

폐 FRP/Urethane Foam 충전 혼성복합재의 제조 및 기계적 물성에 관한 연구

황택성[†] · 신정섭 · 박진원

충남대학교 공과대학 화학공학과

(1999년 10월 23일 접수)

A Study on the Preparation and Mechanical Properties of Hybrid Composites Reinforced Waste FRP and Urethane Foam

Tack-Sung Hwang[†], Kyoung-Seub Shin, and Jin-Won Park

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

[†]e-mail: tshwang@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received October 23, 1999)

요약: 육조 생산시 발생하는 폐 FRP와 냉장고 등 가전제품과 폐단열재로부터 발생하는 폐우레탄폼을 흡음 및 경량판재로 재활용하기 위하여 불포화 폴리에스테르 매트릭스 수지에 보강하여 복합재를 제조하였다. 또한 충전제의 함량의 변화가 복합재의 기계적 물성에 미치는 영향과 기지와 보강재간의 계면현상을 관찰하였다. 충전제의 함량이 70 wt%인 복합재의 인장강도는 82.34 MPa로 가장 우수하였으며, 인장탄성율은 보강재의 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 또한 굴곡강도와 굴곡탄성율은 폐FRP의 함량이 70 wt%충진된 복합재가 가장 우수하였으며, 그 값은 각각 72.5, 958.4 MPa이었다. SEM 관찰 결과 70 wt%충진된 충전제 매트릭스 수지의 계면에서 pull out 현상이 확인되지 않았으며 균열도 발생하지 않았고, 매트릭스 수지내에 충전된 폐 FRP/우레탄폼 충전제가 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT: The waste FRP occurred in the fabrication of SMC (sheet molding compound) bathtubs and the waste polyurethane foam occurred in electronic manufacture and waste insulator were applied as a soundproof and light weight pannel in the waste FRP unsaturated polyester matrix resin composites to recycle. The effect of filler contents on the mechanical properties and interfacial phenomena of the filler and matrix on the composites was evaluated. The tensile strength of composites reached its maximum value of 82.34 MPa when the filler content was 70 wt%, and the more content of reinforcement is increased, the more tensile modulus was decreased. The flexural strength and modulus of composites, reinforced 70 wt% with filler content, were dominant compared to the other samples to 72.5 MPa, 958.4 MPa respectively. When composite of reinforced 70 wt% with filler content, it was confirmed that pull out phenomena and cracks did not occur in the interface of reinforcement and matrix resin through the SEM observation. Also, waste FRP and urethane foam were dispersed well into matrix resin as filler.

Keywords: recycling, waste FRP, polyurethane foam, hybride composites.

서 론

최근 산업의 발달과 더불어 각종 폐기물의 발생량이 급증하고 있어 환경에 심각한 영향을 주고 있다. 그 중 고분자 재료는 그 고유한 특성의 우수성을 인정받아 이제는 각종 공업 용품에서부터 생활용품에 이르기까지 우리생활의 필수불가결한 부분이 되었으나, 필연적으로 고분자 폐기물의 발생량 또한 급격히 증가하여 그에 따르는 환경오염이 심각한 사회문제로 대두되게 되었다. 최근 이들의 환경오염 문제에 대한 해결방법으로 분해성 고분자의 개발과 함께 재활용에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으나, 현재까지는 대부분의 고분자 폐기물이 주로 소각이나 매립의 방법으로 처리되고 있다. 그러나, 이들 방법은 오랫동안 분해되지 않아 토양을 오염시킬 뿐만 아니라 소각에 의한 2차 환경오염이 문제점으로 지적되고 있다.

따라서 우선적으로 원재료 물질로 재생하여 매립 및 소각되는 폐플라스틱의 양을 최소화하는 것이 좋은 해결 방향이라 하겠다. 현재 국내에서 생산되고 있는 각종 플라스틱의 연간 생산량은 약 650만톤으로 세계 4위에 해당되며 이들은 각종 가정용품, 건축자재, 포장재, 전기 전자제품, 포장재, 자동차 부품은 물론 고강도의 기계부품에 이르기까지 다양하게 사용되고 있다.^{1,2}

이중에서 FRP와 같은 복합재료는 기존 금속재료보다 취급이 용이하고, 가격이 저렴하며, 비탄성률, 비강도 등의 기계적 성질이 우수할 뿐만 아니라 치수안정성, 전기 전도성, 전자 차폐성, 내부식성, 내약품성 등 여러가지 장점을 지니고 있어 스포츠 레저용품, 우주 항공장비의 구조재, 자동차부품 및 정화조, 욕조 등과 같은 구조재로 응용할 수 있어 그 사용량이 급격히 증가하고 있는 실정이다.³ 또한 매트릭스로 사용하는 불포화 폴리에스테르는 수지의 종류가 다양하고 경화조건이 용이하여 건축판넬, 수영풀장, 바닥재, 조립식 건축재, 폴리머 콘크리트, 인조대리석 등 다양한 용도에 이용되고 있어 그 수요가 급격히 증가하고 있으며, 이러한 수요의 증가와 더불어 폐기물의 발생량도 급증하고 있는 실정이다. 이러한 폐기물의 대부분은 유리섬유를 보강재로 한 FRP 복합재로 경화반응에 의한 가교가 이루어져 불용불용의 삼차원 구조를 지니고 있어 열가소성 수지와 같이 용용

되지 않아 이들의 처리는 단지 열처리 소각이 고작이었다.^{4,5}

또한 폴리우레탄 폼은 냉장고 등 가전품의 단열재로 널리 사용되고 있으나, 사용후 폐기물의 처리가 문제로 대두되고 있는 실정이다. 현재까지의 처리방법을 살펴보면 가수분해, 글리콜리시스, 열분해 등과 같은 화학적인 방법과 충전제의 형태로 재생하는 물리적인 방법으로 크게 나눌 수 있는데, 이상과 같은 화학적인 재생방법은 부수적인 분리, 정제 등과 같은 장치 및 설비비용이 많이 들어 앞으로 이들에 대한 문제가 해결되어야 할 것이다. 한편, 물리적인 재생방법의 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.⁶⁻⁸

그러나, 아직 그 응용이 매우 미흡하여 몇몇 특수한 경우에만 제한적으로 이용되고 있어 이 부분에 대한 체계적인 연구가 절실히 요구되고 있는 실정이다.⁹

따라서 본 연구에서는 폐FRP와 폐우레탄폼의 적절한 혼합에 의하여 각각의 단점을 개선한 경량패널 및 방음재 등과 같은 용도로 사용할 수 있는 복합재를 제조하기 위하여 기계적 강도와 기능성 향상을 위하여 폐FRP와 폐우레탄폼을 일정비로 혼합하여 보강한 복합재를 제조하고 이들의 계면현상과 구조확인 및 물성을 측정하여 복합재 제조의 최적 조건을 규명하고자 한다.

실 험

실험재료. 매트릭스 수지로 사용한 불포화 폴리에스테르 수지는 (주)에경화학에서 생산되는 Table 1과 같은 물성을 지닌 이소프탈릭형 수지를 사용하였다. Table 2와 같은 조성을 갖는 폐FRP 분말은 (주)신화공업에서 공급받았으며, 폐우레탄폼은 (주)화인텍으로부터 구입하여 사용하였고, tertiary butyl peroxy benzoate(TBPB), cobalt naphthanate 및 기타 첨가제는 덕산화학의 특급시약을 사용하였다.

실험방법.

시료의 혼합: 폐FRP 및 우레탄폼을 충전한 복합재

Table 1. Physical Properties of Isophthalic Type Unsaturated Polyester

viscosity (cps at 25 °C)	solid parts (wt%)	gel time (min)	max. extho. temp.(°C)
4.7	54	10	160

Table 2. Basic Properties of Waste FRP Powder

matrix (THPA)	filler (CaCO ₃)	glass fiber	additive	total
30.8%	36.7%	28.0%	4.5%	100%

Table 3. Preparation Conditions of Composites with waste FRP and Urethane Foam

Exp no.	materials(wt%)			curing agent (TBPB)	accelerator (wt%)	temp. (°C)	pressure (Kg/cm ²)	time (min)
	polyester	FRP	urethane foam					
1	20	70	10	1	1			
2	25	65	10	1	1			
3	30	60	10	1	1	180	26	20
4	35	55	10	1	1			
5	40	50	10	1	1			

를 제조하기 위하여 폐FRP와 우레탄폼을 일정비율로 혼합하고 이들을 기준으로 Table 3과 같이 매트릭스를 기준으로 첨가량을 달리하여 배합하고 tertiary butyl peroxy benzoate(TBPB)와 cobalt naphthenate를 각각 1 wt%로 첨가한 후 교반기를 사용하여 300 rpm으로 교반하여 혼합하였다.

복합재의 제조 및 시편 제조¹⁰: 자체 제작한 금형(160×40×40 mm)에 충전제의 양을 변화시켜 혼합한 시료를 일정량 넣고 사전 분석한 성형조건을 토대로 Table 3와 같은 조건으로 혼합한 시료를 금형에 넣고 Figure 1과 같은 hot-press를 사용하여 복합재를 제조하였다.

이때 성형온도는 180 °C, 압력은 26 Kg/cm², 가열시간은 20분으로 하여 성형한 후 압력을 유지한 채 1시간 동안 냉각시킨다. 한편 복합재의 기계적물성을 측정하기 위하여 제조한 복합재를 ASTM 790 시험규격에 맞게 절단하여 인장강도, 굴곡강도 등 물성측정의 시편을 제조하였다.

적외선 분광분석: 충전제인 폐FRP와 우레탄의 배

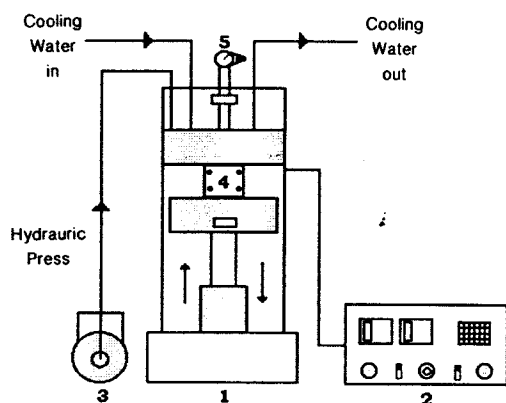


Figure 1. Schematic diagram of automatic hot-press for composites. 1. Hot-press 2. Controller 3. Air Compressor 4. Mold 5. Air Regulator.

합배의 변화에 따른 구조변화를 확인하기 위하여 Midac FT-IR spectrometer를 이용하여 resolution을 2 cm⁻¹, scan 수를 4로하여 파수 400~4000 cm⁻¹ 영역에서 스펙트럼을 측정하였다.

기계적 물성시험: 제조한 복합재의 인장강도 측정을 위하여 ASTM D638방법에 따라 시편을 제조한 후 Instron Co.의 Universal Test Machine(UTM)을 이용하여 cross head speed는 20 mm/min으로 하여 측정하였다.¹¹ 또한 복합재의 굴곡강도와 굴곡탄성률을 ASTM D790에 따라 시편을 제조하고 three point bending test 법에 의해 측정 하였으며 이때 support span과 시편의 두께비(L/D)를 16이 되도록 고정하고 cross head speed를 2 mm/min으로 하였다.¹²

주사현미경(SEM) 관찰¹³: 제조한 복합재내의 매트릭스와 충전제간의 계면현상과 morphology를 관찰하기 위하여 복합재의 파단면을 ion sputter로 gold coating한 후 ABT -130 SEM을 이용하여 시료를 2000배의 배율로 SEM관찰을 하였다.

결과 및 고찰

적외선 분광분석.¹⁴ Figure 2는 폐FRP와 폐폴리우레탄폼을 보강재의 함량 변화에 따라 복합재를 제조하고 성형한 후 함량변화에 따른 이들의 구조변화를 확인하기 위하여 측정한 FT-IR spectrum이다.

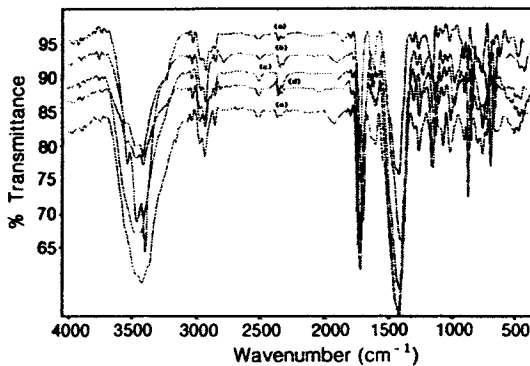


Figure 2. FT-IR spectra of composites with waste FRP and polyurethane. (a) 60 wt% waste FRP/PU ratio, (b) 65 wt% waste FRP/PU ratio, (c) 70 wt% waste FRP/PU ratio, (d) 75 wt% waste FRP/PU ratio, and (e) 80 wt% waste FRP/PU ratio.

Figure 2에서 보는 바와 같이 복합재 내에 충전된 폐우레탄폼과 매트릭스사이의 수소결합된 -NH기에 의한 신축진동과 -NCO의 피크가 각각 3300과 2273 cm^{-1} 에서 나타나며 폐FRP의 -OH 특성피크가 3450 cm^{-1} 에서 우레탄폼의 -NH 피크와 중복되어 나타나고 있고, 매트릭스내의 -COO기의 특성피크가 1729, 1428 및 1254 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 보아 복합재의 구조를 확인할 수 있었다. 한편 이들 결과로부터 복합재내에 폐FRP와 우레탄폼 충전제의 함량이 증가할수록 이들 특징기에 의한 수소결합 피크인 3300 cm^{-1} 의 intensity가 증가함을 확인할 수 있었다.

인장강도.¹⁴ 폐FRP/우레탄폼의 함량을 변화시켜 제조한 복합재의 인장강도를 측정한 결과가 Figure 3에 나타나 있다. Figure 3에서 보는 바와 같이 인장강도는 충전제의 함량이 증가할수록 70 wt% 까지 증가하였으며 그 이상에서 인장강도는 급격히 감소하였다. 이렇게 충전제의 함량이 70 wt%에서 최대를 나타내는 것은 충전된 폐FRP와 우레탄폼 분말이 매트릭스내에 고루 분산되어 계면결합력이 증가하였기 때문으로 사료되었으며 그 이상의 함량에서 충전제의 함량에 비해 매트릭스의 양이 적어 매트릭스내에 분산효과가 떨어져 충전제가 매트릭스에 충분히 함침되지 않아 계면결합력이 낮아지기 때문으로 사료되었다.

Figure 4에 폐FRP/우레탄폼 충전복합재의 보강

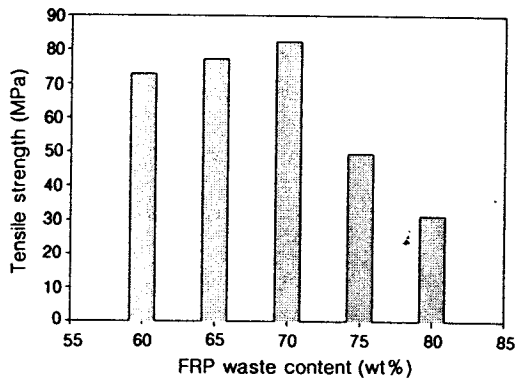


Figure 3. Tensile strength of composites according to waste FRP/PU contents.

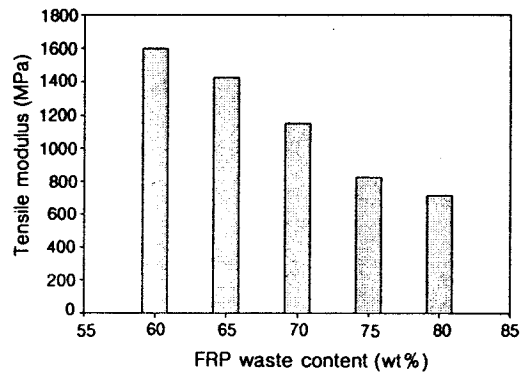


Figure 4. Tensile modulus of composites according to waste FRP/PU contents.

재의 함량에 따른 인장탄성률 시험 결과를 나타내었다.

Figure 4에서 보는 바와 같이 복합재내에 충전제의 함량이 증가할수록 인장탄성률은 감소하였다. 이렇게 충전제의 양이 증가할수록 인장탄성률이 낮아지는 이유는 복합재 제조시 충전제인 폐FRP와 우레탄폼이 완전한 화학결합이 이루어지지 않고 분리되어 복합재내에서 충전제와 불포화폴리에스테르간의 계면결합력을 감소시키기 때문으로 사료되었으며 또한 FRP함량이 70 wt%이하에서 인장탄성률이 높게 나타나는 이유는 수지와 보강재간의 결합시 폐FRP내의 유리섬유가 보강효과를 나타내어 인장탄성률이 높게 나타나는 것으로 사료되었다.

신장률. Figure 5는 폐FRP/PU폼 충전내의 함량을 변화시켜 제조한 복합재의 신장률을 측정한 결과

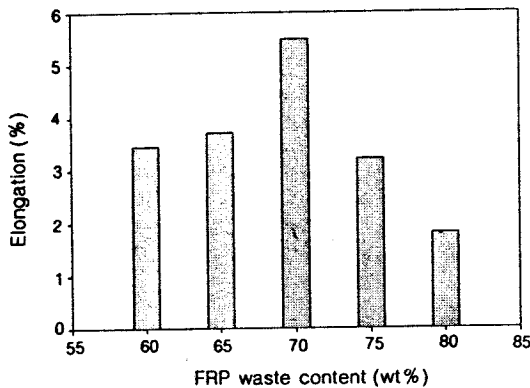


Figure 5. Elongation of composites according to waste FRP/PU contents.

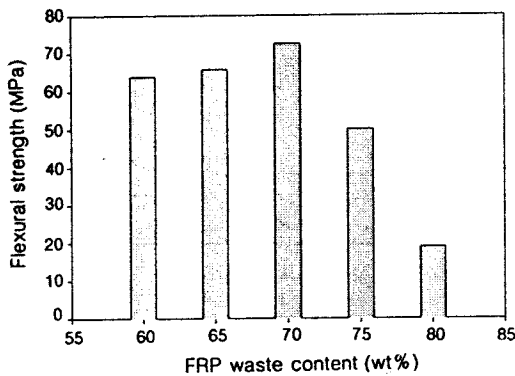


Figure 6. Flexural strength of composites according to waste FRP/PU contents.

이다.

Figure 5에서 보는 바와 같이 복합재의 신장률은 복합재내의 폐FRP/PU품의 함량이 70 wt%에서 5.49%의 최대치를 나타냈는데 이는 폐FRP/PU품 충전제가 매트릭스 수지의 양이 보강재를 충분히 침적시키고 물리적으로 지탱시킬 수 있고, 매트릭스인 불포화 폴리에스테르에 충분히 분산되어 계면결합력이 증가하기 때문으로 사료되며 그 이상의 충전제를 보강한 복합재의 신장률이 감소하는 이유는 보강재의 함량이 증가함에 따라 매트릭스 수지에 잘 분산되지 않아 계면결합력이 낮아지기 때문으로 사료되었다.

굴곡강도. Figure 6, 7은 폐FRP/PU품의 충전량의 변화에 따라 제조한 복합재의 굴곡강도와 굴곡탄성율을 측정된 결과이다.

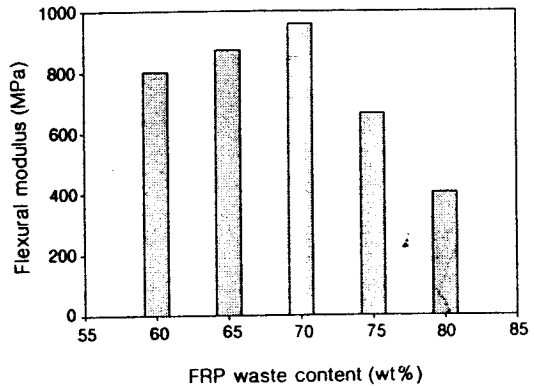


Figure 7. Flexural modulus of composites according to waste FRP/PU contents.

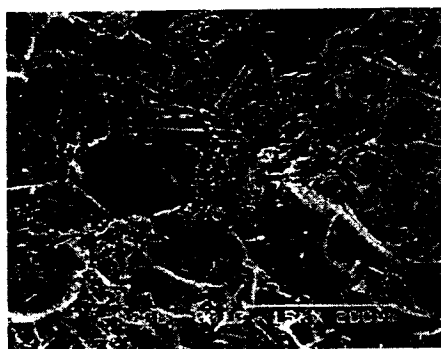
Figure 6, 7에서 보는 바와 같이 폐FRP/PU품이 충전된 복합재의 굴곡강도와 굴곡탄성율은 충전제의 함량이 증가함에 따라 모두 증가하였으며 충전제의 함량이 70 wt%에서 최대인 72.5, 958.4 MPa를 나타내었고, 그 이상의 함량에서는 감소하였는데 이들 결과는 앞에서 설명한 인장강도와 같은 원인으로 사료되었다.

주사전자현미경 관찰. Figure 8은 제조한 복합재내의 폐FRP와 페우레탄폼의 분포 및 형태를 알아보기 위하여 측정된 SEM사진이다.

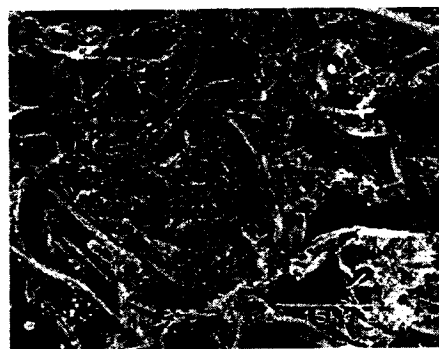
Figure 8에서 보는 바와 같이 충전제의 함량이 70 wt%이하에서는 충전제와 매트릭스의 계면에 균열과 PU충전제의 기공이 관찰되며 70 wt% 충전된 복합재의 경우 이러한 균열과 기공이 보다 compact하게 되어 있는 것을 알 수 있었다. 또한 70 wt%이상 충전된 복합재의 경우 매트릭스내에 충전제의 분산이 균일하지 않아 폐FRP에 의한 유리섬유의 pull out현상이 관찰되며, 폴리우레탄폼의 기공이 크게 나타나는 것으로 보아 충전제와 수지간의 충분한 결합이 이루어지지 않았음을 확인할 수 있었고, 이들 결과는 앞에서 측정된 인장강도, 굴곡강도와 같은 기계적 물성치와도 잘 일치함을 다시 한번 확인할 수 있었다.

결 론

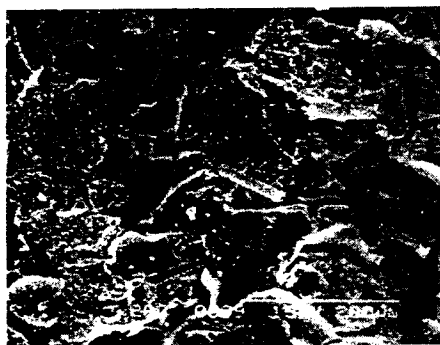
SMC 육조 생산시 발생하는 폐FRP 분말과 폐단



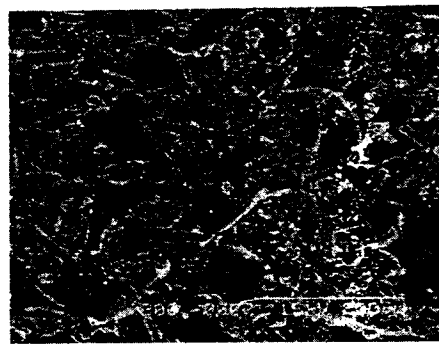
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 8. SEM photographs of composites according to waste FRP/PU contents. (a) 60 wt% waste FRP/PU ratio, (b) 65 wt% waste FRP/PU ratio, (c) 70 wt% waste FRP/PU ratio, (d) 75 wt% waste FRP/PU ratio, and (e) 80 wt% waste FRP/PU ratio.

우레탄 충전복합재의 구조를 확인할 수 있었다.

2. 충전제의 함량이 70 wt%에서 인장강도가 82.34 MPa의 최고값을 나타냈으며 그 이 상의 충전에서는 감소하는 경향을 보여 최적의 보강률은 70 wt%로 나타났다. 충전제의 함량이 증가함에 인장탄성률은 함량이 60 wt%일 때 1.6 GPa이었으나, 충전제의 함량이 증가함에 따라 인장탄성률은 감소하는 경향을 나타내었다. 굴곡강도와 굴곡탄성률에서도 충전률이 70 wt%에서 각각 72.5, 958.4 MPa로 최고 값을 나타내었다.

3. SEM 관찰결과 충전제가 70 wt%인 복합재는 pull out현상이 없었고, 그 이상에서는 pull out현상과 많은 기공이 형성되어 있음을 관찰하였다.

열재인 폐우레탄폼을 재활용하기 위하여 불포화 폴리 에스테르를 매트릭스 수지로 사용하여 복합재를 제조 하고 이들의 특성을 측정할 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. FT-IR spectrum 결과 3450 cm^{-1} 부근에서 -OH기와 2250 cm^{-1} 의 -NH기 및 1720 cm^{-1} 부근의 C=O기에 의한 피크가 나타나는 것으로부터 FRP/

감사의 글: 본 연구는 공주대학교 자원재활용 신소재연구센터의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. N. Thayer, *C & E News*, Jan. 30, 7 (1989).
2. W. Mutch, *Plastics World*, **45**, 31 (1987).
3. K. Nomaguchi, *Thermoset Resin*, **16**, 27 (1995).
4. R. Iijima, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **57**, 33 (1992).
5. R. D. Leavesugh, *Modern Plastics*, July 26, 40 (1991).
6. S. Miyama, *Conservation and Recycling*, **10**, 265 (1987).
7. B. Bartas, *Modern Plastics Encyclopedia* (1989).
8. H. L. Nobel, *Plastic World Nov.*, 12 (1990).
9. D. H. Kim, J. W. Kim, and Tak Hur, *Polymer(Korea)*, **20**, 364 (1996).
10. T. S. Hwang, K. S. Shin, J. T. Lee, and T. H. Yoon, *Polymer(Korea)*, **23**, 450 (1999).
11. ASTM D 638M-93.
12. ASTM D 790M-93.
13. T. S. Hwang, D. M. Choi, and J. R. Choi, *Korea J. Mat. Res.*, **8**, 13 (1998).
14. C. R. Choe and J. S. Jang, *Polymer(Korea)*, **18**, 86 (1994).