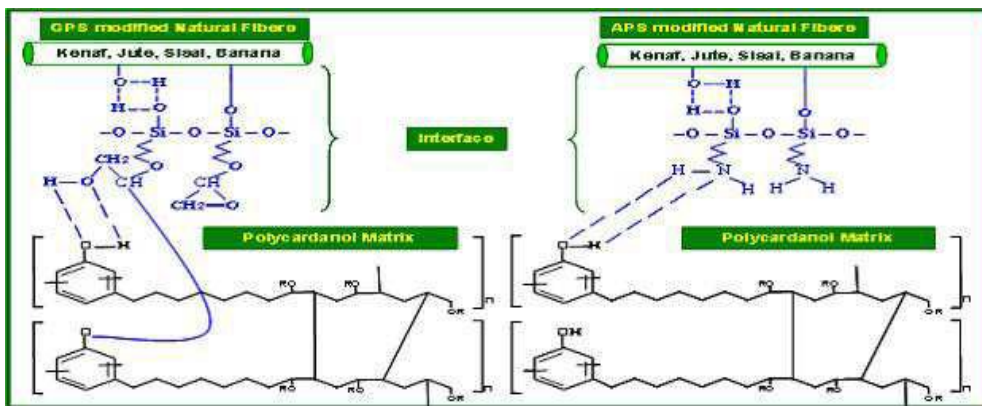
<30> 상기 천연섬유/폴리카다놀로부터 바이오 복합재료를 제조하는 반응을 정리하면 하기 반응식 1 및 2로 나타낼 수 있다.

반응식 1



<31>

반응식 2



<32>

<33> 상기 반응식들에 따르면, 실란 처리된 천연섬유 및 폴리카다놀의 압축성형에 의해 천연섬유와 폴리카다놀 사이의 계면접착력, 기계적 특성 및 열적 특성이 개선된 바이오복합재료를 수득할 수 있다.

효과

<34> 본 발명에 따르면, 소량의 실란 커플링제를 사용하더라도 여러 가지 천연섬유와 열경화성 폴리카다놀 수지간 계면접착력을 현저하게 개선시킬 수 있다.

<35> 이같은 실란 처리는 또한 천연 섬유/폴리카다놀 바이오복합재료의 저장탄성률은 개선시키고 tan δ 피크 높이는 저감시키는 효과를 보였다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<36> **재료**

<37> 1) 폴리카다놀: 한국 Korea Research Institute of Chemical Technology 제품, 단량체로부터 고분자 전환율 97.1%(순도).

<38> 2) 개시제: Methyl Ethyl Ketone Peroxide (MEKP) 1%

<39> 3) 가속화제: Cobalt Naphthenate (Co-Naph) 0.2%.

<40> **실시예 1: 천연섬유 표면처리**

- <41> 천연섬유의 표면처리를 수행하기 위하여, 우선 에탄올 500ml와 물 500ml 로된 혼합용액을 1시간동안 가수분해시켰다.
- <42> 그런 다음 상기 혼합 용액에 GPS(3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란)과 APS(3-아미노프로필트리에톡시실란)을 각각 천연섬유 중량 대비 0.5, 1, 3 중량%씩을 상기 에탄올/물 혼합물에 용해시켰다.
- <43> 이어서 상기 혼합물에 천연 섬유로서 kenaf, sisal, jute, banana 100g씩을 각각 2시간 동안 침지시켰다.
- <44> 그런 다음 상기 천연섬유를 증류수로 세척하고 오븐에서 100℃, 12시간동안 건조시켰다.
- <45> **실시예 2: 바이오복합재료 제조**
- <46> 실시예 1에서 실란으로 표면처리된 천연섬유 4종 각각과 폴리카다놀을 사용하여 바이오복합재료를 제조하는 공정 모식도를 도 1에 정리하였다.
- <47> 도 1에서 보듯이, 폴리카다놀(전환율 97.1%) 와 MEKP(메틸에틸케톤 퍼옥시드) 1.0 중량% 및 Co-Naph(코발트 나프테네이트) 0.2 중량%를 혼합한 다음 10mm로 절단된 천연섬유 40 부피%에 혼합하고 10분간 오븐에서 반응시켰다.
- <48>
- <49> 그런 다음 얻어진 천연섬유-폴리카다놀 혼합물을 핫프레스에서 500psi로 150℃에서 15분간 재치한 다음 1500psi로 190℃에서 15분간 재치하고 이후 상온에서 냉각시켜 압축성형물을 얻었다.
- <50> 냉각후 금형으로부터 분리된 복합재료를 오븐에서 175℃에서 24시간동안 후경화시켜 천연섬유 4종 각각과 폴리카다놀로 구성된 바이오복합재료를 수득하였다.
- <51> **실시예 3: 바이오복합재료의 물성 측정**
- <52> 제조된 바이오복합재료의 물성 측정 방법을 도 2로서 정리하였다.
- <53> <계면전단강도 측정>
- <54> 상기 실시예 2에서 얻어진 바이오복합재료에 대하여 계면전단강도를 측정하고 얻어진 결과를 도 3에 정리하였다.
- <55> 도 3에서 보듯이, 실란계 커플링제로 처리되지 않은 천연섬유를 포함하고 있는 바이오복합재료의 계면전단강도는 실란계 커플링제로 처리된 천연섬유를 사용하여 제조된 것보다 더 낮았다. 특히 GPS가 APS 보다 천연섬유-폴리카다놀 계면접착력 향상에 더욱 효과적이었으며 농도가 1.0 wt%일때 가장 개선효과가 좋았음을 확인할 수 있었다.
- <56> <천연섬유/폴리카다놀 바이오복합재료의 굴곡특성>
- <57> 실시예 2에서 얻어진 바이오 복합재료에 대하여 굴곡강도와 굴곡탄성률을 측정하고 얻어진 결과를 도 4에 정리하였다.
- <58> 도 4에서 보듯이, 실란계 커플링제를 처리한 천연섬유를 사용하여 제조된 바이오복합재료의 굴곡강도와 굴곡탄성률은 커플링제로 처리하지 않고 제조된 것보다 더 높은 굴곡강도와 굴곡탄성률을 보여주었다. 굴곡특성의 경우에는 천연섬유의 종류에 따라 실란계 커플링제 효과가 다소 다르게 나타났음을 확인할 수 있었다.
- <59> <천연섬유/폴리카다놀 바이오복합재료의 동적/기계적 열특성>
- <60> 실시예 2에서 얻어진 바이오 복합재료에 대하여 동적/기계적 열특성을 측정하고 얻어진 결과를 도 5에 정리하였다.
- <61> 도 5에서 보듯이, 실란계 커플링제를 처리한 천연섬유를 사용하여 제조된 바이오복합재료의 저장탄성률은 커플링제로 처리하지 않고 제조된 것보다 개선된 값을 나타내었다. 반면 tan 피크 높이 값은 실란처리 후 저감되었다. 동적 기계적 열특성의 경우에도 굴곡특성과 유사하게 실란계 커플링제 효과는 천연섬유의 종류에 의존하였음을 확인할 수 있었다.

산업이용 가능성

<62> 본 발명에 따르면, 소량의 실란 커플링제를 사용하더라도 여러 가지 천연섬유와 열경화성 폴리카다놀 수지간 계면접착력을 현저하게 개선시킬 수 있다. 이같은 실란 처리는 또한 천연 섬유/폴리카다놀 바이오복합재료의 저장탄성률은 개선시키고 $\tan \delta$ 피크 높이는 저감시키는 효과를 보였다.

도면의 간단한 설명

<63> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의해 실란 표면처리 천연섬유 /폴리카다놀로부터 바이오복합재료를 제조하는 공정에 대한 모식도이다.

<64> 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 바이오복합재료의 물성 측정 공정에 대한 모식도이다.

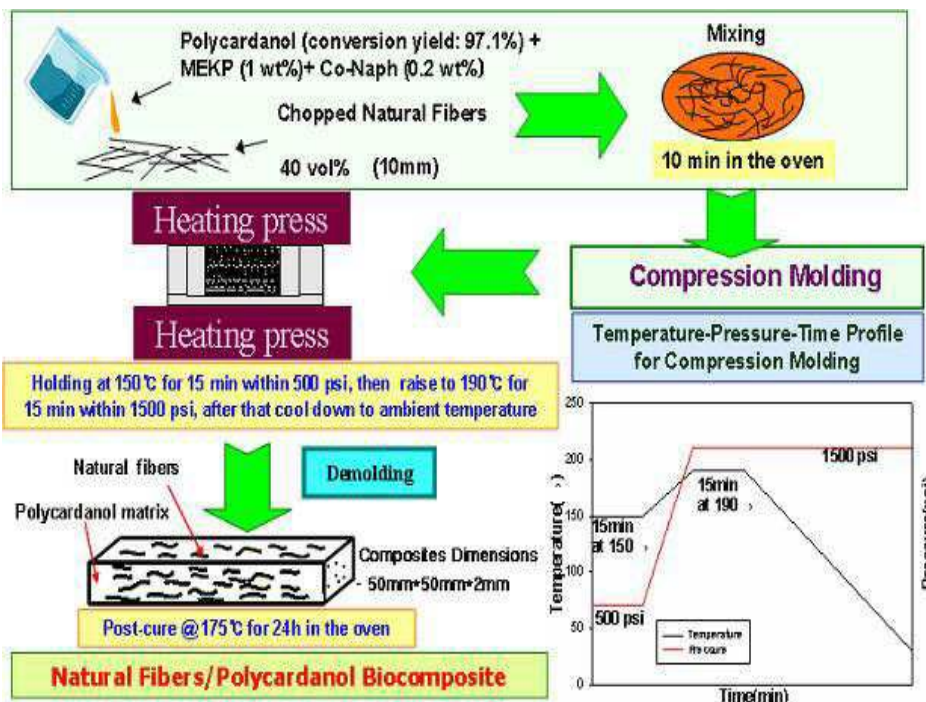
<65> 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의해 얻어진 계면전단강도 측정결과를 도시한 그래프이다.

<66> 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의해 얻어진 천연섬유/폴리프로필렌 바이오복합재료의 굴곡강도 측정결과를 도시한 그래프이다.

<67> 도 5는 본 발명의 일 실시예에 의해 얻어진 천연섬유/폴리프로필렌 바이오복합재료의 동적/기계적 열특성 측정결과를 도시한 그래프이다.

도면

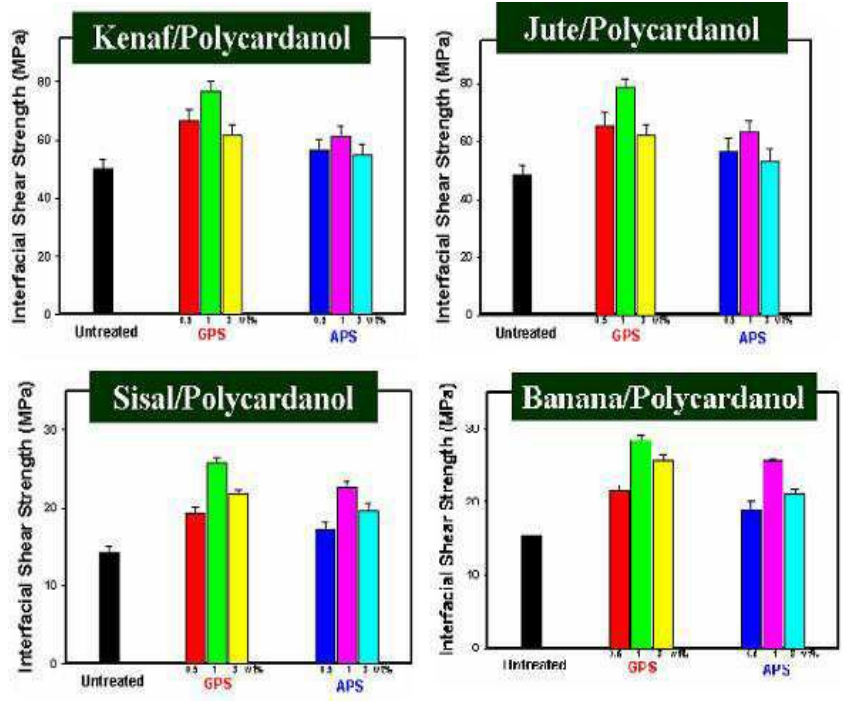
도면1



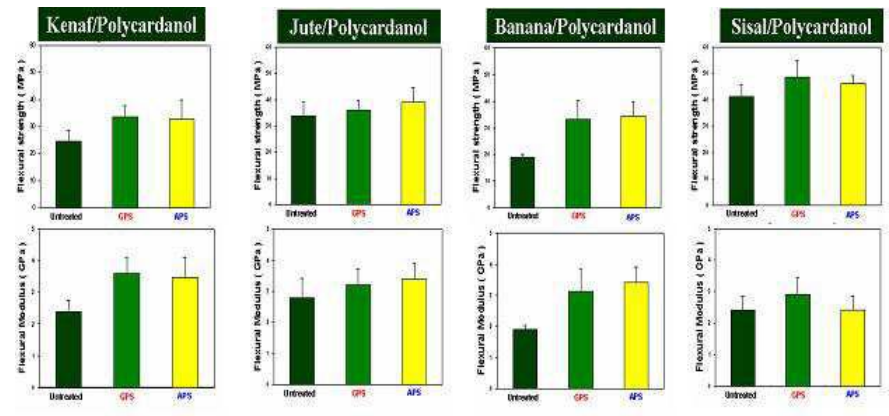
도면2

<p>Single Fiber Microbonding Test</p> <ul style="list-style-type: none"> Load cell = 100N Crosshead Speed = 2 mm/min UTM (Instron 4476) 	<p>3-Point Flexural Test</p> <ul style="list-style-type: none"> ASTM D-790M-36 Load cell = 30kN Crosshead speed = 0.85 mm/min Span-to-depth ratio = 16:1 UTM (Instron 4476) 	<p>Dynamic Mechanical Analysis</p> <ul style="list-style-type: none"> DMA Q800, TA Instruments 40°C ~ 240°C, N2 gas Heating rate: 2°C/min, Frequency: 1 Hz Oscillating Amplitude: 0.2mm
<p>Resin Microdroplet</p> <ul style="list-style-type: none"> Optical Microscopy (OM) (Nikon, ECLIPSE E200) 		

도면3



도면4



도면5

