

재생 폴리우레탄을 이용한 폴리우레탄 복합재료의 특성

김 동 호* · 김 재 환 · 허 탁†

건국대학교 공업화학과, *(주) 대주정밀화학

(1996년 2월 8일 접수)

Properties of Polyurethane Composites Prepared from Reclaimed Polyurethanes

Dong-Ho Kim*, Jae-Whan Kim, and Tak Hur†

Dept. of Industrial Chemistry, Konkuk University, Seoul 143-140, Korea

*Dae Joo Fine Chemical Co., Ltd., Technical Dept., Sihung, Kyunggi-Do, Korea

(Received February 8, 1996)

요약: 재생 폴리우레탄을 통한 폴리우레탄 복합재료의 개발에 대한 연구를 수행하기 위해 MDI (4,4'-diphenyl methane diisocyanate), PPG (poly(propylene glycol)), TMP (trimethylol propane)로부터 가교 폴리우레탄을 합성하였으며, 이를 폴리우레탄 복합재료의 합성시에 충전제로서 사용하기 위해 입자형태로 제조하였다. 폴리우레탄 입자를 충전제로 사용하여 합성된 복합재료의 밀도, 경도 등과 같은 물리적인 성질은 기존 폴리우레탄과 거의 비슷한 값을 나타내었으나 충격강도, 인장강도 및 파괴신율 등의 기계적인 성질은 약간 감소하였다. 폴리우레탄 입자의 도입으로 인해 상분리나 계면에서의 접착력에 있어서는 큰 차이가 없었으나 경질상(hard phase)의 형성이 방해되어 상대적으로 크기가 감소된 결과로 기계적인 특성의 저하를 초래하였다. 충전제 입자의 크기와 함량이 증가할수록 인장강도, 충격강도 등이 감소하였는데 그 정도는 함량증가의 경우에 더 현저하게 나타났다. 팽윤시간의 증가로 충격강도는 향상되었으나 인장강도는 감소하였다. 이는 인장시험의 경우에는 상대적으로 느린 인장력하에서 입자내로 침투되어 얽혀있던 폴리올 사슬이 인장강도의 증가에 큰 기여를 하지 못하고 다시 빠져 나오기 때문인 것 같다.

ABSTRACT: A crosslinked polyurethane (PU) based on 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI), poly(propylene glycol) (PPG), and trimethylol propane (TMP) was prepared in order to conduct the development of PU/PU composites by reclaiming polyurethane wastes. The crosslinked polyurethane was ground into small particles to make PU(particle)/PU(matrix) composites. Physical properties such as density and hardness of the composites were almost the same as those of standard polyurethane. However, mechanical properties such as impact strength, tensile strength, and elongation at break were deteriorated in the case of composites. Even though the compatibility and the hydrogen bonding at the interface were not affected by the introduction of polyurethane particles, those particles made the formation of hard phase difficult, which resulted in the reduction of mechanical strengths. This effect was more significant in the case of the increase of particle content than the increase of particle size. In addition, the increase of the wetting or swelling time improved impact strength but decreased tensile strength. This may be due to the fact that under the relatively slow tensile stress applied, polyol chains which interpenetrated into particles were disentangled without contributing to the tensile strength.

Keywords: reclaiming, composite, compatibility, swelling time, polyol chain.

서 론

고분자 재료는 그 고유한 특성의 우수성을 인정받아 이제는 각종 공업용품에서부터 생활용품에 이르기까지 우리생활의 필수불가결한 부분이 되었다. 필연적으로 고분자 폐기물의 발생량 또한 급속도로 증가하여 그에 따르는 환경오염이 심각한 사회문제로 대두되게 되었다. 최근 이들의 환경오염 문제에 대한 해결 방법으로 분해성 고분자의 개발과 함께 재생에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으나, 현재까지는 대부분의 고분자 폐기물이 주로 소각이나 매립의 방법으로 처리되고 있다. 고분자의 특성상 매립시 자연 환경에서는 분해되지 않고 그대로 남아 토양 오염을 야기시킬 수 있으나, 소각의 경우에는 균일하고 완전한 연소가 매우 힘들어 CO, NO_x, HCl, HCN 등과 같은 유독가스의 배출로 2차적인 환경오염을 유발시킬 수가 있다. 따라서 우선적으로 원재료 물질로 재생하여 매립 및 소각되는 폐플라스틱의 양을 최소화하는 것이 좋은 해결 방향이라 하겠다.^{1,2}

현재까지 많이 알려진 폴리우레탄의 재생 방법은 가수분해, 글리콜리시스, 열분해 등과 같은 화학적인 방법과 충전제의 형태로 재생하는 물리적인 방법으로 크게 나눌 수 있다.³ 가수분해 방법은 고압, 고온의 수증기로 우레탄 결합을 분해하여 아민과 폴리올의 혼합물과 CO₂를 얻고 그로부터 폴리올을 분리, 정제하여 원료로 재사용하는 방법이다. 연질 발포체의 합성시에는 약 5%까지 물성의 큰 변화없이 혼합하여 사용할 수 있다고 보고되었다.⁴ 글리콜리시스 방법은 가수분해시의 고압 수증기 대신에 알코올을 사용하여 폴리올의 혼합물을 얻고 이를 원료로 재이용하는 방법으로 RIM의 경우에 5%, 경질 발포체의 경우에는 25%까지 재이용이 가능하다.⁵ 열분해 방법은 폴리우레탄 찌꺼기를 250-1200 °C의 고온에서 열분해하여 이소시아네이트와 -OH 화합물의 혼합물을 얻어 이를 재이용하는 것으로 온도를 높이면 분해율은 높아지나 반응성의 저하와 무게의 손실 등이 발생하는 문제점을 내포하고 있다.⁶ 이상과 같은 화학적인 재생 방법은 부수적인 분리, 정제 등과 같은 장치 및 설비 비용이 많이 들어 앞으로 이들에 대한 문제가 해결되어야 할 것이다. 한편, 물리적인 재생 방법의 경우는 최근에 폐기물을 충분히 작은 크기의 입자로 만들 수

있는 방법이 개발되어 경제적이고 간단하게 적용할 수 있어 많은 관심이 모아지고 있다. 물리적인 방법으로 재생된 제품은 새 제품과 거의 대등하거나 오히려 더욱 좋은 물성을 보이는 경우도 보고되었다.⁷⁻⁹ 그러나 아직 그 용용이 매우 미흡하여 몇몇 특수한 경우에만 제한적으로 이용되고 있고, 대부분의 경우에 재생이 경험적으로 시행되고 있으므로 이들에 대하여 보다 체계적이고 효율적인 연구가 절실히 요구되고 있는 실정이다.³

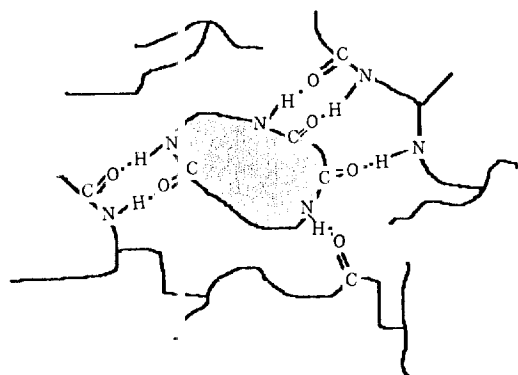
본 논문에서는, 고분자 폐기물에 의한 환경오염 문제를 조금이나마 해결하고 유용한 자원을 회수 재생하려는 취지에서, 그 용도가 다양하고 폐기물의 양 또한 매우 많은 열경화성 폴리우레탄의 재생에 관한 연구를 수행하였다. 우선, 기존 폴리우레탄을 합성하고 이를 단계적으로 입자화하여 원하는 크기로 만든 다음에, 동일한 조성의 폴리우레탄 합성시에 충전제로 첨가하여 폴리우레탄/폴리우레탄 복합재료를 합성하였다. 충전입자가 매트릭스와 동일 물질이므로 Fig. 1에 도시한 것과 같이 계면에서 상당히 좋은 상용성이 예상되고, 충전입자와 매트릭스에 각각 존재하는 우레탄 결합사이의 수소결합, 복합재료의 합성시에 매트릭스의 단량체가 충전입자에 스며들어 입자를 팽윤시킴으로써 생길 수 있는 계면에서의 얽힘(entanglement)현상으로 인한 국부적인 IPN (Interpenetrating Polymer Networks) 구조의 형성 등이 기대된다.¹⁰ 따라서, 재생 고분자를 이용한 복합재료 시스템을 체계적으로 분석하기 위하여 충전된 폴리우레탄 입자의 함량, 크기 및 폴리올의 혼합액이 입자내로 팽윤하는 시간 등의 변수에 따라 일련의 복합재료를 합성하고 그 특성들을 조사하였다.

실 험

합 성. 폴리우레탄 합성을 위하여 한국 폴리올(주)의 poly(propylene glycol) oxide (PPG, 분자량 2000)와 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI)를 사용하였으며, 가교제로는 영우화학의 trimethylol propane (TMP)을 사용하였다. 모든 시약은 합성에 사용하기 전에 수분을 완전히 제거하기 위해 70 °C, 감압 하에서 8 시간 이상 건조시킨 후에 사용하였다.

(1) Compatibility; same material (filler & matrix)

(2) Hydrogen Bonding



(3) Interfacial entanglement; localized IPN

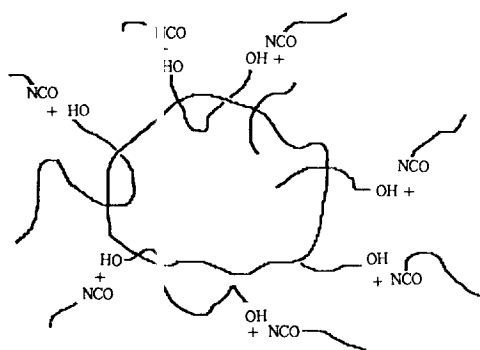


Fig. 1. Model interface of the present PU particle/PU matrix system.

수분을 충분히 제거한 PPG와 TMP를 혼합하여 기포를 제거시키고, 이 혼합액에 MDI를 정량하여 부가하였다. 반응은 진공 중에서 약 10 분간 정치한 후에 70 °C, 상압 하에서 1시간 동안 진행시켰으며, 그 후 100 °C에서 1시간의 후경화(postcuring)를 거쳐 완결시켰다. 충진제용 폴리우레탄과 매트릭스용 폴리우레탄의 원료조성을 $[NCO]/[OH]=1$ 과 $[OH]_{\text{triol}}/[OH]_{\text{total}}=0.882$ 로 고정하여 한 회분(batch)에서 합성함으로써, 충진제용 폴리우레탄과 매트릭스용 폴리우레탄이 동일한 구조와 특성을 갖도록 하였다.

합성된 충진제용 폴리우레탄을 직경이 약 1 cm 정도인 입자로 만든 다음 주문 제작한 분쇄기를 이용하

Table 1. Variables for the Synthesis of PU Composites

Treatments	Levels				
swelling time (day)	0	1	3	7	15
filler size (μm)	<150	150-250	250-350	350-420	
filler content (% by weight)	2	5	10	15	20

여 0.5 HP, 1700 rpm, 상온에서 거친 자갈모양의 입자상을 형성하였다. 이렇게 해서 얻어진 폴리우레탄 입자를 표준체를 이용하여 150 μm 이하, 150-250 μm , 250-350 μm , 그리고 350-420 μm 의 4가지 크기 분포로 분류하였으며, 모든 입자들은 감압하에서 24시간 동안 수분을 제거한 후에 복합재료의 합성에 사용하였다. 폴리우레탄 입자를 PPG, TMP와 함께 혼합하여 기포를 제거시키고 미리 계산된 양만큼의 MDI를 부가한 후에 기준 폴리우레탄 합성과 동일한 과정을 통하여 폴리우레탄/폴리우레탄 복합재료를 합성하였다. 이때 입자의 함량, 크기, PPG/TMP 혼합물과 입자 사이의 팽윤 시간을 각각 변수로 하여 일련의 복합재료를 합성하였다 (Table 1). 팽윤시간의 변화시에는 입자크기를 250-350 μm , 함량을 10 wt%로 고정하였으며, 입자의 함량 변화시에는 입자크기를 250-350 μm , 팽윤시간은 3일로 고정하였다. 그리고, 입자 크기의 영향은 입자의 함량을 10 wt%, 팽윤시간을 3일로 고정시킨 후에 합성하여 분석하였다.

특성 분석. 합성된 복합재료의 경도는 Shore A type hardness tester를 사용하여 6 곳을 임의로 측정하여 평균값으로 보고하였고, 가교밀도는 톨루엔을 이용한 팽윤실험으로부터 Flory-Rehner식 (식(1))을 통해 계산하였으며 이 때 사용된 각 특성값은 Table 2에 나타내었다. 시료내의 수소결합 및 반응 정도는 Nicolet 510 FT-IR을 사용하여 분석하였다.

$$-\ln(1-v_2) + v_2 + x_1 v_2^2 = V_1 n [v_2^{1/3} - v_2/2] \quad (1)$$

$$v_2 = \frac{1}{1+Q}$$

$$Q = \frac{\text{wt of solvent in gel}}{(\text{wt of gel})} \cdot \frac{d_p}{d_s}$$

Table 2. Constants used in the Flory-Rehner Equations

symbol	quantity	value
δ_1	solubility parameter	18.2 (MPa) ^{1/2}
δ_2	solvent(1), polymer(2)	20.5 (MPa) ^{1/2}
V_1	molar volume solvent	106.3 cm ³ mol ⁻¹
d_1	toluene density	0.862 (23 °C)
d_2	PU density	exp.data
R	gas constant	8.314 m ³ Pa mol ⁻¹ K ⁻¹
T	temperature	296 K ⁰

$$\chi_1 = \frac{V_1(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}$$

v_2 : 고분자의 부피분율

χ_1 : 상호작용상자

V_1 : 용매 1 ml의 부피

n : 가교밀도

인장시험은 KS A 6518 규격 2호로 제작된 시편을 Instron(model 4200)으로 수행하였으며, 인장강도, 파단신율, 영 탄성률 등을 구했다(crosshead speed : 5.0 mm/min, gauge length : 25 mm, load cell 1 KN). 충격시험은 못치없는 방식으로 Izod 충격시험기를 사용하였다. 인장 및 충격시험 후 시편의 파단면 및 파괴 메커니즘은 Akashi 사의 주사형 전자현미경(Scanning Electron Microscope, model Alpha-25A)을 사용하여 관찰하였다. 이 때 모든 시료는 ion coater(Eiko, IB-2, Akashi, Japan)를 이용하여 gold coating한 후 조사하였다. 한편, 시료의 상용성과 점탄성 특성은 DMA(Dynamic Mechanical Analysis)를 사용하여 분석하였다 (-100 °C-200 °C 1 Hz, 10 °C/min).

결과 및 고찰

폴리우레탄의 중합에서 [NCO]/[OH]=1 인 경우에는 반응이 완결되면 미반응 -NCO기나 -OH기가 남지 않게 된다. 그러나, 일반적으로 벌크상에서 촉합중합으로 합성할때 전환율 90% 이상에서는 반응계의 점도가 급격히 증가하며, 특히, 가교반응시에는

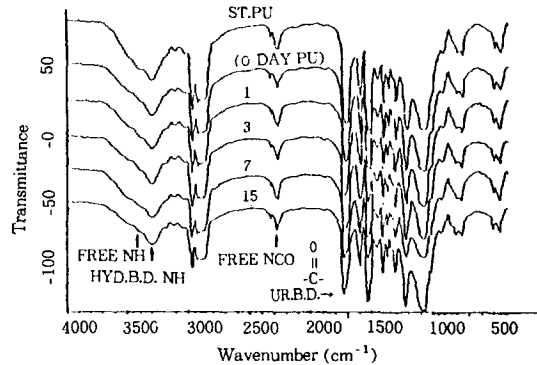


Fig. 2. FT-IR spectra of PU composites(10/90) with different swelling time.

분자량이 무한대로 증가함에 따라 점도가 매우 높아지게 되므로 미반응의 관능기가 어느 정도 존재할 수 있다.¹¹ Fig. 2는 기준 폴리우레탄과 팽윤시간을 변화시킨 복합재료의 IR 스펙트럼만을 보여주고 있지만, 충진제의 함량과 크기 변화의 경우에도 미반응 free -NCO를 의미하는 2273 cm⁻¹의 피이크가 어느 정도는 존재하고 있다. 그 미반응 정도가 충진제의 도입, 크기 및 함량과 팽윤시간 등의 변수에 대하여 거의 변화가 없는 것으로 보아 폴리우레탄 입자의 도입이 우레탄의 반응성에 거의 영향을 미치지 않고 있음을 간접적으로 알 수 있는데, 이는 Oberth와 Bruenner가 지적한 바와 같이 희석제, 가소제, 혹은 고형 충진제 등이 PU elastomer 구조 형성이나 반응성에 영향을 주지 않는다는 연구논문과 잘 일치하고 있다.¹² 한편, free -NH기의 IR 피이크는 3440 cm⁻¹에서, 수소 결합된 -NH기는 보다 낮은 파수인 3320 cm⁻¹에서 최대 피이크가 나타나는데 기준 폴리우레탄과 폴리우레탄 복합재료의 경우에 상당한 수소결합이 존재하고 있음을 Fig. 2는 보여주고 있다. 즉, 복합재료의 경우에 충진입자의 도입으로 인해 입자와 매트릭스의 계면에는 Fig. 1(2)와 같이 수소결합이 형성된다. 복합재료의 경우에 우레탄의 반응정도나 수소결합의 정도는 기준 폴리우레탄과 큰 차이가 없으므로, 본 연구에서 사용된 세가지의 변수(충진제 입자의 함량, 크기, 팽윤시간)에 따른 폴리우레탄 복합재료의 특성 변화는 우레탄의 반응정도나 수소결합의 차이가 아닌, 경질상(hard phase)

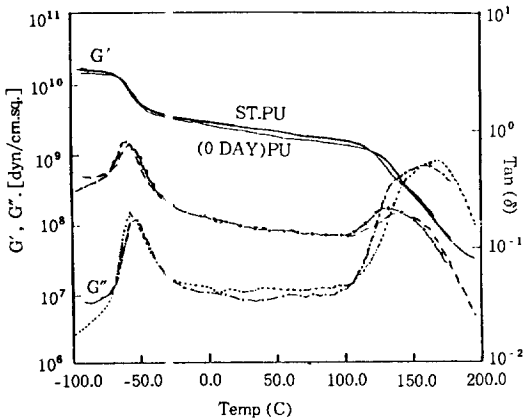


Fig. 3. DMA spectra of standard PU and PU composite filled with 10 wt% particles, 1 day swelling time.

과 연질상(soft phase)의 상대적인 크기와 분포 및 상분리 정도 등과 같은 위상학적인 변화에 기인하는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 3은 기준 폴리우레탄과 폴리우레탄 입자를 10 wt% 함유한 복합재료의 DMA 결과를 비교한 것이다. 두 개의 지이를 나타내고 있는데 이는 폴리우레탄의 전형적인 DMA 스펙트럼으로 합성된 시료가 경질상과 연질상으로 상분리된 구조를 갖고 있음을 의미한다. 이와 같은 두 개의 상구조는 폴리우레탄의 화학적 조성 뿐만 아니라 합성 조건에 따라서도 달라지므로, 결과적으로 폴리우레탄의 특성은 화학적 조성 뿐 아니라 분리된 상의 크기와 분포 그리고 상분리 정도 등에 크게 의존하게 된다. 일반적으로 연질상은 낮은 온도 영역에서 탄성과 같은 성질에 영향을 주며, 경질상은 가교점이나 충전제와 같은 역할을 하게 되어 높은 온도영역에서 탄성률, 경도, 인장강도, 충격강도 등과 같은 기계적 성질에 영향을 미치게 된다.^{11,13} Fig. 3에서 -50 °C에서의 전이는 연질상의 전이를, 150 °C의 전이는 주로 방향족 이소시아네이트로 이루어진 경질상의 전이를 각각 뜻한다. 그리고, 넓은 고무평판영역(rubbery plateau region)은 높은 가교도와 함께 상당량의 결정성을 나타내는 경질영역(hard domain)이 존재함을 말해주고 있다. 기준 폴리우레탄과 복합재료의 DMA 결과가 거의 동일함을 볼 수가 있는데 이는 매트릭스와 동일한 충전제의 도입에 의해 계면에서 매우 좋은 상용성이 있음을 보여주는 것으로 Fig. 1(1)에서 예상한 바와

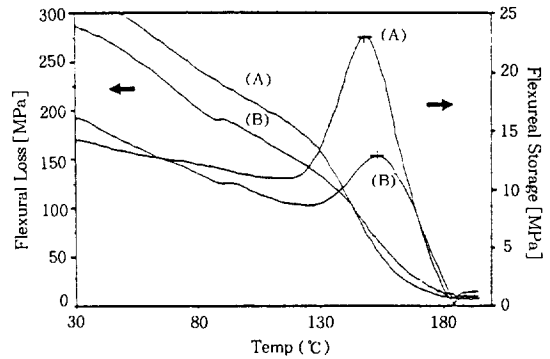


Fig. 4. DMA spectra of PU composites(10/90) with different filler size : (A) $<150\mu\text{m}$, (B) $250\text{--}350\mu\text{m}$.

같다.

충진입자의 크기와 함량. 입자의 함량을 10 wt%로, 팽윤시간을 3일로 고정시키고 입자의 크기를 변화시키며 일련의 복합재료를 합성하였다. 한편, 250-350 μm 크기의 입자를 3일간 팽윤시키되 입자의 함량을 각각 2, 5, 10, 15, 20 wt%로 변화시키면서 충전제의 함량에 의한 영향을 조사하였다.

Fig. 4는 150 μm 이하의 입자(A)와 250-350 μm 의 입자(B)가 충전된 시료의 DMA 스펙트럼을 비교한 그림이다. 온도변화에 따른 저장 탄성률(storage modulus)과 손실 탄성률(loss modulus)의 변화를 나타낸 것으로 입자 크기의 변화가 폴리우레탄의 상구조에 어떤 영향을 미치는가를 관찰할 수 있다. 저장 탄성률은 30 °C에서 약 150 °C까지는 큰 입자가 충전된 경우가 전체적으로 먼저 감소되는 것을 볼 수 있으며, 경질상의 전이는 큰 입자가 충전된 경우에 더 넓은 온도범위에 걸쳐 완만하게 일어나고 있다. 손실 탄성률은 30 °C에서 약 130 °C까지는 거의 차이가 없으며, 경질상의 전이영역에서도 전이점의 위치에는 변화가 없는 반면에, 전이점에서의 손실 탄성률의 값은 큰 입자가 충전된 경우(B)에 크게 감소하고 있다. 한편, 손실 탄성률 곡선에서 전이가 끝나는 온도가 일치하는 것으로 보아 형성된 경질상의 응집력에는 큰 차이가 없으나, 큰 입자가 충전된 경우에 전이점에서의 손실 탄성률의 값이 작은 것은 가교 폴리우레탄 반응시에 큰 입자의 존재로 경질상의 형성이 방해되어 그 양이 상대적으로 감소하였기 때문이라고 할 수 있다. 그러나, 경질영역의 상대적인 감소가 30-130 °C의 온도영역에서의 손실 탄성률에는

Table 3. DMA Spectra of Standard PU and PU Composite filled with 10 wt% Particles, 1 Day Swelling Time

Properties	St. PU	Filler size (μm)			
		<150	150-250	250-350	350-420
Density (g/cm^3)	1.095	1.098	1.089	1.111	1.097
Hardness (ShoreA)	96	97.4	96.9	97.4	97
Tensile Strength (MPa)	16.5	11.9(72%)	11.0	10.1	6.9
% Elongation at Break	5.37	4.57(85%)	4.04	3.32	2.73
Modulus (MPa)	646	500(77%)	458	441	486
Impact Strength (J/m^2)	12.7	8.3(65%)	5.5	5.2	4.0

Table 4. Mechanical Properties of PU Composites with Different Filler Content (3 Day Swelling)

Properties	St. PU	Filler content (% by weight)				
		2	5	10	15	20
Density (g/cm^3)	1.095	1.079	1.089	1.111	1.11	1.102
Hardness (ShoreA)	96	97.7	97.5	97.4	97.3	96.8
Tensile Strength (MPa)	16.5	13.8(84%)	12.2	10.1	7.8	6.6
% Elongation at Break	5.37	3.34(62%)	3.76	3.32	2.52	2.25
Modulus (MPa)	646	502(78%)	478	441	431	376
Impact Strength (J/m^2)	12.7	6.4(52%)	5.8	5.2	5.0	4.2

크게 영향을 주지 않은 것으로 보아 이것이 탄성률에 미치는 정도는 크지 않음을 알 수 있다. 일반적으로, 가교 고분자 시스템에서 충전입자의 크기는 입자의 직경이 가교점 사이의 거리보다 작아서 충전제의 도입이 가교밀도나 경질상의 형성에 지장을 초래하지 않는 것이 가장 바람직하다. 본 시스템에서 이와 같은 입자를 도입시키는 것은 불가능하다 할지라도 입자화 과정에서 입자의 크기를 가능하면 작게 만들도록 해야 할 것이다. 이상에서 볼때 충전입자의 크기 변화는 일단 형성된 연질상이나 경질상의 응집력에는 거의 변화를 주지 않으나 경질상의 형성에 영향을 미치는데 그 정도는 크지 않다고 할 수 있다.

Table 3과 4로부터 입자의 크기와 함량에 따른 영탄성률의 결과를 살펴보면, 입자의 크기와 함량이 증가할수록 기준 폴리우레탄에 비해 영탄성률이 전반적으로 작은 값을 보이는데, 함량 증가의 경우에 그 경향이 더욱 두드러진다. Fig. 5와 6은 가교밀도가 입자의 크기에는 거의 영향을 받지 않는 반면에, 충전입자의 함량이 증가하면 감소하는 것을 볼 수 있다. 일반적으로, 가교 고분자의 탄성률은 가교밀도

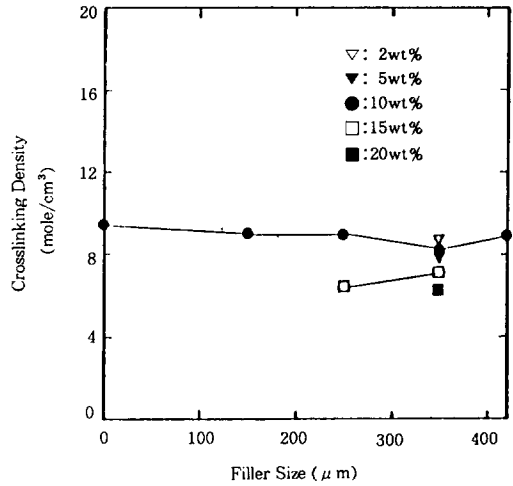


Fig. 5. The effect of filler size on the crosslinking density of PU composites(10/90).

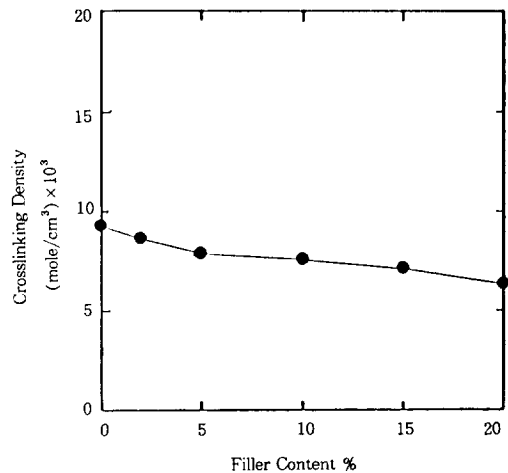


Fig. 6. The effect of filler content on the crosslinking density of PU composites.

및 구조와 밀접한 관계가 있다. Saunders는 가교결합이 비틀림 탄성률(torsional modulus)에 상당한 영향을 미침을 지적하였으며,¹⁴ Flory와 Herman 등은 가교구조에 충전제와 같은 제 3의 성분이 첨가 될 경우 고리(loop)와 매달린 사슬(dangling chain) 등의 형성으로 유효한 가교결합의 손실과 사슬의 얽힘 등이 감소되어 가교구조의 형태가 변화할 수 있으며 이는 탄성률에 영향을 미친다고 지적하였다.^{15,16}

Allport와 Janes는 가교결합이 탄성률에 미치는 영향을 고무탄성성이론이 적용되는 화학적 가교구조와 Arrhenius law과 같은 온도 의존성인 2차 결합의 가교구조로 분리하여 각각이 탄성률에 미치는 영향을 설명하였다.¹⁷ 즉, 탄성률은 가교밀도와 2차 결합의 활성화에너지에 의존하는데, 일반적으로 동일한 조성을 유지하면서 가교밀도를 증가시키면 2차 결합의 기여가 감소함에 따른 탄성률의 감소가 증가된 가교밀도에 의한 탄성률의 증가보다 크므로 결과적으로 탄성률이 감소한다. 그러나, 가교밀도가 계속 증가하면, 2차 결합의 기여가 감소함에 따른 탄성률의 감소보다 가교밀도 증가에 의한 탄성률의 증가가 더 크므로 결과적으로 탄성률은 증가하게 된다. 따라서, 가교밀도가 상대적으로 높은 편인 본 연구의 시스템에서 충전입자의 함량과 크기가 증가함에 따라 영 탄성률이 낮아지는 것은 가교밀도의 감소에 따른 탄성률의 감소가 2차 결합의 기여에 따른 탄성률의 증가를 능가하기 때문이다. 가교밀도는 충전입자의 함량에 따라 더 크게 감소하므로, 이상과 같은 가교밀도의 감소 경향은 입자 함량의 경우에 더욱 두드러진다.

한편, 계면에서의 접착성을 알아보기 위해 Nielsen이 제안한 이론치와 충전입자의 함량변화에 따른 과단신율 결과를 비교하여 Fig. 7에 나타내었다. Nielsen은 입자 충전기의 응력-변형 거동의 이론을 많은 입자계에 대하여 반정량적인 방법으로 다음과 같은 식을 제안하였다.¹³

$$\epsilon_c \epsilon_m / \epsilon_m \cong (1 - v_f)^{1/3} \quad (2)$$

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$$

$\epsilon_c \epsilon_m$: 각각 복합재료와 매트릭스의 신장율
 L, L_0 : 최종, 초기의 시편의 길이
 v_f : 충전제의 부피분율

이 식은 매트릭스와 충전입자가 같은 변형에서 파괴되고 계면에서의 완벽한 접착이 존재한다는 가정하에 세워졌으며, 이와 유사한 관계식이 Smith에¹⁹ 의해서 유도되었고, Narkis와 Nicokis는 충전제가 소량 첨가되는 경우에 식(2)가 실제 실험치와 잘 일치

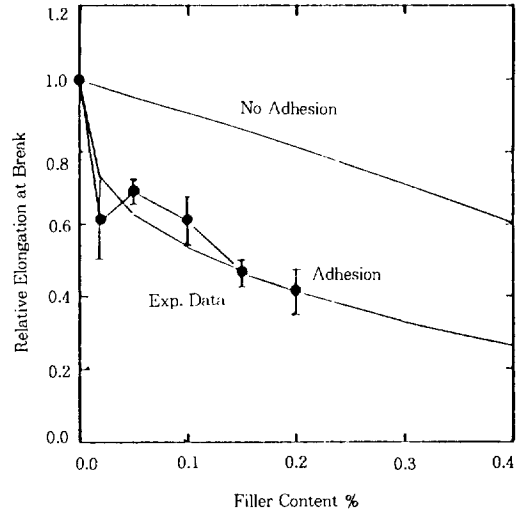


Fig. 7. Comparison of the experimental elongation at break with Nielsen eq. as a function of filler content.

함을 확인하였다.²⁰ 계면에 완벽한 접착이 있는 경우에 외부에서 가해진 힘에 대한 복합재료의 변형 과정을 살펴보면 충전입자는 매트릭스와의 좋은 접착력으로 인해 외부힘에 대한 매트릭스의 변형을 방해하여 결과적으로 접착력이 없는 경우보다 낮은 변형율에서 파괴된다는 것이다. 본 논문에서 합성된 폴리우레탄/폴리우레탄 계의 충전입자와 매트릭스를 같은 원료, 조성으로 합성하였으므로 각각이 동일한 탄성률을 갖는다고 가정하면 합성된 복합재료와 기준 폴리우레탄의 탄성률은 같다고 할 수 있다. 이에 따라 입자와 매트릭스가 같은 과단신율을 갖는다고 가정한 Nielsen의 이론식에 부합하게 된다. Fig. 7은 함량에 따른 과단신율의 실험치가 Nielsen식에서 완벽한 접착력이 있는 경우의 이론치와 잘 일치하는 것을 보여준다. 따라서, 현 시스템은 예상했던 것과 같이 우수한 상용성과 충전제와 매트릭스 사이에 수소결합 등으로 인하여 좋은 접착력이 있다는 것을 알 수 있다.

Table 3에서 보면 큰 입자가 도입된 경우에 보다 낮은 과단신율을 나타내고 있으며, 인장강도와 충격강도도 충전되는 입자의 크기가 증가함에 따라 감소하였다. Fig. 8은 폴리우레탄 복합재료의 인장시험 후 파단면 사진을 나타낸 것인데 입자가 커짐에 따라서 균열(crack)의 진행이 입자에 의해서 크게 영향을 받는 것을 관찰할 수 있다. 가장 작은 입자가 충

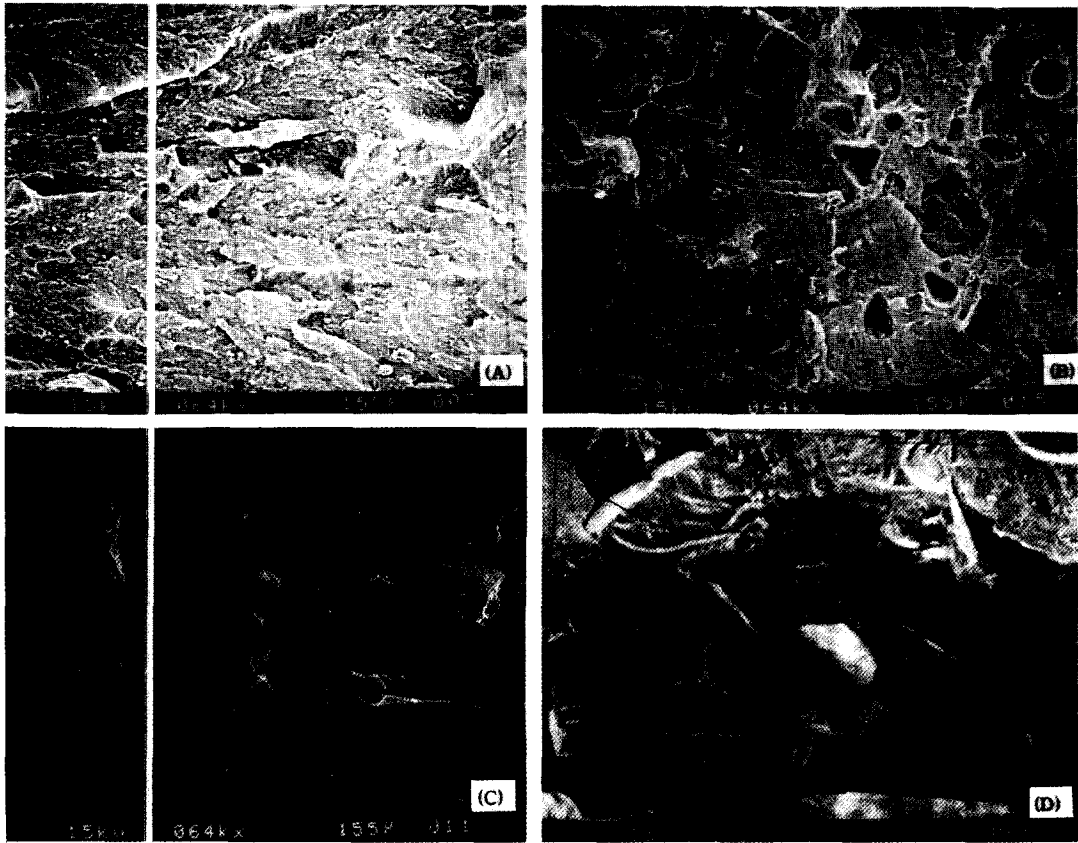


Fig. 8. Fracture surface of PU composites with different filler size, broken under the tensile stress at room temperature : (A) unfilled, (B) $<150\mu\text{m}$, (C) $150\text{--}250\mu\text{m}$, (D) $250\text{--}350\mu\text{m}$.

진된 경우(B)에는 균열의 진행이 입자에 의해 크게 바뀌지 않으나 큰 입자로 갈수록 입자의 주위에 작은 균열들이 발생된 것을 볼 수 있으며 입자와 입자 사이에 균열이 연속되면서 파괴가 진행되는 것을 알 수 있다. 이는 취약한 고분자에서 큰 입자가 충전될수록 입자 주위의 응력집중인자(stress intensity factor)가 커져서 보다 낮은 인장력하에서도 균열이 개시되어 진행되므로 큰 입자가 충전된 것일수록 낮은 인장강도와 파단신율을 나타내게 된다.^{21,22}

Table 4는 입자의 함량 변화에 따른 인장강도와 충격강도 결과를 나타낸 것인데, 함량 증가에 따라서 인장강도와 충격강도 모두 감소하는 경향을 보이고 있다. Fig. 9의 인장시험 후 이들의 파단면 사진에서 보는 바와 같이 함량이 (A) 2 wt%, (B) 10 wt%, (C) 15 wt%, (D) 20 wt%로 증가할수록 매트릭스

의 모양이 크게 영향을 받고 있다. 앞에서 설명한 바와 같이, 충전제의 함량이 증가할수록 가교밀도가 감소하고 경질상의 상대적인 크기가 감소하여 탄성률을 저하시킬 뿐 아니라, 입자와 입자사이의 거리가 짧아져서 균열의 진행이 가속되어 인장강도를 저하시키는 것이다.

팽윤시간. 입자화된 폴리우레탄을 PPG/TMP 혼합액과 혼합하고 팽윤시간을 각각 0, 1, 3, 7, 15일로 준 후에 MDI를 부가하여 복합재료를 합성하였다. 폴리우레탄의 물성은 그들의 화학적 조성 뿐만 아니라 분리된 상의 상대적인 크기 및 분리정도에 의해 크게 영향을 받게 되는데 Fig. 10과 11의 DMA결과는 팽윤시간의 변화에 따른 상분리 정보를 제공해 준다. 팽윤시간이 증가하면 전반적으로 저장 탄성률의 값이 전 온도영역에 걸쳐 먼저 떨어지며 경질상의

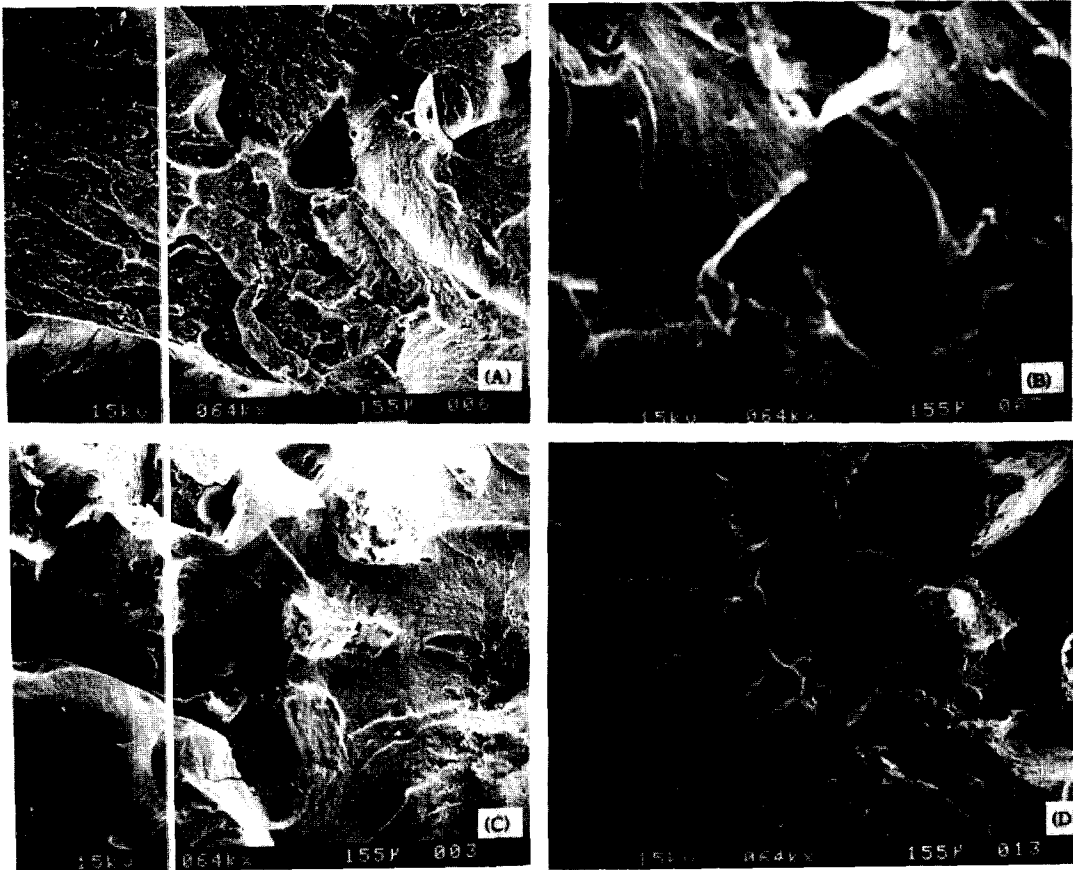


Fig. 9. Fracture surface of PU composites with different filler content, broken under the tensile stress at room temperature : (A) 2 wt%, (B) 10 wt%, (C) 15 wt%, (D) 20 wt%.

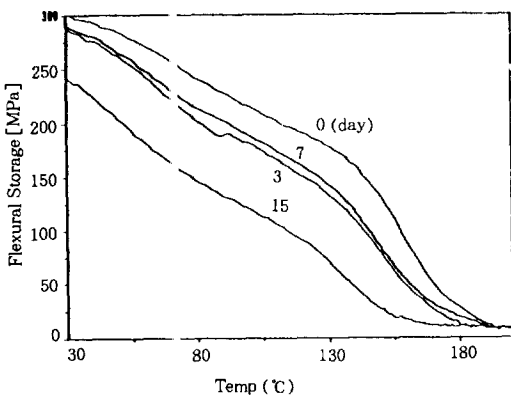


Fig. 10. Storage modulus vs temperature of PU composites(10/90) with different swelling time.

전이 영역이 점차 넓어지고 있다. 입자의 크기에 따른 DMA 결과에서는 손실 탄성률이 30 °C에서 130

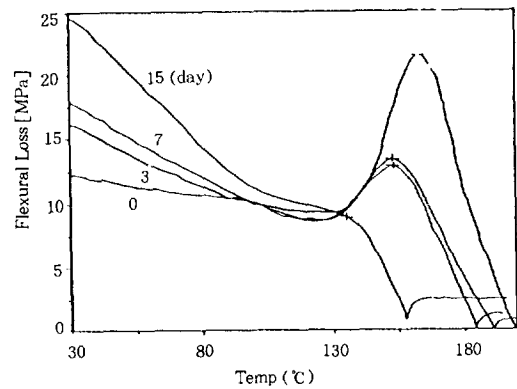


Fig. 11. Loss modulus vs temperature of PU composites(10/90) with different swelling time.

°C까지 거의 변화가 없었던데 반하여, 팽윤시간이 증가함에 따라서는 손실 탄성률이 증가하며 경질상의

전이점의 위치가 낮은 온도 쪽으로 이동하는 것을 관찰할 수 있다. 또한 경질상의 전이영역에서는 손실 탄성률 값이 점차 낮아지면서 넓어지고 있다. 이런 결과는 팽윤시간이 증가함에 따라서 저장 탄성률에 영향을 미치는 가교밀도나 경질영역의 형성이 감소하고 있다는 것을 뜻하는데, 이는 부분적으로 PPG와 TMP의 분자량 차이로 인해 작은 분자량의 TMP가 분산입자내로 많이 침투함으로써 매트릭스의 TMP 함량이 감소되는 것에 기인한다고 할 수 있다. 한편, 30-130 °C 온도 영역에서 손실 탄성률 값이 커지는 것은 가교밀도나 경질영역의 형성이 방해되고 대신에 연질상 부분이 상대적으로 커짐으로 인하여 나타난 결과로 생각된다. 이는 Cooper와 Tobolsky가 극성 용매의 팽윤이 탄성률에 미치는 영향을 경질영역 또는 경질영역의 완화효과(softening effect)의 결과라고 보고한 것과 일치한다.²³

또한 Fig. 12는 팽윤시간에 따른 가교밀도의 결과를 도시한 것으로 팽윤시간이 증가함에 따라서 그 정도는 크지 않으며 가교밀도가 전반적으로 감소하였으며, 그 결과로 이 탄성률도 감소되는 경향을 Table 5는 보여주고 있다. 이는 DMA 결과와 일치하는 것으로 경질영역이 감소하고 연질상의 크기가 상대적으로 커지면서 탄성률의 감소와 함께 가교밀도 시험시 용매의 침투량이 많아져 낮은 가교밀도를 나타낸 것으로 설명할 수 있다.

Table 5는 팽윤시간에 따른 파단신율, 인장강도와 충격강도의 결과를 정리한 것이다. 팽윤시간이 증가하면 폴리올 사슬이 입자내로 침투되는 것이 증가하여 계면에서 국부적인 얽힘현상 또는 IPN구조 등을 형성함으로써 계면 강도가 향상되고 그 결과로 복합재료의 물성이 점차 증가할 것으로 기대하였다. 그러나, 파단신율은 팽윤시간에 따라서 다소 증가하고는 있으나 큰 차이를 나타내지 않았으며, 인장강도는 오히려 다소 감소하였다. 이는 폴리올의 침투에 의한 계면 접착력의 강화보다는 가교밀도나 경질영역의 감소에 의한 반대 경향이 더 크게 작용한 것으로 생각된다. 충격강도의 결과는 팽윤시간에 따른 인장강도의 경우와는 달리 점차 그 값이 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 폴리올이 입자내로 침투한 효과를 어느 정도 보여주고 있다고 할 수 있다. 인장시험과 충격시험에서의 이렇게 상반된 결과는 인장시험의 경우에

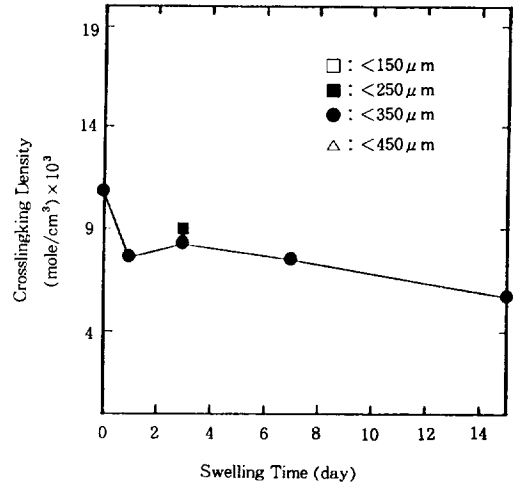


Fig. 12. The effect of swelling time on the crosslinking density of PU composites(10/90).

Table 5. Mechanical Properties of PU Composites(10/90) with Different Swelling Time

Properties	Swelling Time (day)					
	St. PU	0(day)	1	3	7	15
Density (g/cm ³)	1.095	1.087	1.090	1.111	1.100	1.105
Hardness (Shore A)	96	96.1	97.2	97.4	97.2	97.2
Tensile Strength (MPa)	16.5	11.1(67%)	10.8	10.1	11.4	8.2
% Elongation at Break	5.37	3.58(67%)	3.07	3.32	3.95	3.45
Modulus (MPa)	646	568(88%)	541	441	474	351
Impact Strength (J/m ²)	12.7	5.0(39%)	4.3	5.2	4.8	5.7

는 1분당 5 mm의 비교적 느린 인장력이 시료에 가해진 반면에, 충격시험의 경우에는 시험특성상 순간적인 힘이 시료에 가해지는 것에 기인한다고 생각된다. 즉, 느린 인장력하에서 시료에 침투된 폴리올 사슬이 초기에는 어느 정도 힘을 받으나 시간이 지남에 따라 사슬이 다시 빠져나오므로 인장강도에 크게 영향을 주지 못하며, 반면에 보다 짧은 시간범위내의 충격시험에서는 충전입자에 침투된 폴리올 사슬이 다시 빠져나오지 못하고 끊어지므로 충격강도의 증가에 기여하게 된다.

팽윤시간에 따른 인장시험과 충격시험 후의 시료의 파단면 사진을 Fig. 13과 14에 나타내었다. 인장시험 후 파단면 사진에서 (A)-(D)로 팽윤시간이 증가함에 따라 입자들의 공동화(cavitation)현상이 감소하고 있으며 입자와 매트릭스 사이에 틈이 생기는 것

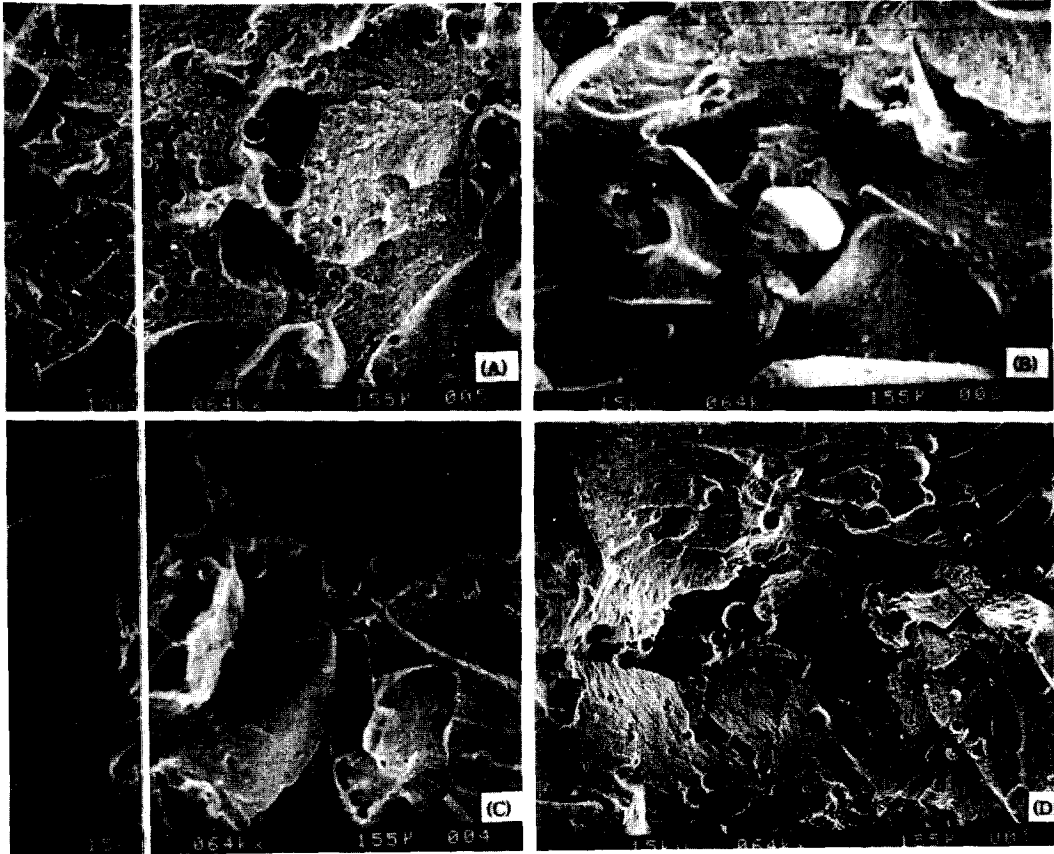


Fig. 13. Fracture surface of PU composites with different swelling time, broken under the tensile stress at room temperature : (A) 0 day, (B) 3 days, (C) 7 days, (D) 15 days.

을 관찰할 수 있다. 팽윤시간의 증가에 따라 폴리올 사슬이 입자에 침투하는 것이 증가하여 입자의 공동화 현상은 감소하지만, 반면에 침투되었던 폴리올 사슬이 인장강도에 기여하지 못하고 다시 빠져나오므로 틈이 생긴 것이라고 할 수 있다. 이와 더불어, DMA 결과에서 설명한 바와 같이 팽윤시간의 증가에 따른 경질상 형성의 방해로 인해 매트릭스가 취약해져서 결국 인장강도가 감소된 것으로 설명할 수 있다. Fig. 14의 충격시험 후 시료의 파단면 사진도 같은 경향을 보여주나 5일동안 팽윤시킨 경우 입자와 매트릭스의 계면에서 파괴가 진행되기보다는 입자 주위의 매트릭스를 통해서 균열이 진행된 것을 볼 수 있다. 즉, 충격시험의 경우에는 입자내로 침투되었던 폴리올 사슬이 다시 빠져나오지 못하고 그 대신 폴리올이나 매트릭스의 사슬이 끊어지면서 파괴가 진행

된 것이다.

폴리올 혼합액이 실제로 가교된 폴리우레탄의 입자에 침투되어 팽윤이 되는지를 살펴보기 위하여 폴리올 혼합액으로 팽윤시킨 입자를 메탄올로 세척하여 진공 건조한 후 SEM 사진을 통해 입자의 표면을 관찰하였다. Fig. 15는 0, 1, 3, 7, 15일 팽윤시킨후 메탄올로 세척 건조한 입자의 표면 사진이다. 팽윤시간이 증가할수록 입자의 표면에 공동이 많아지고 커지는 것을 볼 수 있는데, 이는 팽윤시간이 증가함에 따라 폴리올 사슬이 충전입자내로 상당량 침투하였음을 의미한다. 한편, 팽윤시간에 따른 밀도 및 경도는 Fig. 1의 (3)과 같이 상호침투(interpenetration)가 많이 일어나면 점차 증가될 것으로 기대되었으나, 기존 폴리우레탄의 경우와 큰 차이를 보이지 않고 있다 (Table 5). 그러나 팽윤시간을 1일 이상 주었을 때

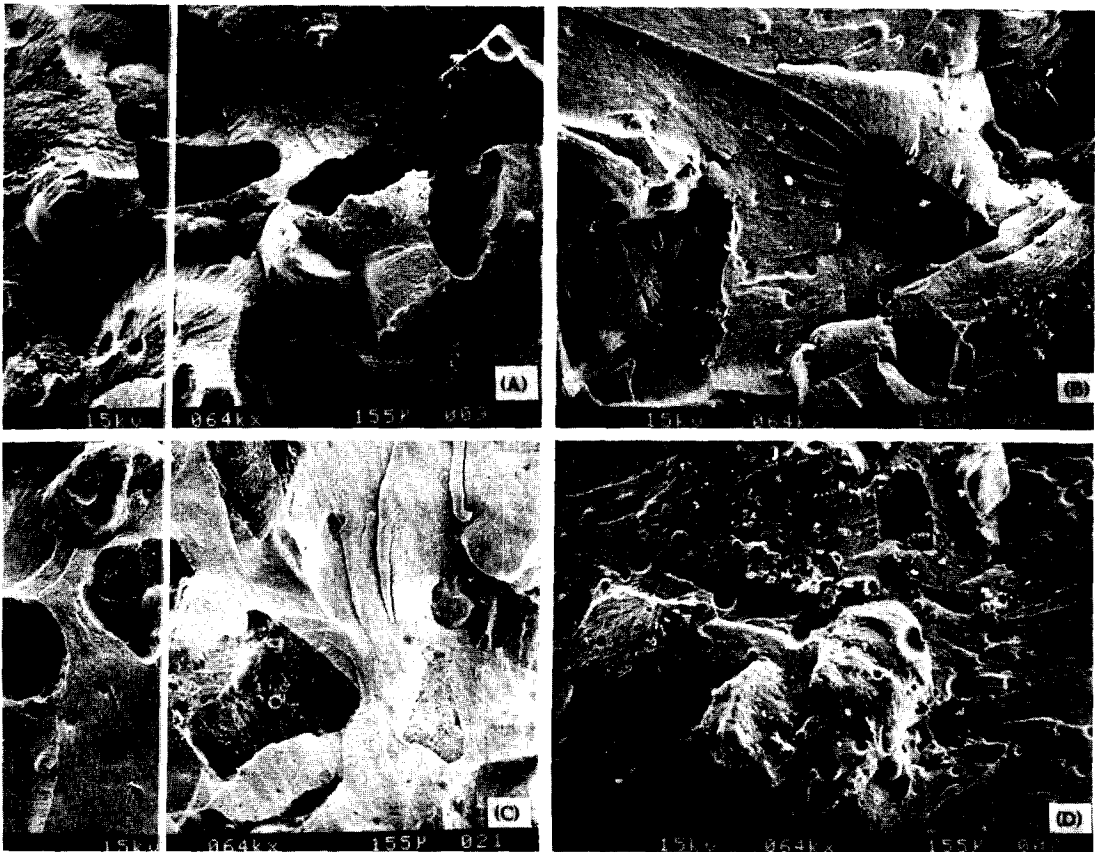


Fig. 14. Fracture surface of PU composites with different swelling time, broken under the impact stress at room temperature : (A) 0 day, (B) 3 days, (C) 7 days, (D) 15 days.

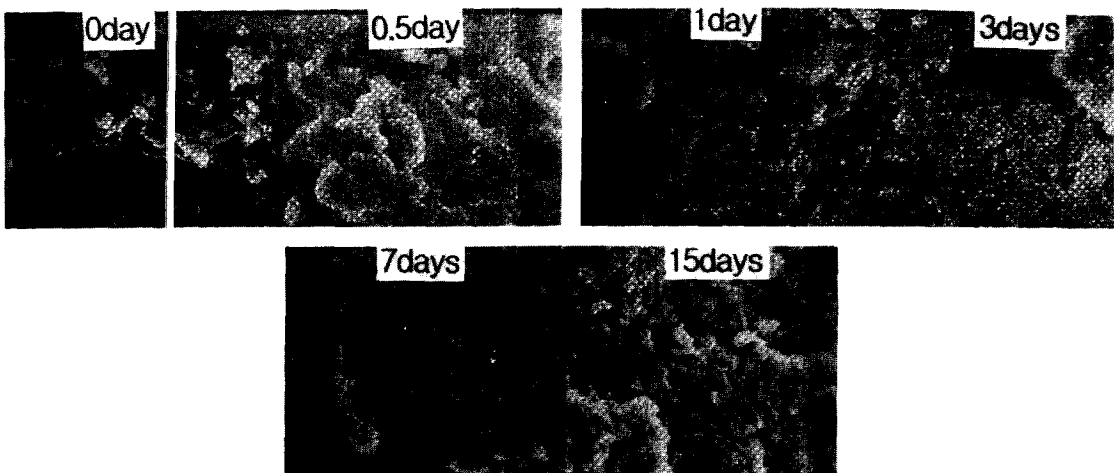


Fig. 15. Surface of PU particles with different swelling time.

는 기준 폴리우레탄 보다 복합재료의 밀도와 경도가 약간 씩 증가하는 것으로 보아 부분적인 상호침투는 이루어지고 있는 것으로 생각되어진다.

이상에서 볼때, 상했던 팽윤에 의한 얽힘현상이나 국부적인 IPN 형상 등으로 인한 계면 강화의 효과가 발생하기 보다는, 팽윤시 폴리올이 입자내로 침투되거나 입자 표면에서 젖음(wetting)이 일어나 시스템의 경질상 형성이 방해되고 매달린 사슬이나 고리와 같은 가교구조의 절합이 형성될 가능성이 높다. 그 결과, 가교밀도의 감소와 경질영역이 상대적으로 감소되는 현상이 초래되어 복합재료의 물성이 팽윤시간에 따라 전반적으로 저하된 것이다.^{24,25} Fig. 1(3)의 팽윤시간에 따른 영향에 대해서 본 시스템은 그다지 효과적이지 못하였으나, PPG/TMP 혼합액이 쉽게 침투되고 팽윤시간이 증가하더라도 경질상이나 가교구조에의 영향을 최소화할 수 있도록 충전입자 또는 매트릭스의 가교도와 조성을 조절하면 팽윤시간에 따른 효과를 보다 확실하게 관찰할 수 있을 것이다.

결 론

DMA 결과로부터 기준 폴리우레탄의 경우에 나타나는 두개의 전이점의 위치가 복합재료의 경우에도 거의 변하지 않는 것으로 보아 폴리우레탄을 재생하여 합성한 복합재료는 충전제와 매트릭스 사이에 상용성이 있음을 확인하였다. 충전입자의 함량의 증가에 따른 복합재료의 과단신율을 Nielsen의 이론치와 비교해 본 결과, 입자와 매트릭스 사이에는 상당히 좋은 접착력이 존재하였다. 그러나, 충전입자의 함량이 증가할수록 인장강도 및 충격강도가 감소하였는데, 이는 입자 함량의 증가에 따라 탄성률 값이 낮아졌으며, 경질상의 형성이 방해된 것에 기인하는 것으로 생각된다.

동일한 충전제 함량에서는 팽윤시간의 증가에 따라 충격강도는 향상되었으나 인장강도는 감소하였다. 인장시험과 충격시험에서의 이렇게 상반된 결과는 느린 인장력하에서는 기료에 침투된 폴리올 사슬이 초기에 어느 정도 힘을 받으나 시간이 지남에 따라 사슬이 다시 빠져나오므로 인장강도에 크게 영향을 주지 못하며, 반면에 보다 짧은 시간범위내의 충격시험에서는 충전입자에 침투된 폴리올 사슬이 다시 빠져나오

지 못하고 끊어지므로 충격강도의 증가에 기여하기 때문이다.

이상으로부터, 재생의 측면에서 폐폴리우레탄을 이용한 복합재료가 기준 폴리우레탄과 비슷한 기계적 물성을 나타내기 위해서는 충전제의 입자가 100 μm 이하 더 작게는 충전입자의 직경이 매트릭스의 가교점 사이 거리보다 작은 것이 바람직하며, 함량은 10% 이하로 하고 팽윤시간은 적절히 조절하여 가교밀도의 감소와 경질상의 손실을 최소화해야 할 것이다.

감사의 글: 이 연구는 1994년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비에 의해 지원되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. White, M. Franke, and P. Hindle, "Integrated Solid Waste Management: A Lifecycle Inventory", Blackie Academic & Professional, 1995.
2. 허 탁, "고분자의 전과정평가 기법", 고분자과학과 기술, **6**(1), 28 (1995).
3. R. J. Ehrig, "Plastics Recycling", Hanser Publishers, New York, 1992.
4. G. A. Campbell and W. C. Meluch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 581(1977).
5. H. Ulrich, B. Tucker, A. Odinak, and A. R. Gamache, *Elastomers & Plastics*, **11**, 208 (1979).
6. G. Tesoro, *Polymer News*, **12**, 265 (1987).
7. S. Miyama, *Conservation and Recycling*, **10**, 265 (1987).
8. B. Bartas, *Modern Plastics Encyclopedia*, 1989.
9. H. L. Nobel, *Plastic World Nov.*, **12**, 1990.
10. L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York, 1992.
11. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", 2nd Ed., Elsevier Applied Science Publishers, New York, 1991.
12. A. E. Oberth and R. S. Bruenner, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **8**, 605 (1970).
13. T. L. Smith, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser. No 193*, 419 (1982).
14. J. H. Saunders, *Rubber Chem. & Tech.*, **33**, 1259 (1960).
15. P. J. Flory and J. Rehner, Jr., *J. Chem. Phys.*, **11**, 521

- (1943).
16. J. J. Hermans, *J. Polym. Sci.*, **59**, 191 (1962).
17. D. C. Allport and Janes, "Block Copolymers", Elsevier Applied Science Publishers, New York, 1973.
18. L. E. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 97 (1966).
19. T. L. Smith, *Trans. Soc. Rheol.*, **3**, 113 (1959).
20. M. Narkis and Nicokis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 469 (1971).
21. R. J. Young and P. A. Lovell, "Introduction to Polymers", 2nd Ed., Chapman & Hall, 1991.
22. H. H. Kausch, "Polymer Fracture", 2nd, Springer-Verlag, 1987.
23. S. L. Cooper and A. V. Tobolsky, *J. Appl. Sci.*, **10**, 1837 (1966).
24. G. W. Miller, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 39 (1971).
25. A. J. Kinloch and R. J. Young, "Fracture Behavior of Polymer", Elsevier Applied Science Publishers, London, 1985.