

## 폐 FRP/석분슬러지 충전 복합재의 제조 및 기계적 물성에 관한 연구

황태성<sup>†</sup> · 박진원 · 이철호<sup>\*</sup>

충남대학교 공과대학 화학공학과, \*공주대학교 공과대학 화학공학과

(2000년 4월 18일 접수)

### A Study on the Preparation and Mechanical Properties of Composites Reinforced FRP Waste and Rock-Crush Sludge

Taek-Sung Hwang<sup>†</sup>, Jin-Won Park, and Choul-Ho Lee<sup>\*</sup>

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

<sup>\*</sup>Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Kongju National University, Kongju, Chungnam 314-701, Korea

<sup>†</sup>e-mail : tshwang@cwic.chungnam.ac.kr

(Received April 18, 2000)

요약: SMC 욕조 생산 시 발생하는 폐 FRP와 석재 가공공정에서 발생하는 석분슬러지를 재활용하기 위하여 불포화에스테르 매트릭스 수지에 분말 충전하여 복합재를 제조하였다. 또한 충전제와 매트릭스 간의 계면결합력을 향상시키기 위해 석분을 실란 커플링제  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane ( $\gamma$ -MPS)로 전처리하여 복합재를 제조하고 기계적 물성 및 계면현상을 관찰하였다. 복합재의 굴곡탄성율은 석분함량이 10 wt%, 실란커플링제의 농도가 3 wt%일 때 가장 우수하였으며 석분 충전량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 또한 복합재의 초기 열분해온도는 352~359 °C이었으며 이 온도에서 중량감소율은 약 3%로 충전제의 양에 관계없이 거의 일정한 경향을 보였다.  $\gamma$ -MPS 처리에 따른 복합재의 물성변화를 관찰한 결과 충전제와 매트릭스 수지간 계면결합력이 증진되어 물리·화학적으로 안정한 결합을 이루고 있고 pull out현상이 발생하지 않음을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT: In order to recycle the FRP waste from SMC bathtubs and rock-crush sludge obtained as a byproduct of stones, the composite consisting of the FRP and rock-crush sludge and the unsaturated polyester matrix resin were prepared. To enhance the interfacial bonding force between the reinforcements and the matrix resin, the rock-crush sludge was treated with silane coupling agent,  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane ( $\gamma$ -MPS) and their mechanical properties and interface phenomena were examined. The flexural modulus of the composite containing 10 wt% rock-crush powder treated with 3 wt% silane coupling agent showed the maximum value. And also the initial thermal degradation temperature of composites were in the range of 352~359 °C. From these results, we observed that the weight loss of composites was almost constant regardless of the concentration of silane coupling agent. It is confirmed that the interface of the composites containing filler treated with  $\gamma$ -MPS was improved in that there were no pull-out phenomena between the reinforcement and matrix resin.

**Keywords:** composite, FRP waste recycling, rock-crush sludge, interface, silane coupling agent.

## 서 론

최근 플라스틱 사용량이 증가함에 따라 사용 후 버려지는 플라스틱 폐기물로 인한 환경문제가 심각한 실정이다. 특히 FRP는 연간 약 200만톤이 생산되며 물성이 우수하여 스포츠·레저용품, 선박, 자동차부품 및 항공산업에 이르기까지 다양한 분야에 사용되고 있으나 유리섬유와 같은 보강재를 사용하여 사용 후 파괴가 어렵고 분해되지 않아 이들의 처리는 단순히 소각 또는 매립에 의존하고 있다.<sup>1,2</sup> 소각에 의한 방법은 FRP의 보강재로 사용한 유리섬유의 잔존과 연소에 의한 2차 환경오염이 문제점으로 지적되고 매립 방법은 매립지의 확보가 어렵고 토양오염 등이 문제점으로 대두되고 있다.<sup>3-5</sup> 따라서 날로 증가하는 FRP 폐기물을 2차 환경오염 없이 처리하기 위한 연구가 미국, 일본 등 선진국을 중심으로 진행되고 있다. 지금까지의 연구결과를 살펴보면 미국의 Petterson 등은<sup>6</sup> FRP 육조 폐기물을 재활용하기 위하여 불량품을 회수하여 파쇄하고 이들을 복합재의 충전제로 재활용하였다고 보고한 바 있으며 Anon 등은<sup>7,8</sup> 미분쇄한 폐 FRP 분말의 입자크기에 따라 충전하여 제조한 복합재의 물성에 대하여 연구한 바 있다. 또한 독일에서도 이와 비슷한 연구를 진행하였다는 보고가<sup>9</sup> 있으나 아직 이 분야에 대한 학술적인 연구는 미흡한 실정이며 국내 역시 이 분야에 대한 연구가 몇몇 대학을 제외하고는 전무한 실정이다. 이 분야에 대한 연구가 미흡한 이유는 파쇄가 어렵고 파쇄한 재료를 보강 또는 충전제로 한 복합재료 제조 시 기존의 유리섬유와 매트릭스 간의 계면결합력이 낮아 굴곡강도, 충격강도와 같은 기계적 물성이 우수한 복합재 제조가 어렵기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 FRP 육조 생산 시 발생하는 폐기물을 분쇄하여 석분과 일정비율로 혼합하여 충전한 계면강화 복합재료를 제조하였다. 또한 충전제인 석분과 폐 FRP 중의 유리섬유와 매트릭스 간의 계면결합력을 증진하기 위하여 실란 커플링제로 이들을 처리하였으며 제조한 복합재의 커플링제 처리량에 따른 굴곡강도, 충격강도 등 물성변화를 측정하였고 이를 토대로 최적 배합조건을 규명하였다. 한편 복합재의 계면에서의 화학반응 메커니즘을 규명하였으며 기계적 물성을 향상시키기 위해 석분의 치환량

에 따른 복합재의 기계적 물성을 측정하여 복합재 제조의 최적조건을 규명하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 매트릭스 수지인 unsaturated polyester (UPE) 수지는 애경화학(주) 제품을 사용하였으며 그들의 물성은 Table 1과 같다. 또한 폐 FRP분말은 신화공업(주)에서 입수하였으며 그 조성 및 평균입도는 Table 2와 같다. 석분은 세성석재의 석분슬러지를 110 ℃에서 24시간 건조한 후 체 분리한 평균입도 30  $\mu\text{m}$ 의 재료를 사용하였다. 실란 커플링제인  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane [ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\gamma$ -MPS]은 Petrach사의 특급시약을 사용하였으며 *t*-butyl peroxy benzoate (TBPB), cobalt naphthanate, MEKPO 등은 석산화학의 특급시약을 사용하였다.

**표면처리<sup>10</sup>.** 본 실험에 충전제로 사용한 석분 및 폐 FRP 분말을  $\gamma$ -MPS로 표면처리하였다. 이 때  $\gamma$ -MPS의 농도를 1~4 wt%까지 공용매를 이용하여 실온에서 1시간 동안 가수분해 반응시키고 여과하여 40 ℃ 진공오븐에서 24시간 건조하였다.

**시료 혼합물의 제조.** 실란 커플링제로 표면처리한 폐 FRP 및 석분과 TBPB, cobalt naphthanate 일 정량을 UPE 수지에 Table 3과 같은 조건으로 배합하고 첨가제 및 충전제의 균일한 분산을 위하여 교반기를 이용하여 교반속도를 300 rpm으로 유지하여 30분 동안 교반하여 혼합물을 제조하였다.

가압성형에 의한 복합재의 제조. Hot-press를 사

**Table 1. Physical Properties of Isophthalic Unsaturated Polyester**

| viscosity<br>(cps at 25 ℃) | solid parts<br>(wt%) | gel time<br>(min) | max. exo. temp.<br>(℃) |
|----------------------------|----------------------|-------------------|------------------------|
| 4.7                        | 54                   | 10                | 160                    |

**Table 2. Properties of FRP Waste**

| matrix | CaCO <sub>3</sub> | glass fiber | additive | ave. particle size |
|--------|-------------------|-------------|----------|--------------------|
| 30.8%  | 36.7%             | 28.0%       | 4.5%     | 30 $\mu\text{m}$   |

Table 3. Preparing Conditions of Composites with FRP Waste and Rock-Crush

| exp. No. | materials (wt%)             |  | FRP | stone powder | curing agent (TBPB) | accelerator (wt%) | temp.(℃) | press. (kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> ) | time (min) |
|----------|-----------------------------|--|-----|--------------|---------------------|-------------------|----------|--------------------------------------------|------------|
|          | unsaturated polyester (wt%) |  |     |              |                     |                   |          |                                            |            |
| 1        | 20                          |  | 72  | 8            | 1                   | 1                 |          |                                            |            |
| 2        |                             |  | 64  | 16           | 1                   | 1                 |          |                                            |            |
| 3        |                             |  | 56  | 24           | 1                   | 1                 |          |                                            |            |
| 4        | 30                          |  | 63  | 7            | 1                   | 1                 |          |                                            |            |
| 5        |                             |  | 56  | 14           | 1                   | 1                 | 160      | 26                                         | 20         |
| 6        |                             |  | 49  | 21           | 1                   | 1                 |          |                                            |            |
| 7        | 40                          |  | 54  | 6            | 1                   | 1                 |          |                                            |            |
| 8        |                             |  | 48  | 12           | 1                   | 1                 |          |                                            |            |
| 9        |                             |  | 42  | 18           | 1                   | 1                 |          |                                            |            |

용하여 자체 제작한 금형 (150×150×40 mm)에 충전재의 양을 변화시켜 제조한 혼합물을 일정량 넣고 사전 분석한 성형조건을<sup>11</sup> 토대로 경화하여 복합재를 제조하였다. 이때 성형온도는 160 ℃, 압력은 26 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>로 하여 20분 동안 가압한 후 동일온도에서 40 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup> 압력으로 1시간 경화시켜 복합재를 제조하였다.

적외선 분광분석. 충전제인 폐 FRP와 석분의 실란 커플링제에 의한 표면처리 정도와 수지와 충전제 사이의 계면결합시 화학구조의 변화를 확인하기 위하여 Midac FT-IR 분광기를 이용하여 KBr펠렛법으로 resolution을 2 cm<sup>-1</sup>, 32 스캔하여 400~4000 cm<sup>-1</sup> 파장 영역에서 분석을 행하였다.

기계적 물성시험. 실란 커플링제의 표면처리량 및 충전제와 수지의 배합비를 달리하여 제조한 복합재의 굴곡탄성률 및 충격강도를 측정하기 위해 ASTM D790에 따라 시편을 제조하고 three point flexural test 법에 의해 측정하였으며 이때 support span과 시편의 두께비 (L/D)를 16이 되도록 고정하고 cross head speed를 2 mm/min으로 하였다.<sup>12</sup> 또한 제조한 복합재의 인장강도 측정을 위하여 ASTM D638 방법에 따라 시편을 제조한 후 Instron 4201 universal test machine (UTM)을 이용하여 cross head speed는 20 mm/min으로 하여 측정하였다.<sup>13</sup>

주사현미경 (SEM) 관찰. 복합재의 매트릭스와 충전제 간의 계면현상과 morphology를 관찰하기 위하여 복합재의 파단면을 ion sputter로 gold coating 한 후 ABT-130 SEM을 이용하여 시료를 2000배의 배율로 SEM관찰을 하였다.

## 결과 및 고찰

적외선 분광분석.<sup>15</sup> Figure 1은 충전제인 폐 FRP의 표면을 실란 커플링제로 표면 처리한 후 이들의 구조변화를 확인하기 위하여 측정한 FT-IR 스펙트럼이다. Figure 1의 표면처리 전 폐 FRP의 스펙트럼인 (a)에서 보는 바와 같이 보강된 유리섬유의 -OH기에 의한 피크가 3450 cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 UPE 수지의 -COO기의 피크가 1729, 1428 및 1254 cm<sup>-1</sup>에서 각각 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

한편 폐 FRP를 실란 커플링제로 표면처리한 후 분석한 FT-IR 스펙트럼 (b)에서 보는 바와 같이 (a)에서 나타나지 않았던 커플링제의 CH 신축진동

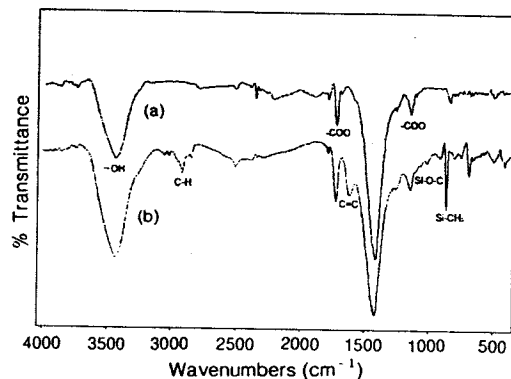
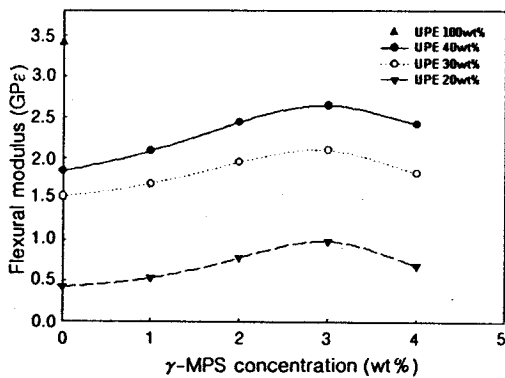


Figure 1. FT-IR spectra of FRP waste treated with and without  $\gamma$ -MPS coupling agent treatment. (a) pure FRP waste and (b) FRP waste treated with 1 wt%  $\gamma$ -MPS.

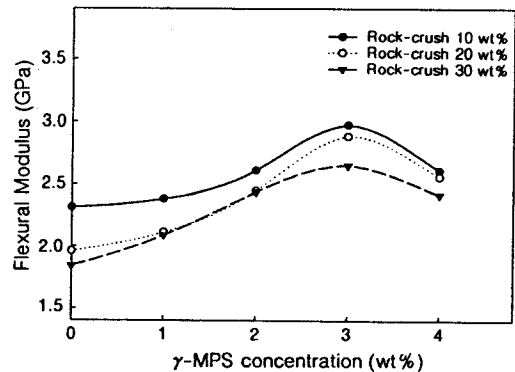


**Figure 2.** Flexural modulus of the composite with FRP waste and rock-crush treated with  $\gamma$ -MPS as a function of binder content (waste FRP:70, rock-crush:30).

피크가  $2900\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고 특성피크인  $\text{C}=\text{O}$  기의 피크가  $1720\text{ cm}^{-1}$  부근에서 그리고  $1640\text{ cm}^{-1}$ 에서  $\text{C}=\text{C}$  이중결합 신축진동 및  $872\text{ cm}^{-1}$ 에서 굽힘진동 피크가 나타나고 커플링제의  $\text{Si}-\text{C}$  및  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 에 의한 피크가  $1085\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것으로 보아 표면처리 되었음을 확인할 수 있었다.

**굴곡탄성률.** 복합재의 물성은 충전제와 수지간의 계면결합력에 따라 기계적 물성이 크게 좌우된다. 따라서 본 연구에서는 실란 커플링제로 표면처리한 폐 FRP 및 강도증가를 위해 첨가한 석분의 양을 변화시켜 복합재를 제조하고 이들의 계면 결합력을 알아보기 위하여 표면처리한 폐 FRP와 석분의 비를 2.33으로 고정하고 UPE에 대한 혼합 충전제의 양을 60~80 wt% 까지 변화시켜 제조한 복합재의 굴곡탄성율을 측정하였는데 그 결과가 Figure 2에 나타나 있다.

Figure 2에서 보는 바와 같이 혼합충전제의 충전비가 일정할 때 굴곡탄성율은 충전제 중 폐 FRP를 표면처리한  $\gamma$ -MPS의 양이 증가함에 따라 3 wt%에서 최대 굴곡탄성율을 나타냈으며 충전제의 첨가량이 증가함에 따라 굴곡탄성율은 감소하였고 충전비를 60 wt%로 한 복합재가 최대 굴곡탄성율을 나타내었다. 또한 이들은 커플링제로 표면처리하지 않고 동일 조건에서 제조한 복합재의 굴곡탄성율보다 모두 높게 나타났으며 충전제를 보강하지 않은 UPE 수지 경화제의 굴곡탄성율에 비해 모두 높게 나타났다. 이렇게 실란 커플링제로 표면처리한 복합재가 표면처리하지



**Figure 3.** Effect of  $\gamma$ -MPS on the flexural modulus of the composite with different rock-crush ratios.

않은 복합재에 비해 굴곡탄성율이 증가하는 이유는 커플링제와 UPE 수지간의 상용성이 뛰어나고 매트릭스 용매인 스티렌과의 반응성이 커서 충전제와 수지간의 계면결합력이 증가하기 때문으로 생각되었는데 이들 연구결과는 Jang 등이<sup>16</sup> PVA와 알루미늄을 커플링제로 처리 후 매트릭스 수지와 보강하여 제조한 복합재의 굴곡탄성율 측정결과와도 동일한 경향을 나타내었다. 한편 Figure 3은 매트릭스의 양을 40 wt%로 고정시킨 후 폐 FRP/석분의 충전량의 변화와  $\gamma$ -MPS의 처리농도 변화에 따른 복합재의 굴곡탄성율을 측정한 결과이다.

Figure 3에서 보는 바와 같이 복합재의 굴곡탄성율은 석분 충전량이 증가할수록 감소하였으며 석분 충전량이 10 wt%에서 3.05 GPa로 최대치를 나타내었으며 그 석분을 10 wt% 이상 첨가 시 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 석분함량이 10 wt%까지는 석분에 의한 굴곡탄성율의 증대효과가 큰 반면 그 이상에서는 폐 FRP에 의한 굴곡탄성율 증대효과가 더 크기 때문에 다시 말해 석분이 증가할수록 복합재 내에서 비중이 더 큰 석분의 조성이 증가함에 따라 전체 혼성복합재의 파괴분율을 감소시켜 탄성율이 저하되는 것으로 생각되었다.<sup>17</sup> 또한 동일한 양의 석분을 충전한 복합재의 굴곡탄성율은 실란 커플링제의 농도가 3 wt%에서 최대치를 나타내었으며 그 이상의 농도에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이렇게 커플링제의 양이 증가함에 따라 기계적 물성이 증가하는 이유는 커플링제 농도가 폐 FRP 표면에 적정농도 이하로 존재하면 유리섬유 표면관능기와 커

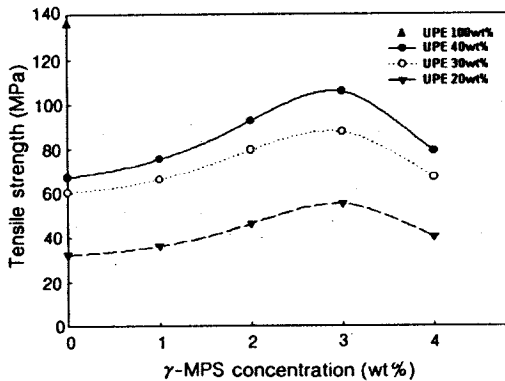


Figure 4. Tensile strength of the composite with FRP waste and rock-crush treated with  $\gamma$ -MPS as a function of binder content (waste FRP:70, rock-crush:30).

플러징제의 관능기간의 화학결합이 이루어지어 계면결합력이 증가하기 때문으로 생각되며 그이상의 농도에서는 실란 커플링제의 미반응물의 윤활작용에 의한 계면분리 현상과 폐 FRP 자체의 밀도가 매우 낮고 비표면적이 매우 넓기 때문에 이 보강재를 충분히 침적시키고 경화반응 종료 후 매트릭스 수지와 물리적 결합을 유도하여 보강재가 매트릭스 수지 내부에서 보강효과를 나타내기 위하여 많은 양의 수지가 소요되기 때문으로 생각되었다.<sup>18</sup>

인장강도. 폐 FRP와 석분의 비율 2.33으로 고정하고 UPE 수지에 대한 충전제의 양을 60~80 wt%로 변화시켜 제조한 복합재의 인장강도와 폐 FRP 표면처리제인 실란 커플링제의 양의 변화에 따른 물성변화의 관계가 Figure 4에 나타나 있다.

Figure 4에서 보는 바와 같이 복합재의 인장강도는 석분 충전량이 증가할수록 감소하였으며 표면처리제인 실란 커플링제의 처리량이 증가할수록 3 wt%까지 증가하였고 그 이상의 표면처리한 충전제를 사용한 복합재의 경우 감소하는 경향을 보였다. 복합재 내의 충전량이 증가함에 따라 인장강도가 감소하는 것은 Figure 3에서 설명한 바와 같이 충전제의 양에 비해 매트릭스의 부족으로 충전제를 충분히 침적시키지 못하여 계면결합력이 낮아지기 때문으로 생각되었다. 또한 실란 커플링제의 처리량이 증가할수록 복합재 경화 시 커플링제의 관능기와 충전제 중의 관능기가 화학결합을 이루어 계면결합이 강화되기 때문이며

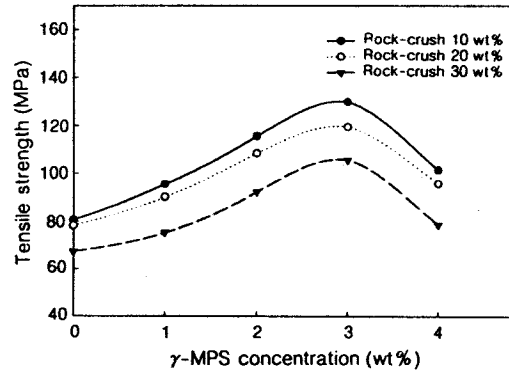


Figure 5. Effect of  $\gamma$ -MPS on the tensile strength of the composite with different rock-crush ratios.

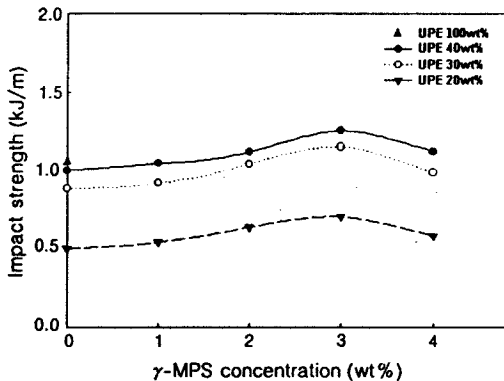
이러한 현상은 굴곡강도의 측정결과와 같은 경향을 나타내었다.

Figure 5는 매트릭스 수지와 충전제의 비율을 40:60 wt%로 하고 충전제 중  $\gamma$ -MPS 커플링제의 농도를 변화시켜 처리한 석분의 양을 달리하여 제조한 복합재의 인장강도를 측정한 결과이다.

Figure 5에서 보는 바와 같이 충전제의 양이 일정할 때 복합재의 인장강도는 복합재 내의 석분 충전량이 10 wt%일 때 최대 인장강도 133 MPa를 나타내었으며 복합재의 인장강도는 굴곡탄성율과 마찬가지로 석분의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 Figure 4에서 설명한 바와 같이 충전제인 석분의 양에 비해 매트릭스 수지가 부족하여 매트릭스 내에 충전제가 충분히 침적되지 못해 균일하게 분산되지 않아 충전제와 수지간의 계면결합력이 낮아지기 때문으로 생각되었다.

충격강도. Figure 6은 폐 FRP와 석분의 비율 2.33으로 고정하고 매트릭스 수지량을 변화시켜 제조한 복합재의  $\gamma$ -MPS의 처리량이 충격강도에 미치는 영향을 측정한 실험결과이다.

Figure 6에서 보는 바와 같이 충격강도는 폐 FRP와 석분의 비가 일정한 충전제의 수지에 대한 보강율이 증가함에 따라 70 wt%까지는 매트릭스 수지량이 충전제를 충분히 침적시키고 물리적으로 지탱할 수 있기 때문에 큰 차이 없이 약 1.0~1.3 kJ/m<sup>2</sup>으로 일정하였으나 그 이상에서는 충전제 함량이 증가할수록 굴곡탄성율의 결과에서 고찰한 바와 같이 매트릭스 수지가 부족하여 충전제의 균일한 분산이



**Figure 6.** Impact strength of the composite with FRP waste and rock-crush treated with  $\gamma$ -MPS as a function of binder content (waste FRP:70, rock-crush:30).

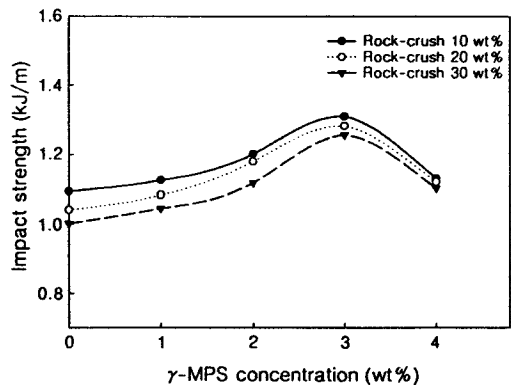
이루어지지 않아 급격히 감소하는 경향을 나타내는 것으로 생각되었다.

또한 Figure 7은 매트릭스 수지량에 대한 충전제 보강율을 60 wt%로 고정하고 충전제 중의 석분치환량과 표면처리 농도를 변화시켜 제조한 복합재의 충격강도 시험 결과를 나타내었다.

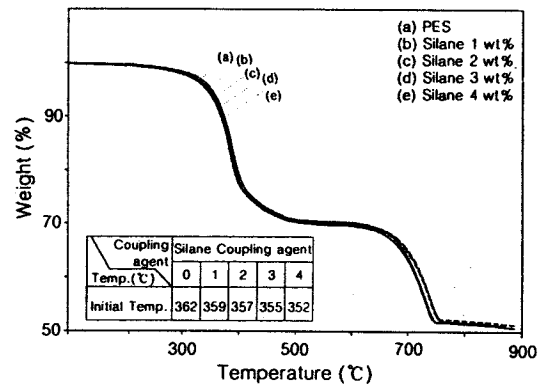
Figure 7에서 보는 바와 같이 Figure 6의 결과와 마찬가지로 복합재 내의 석분의 치환량이 증가함에 따라 충격강도는 감소하였으며 3 wt%로 표면처리한 석분치환량 10 wt%를 보강한 복합재의 충격강도는  $1.3 \text{ kJ/m}^2$ 으로 최대치를 나타내었다. 또한  $\gamma$ -MPS의 농도가 3 wt% 이상으로 표면처리한 석분을 충전제로 한 복합재료의 충격강도는 급격히 감소하였는데 이는 충전제와 매트릭스 수지간의 계면에서 화학결합에 참여하고 남은 여분의 실란 커플링제가 계면에서의 가소효과에 기인한다고 생각되었다. 따라서 충격강도가 중요시되는 복합재료로 응용하기 위해서는 본 연구결과와 같이 석분의 표면처리 농도를 3 wt%로 하고 매트릭스 수지에 대한 충전량을 10 wt%로 하는 것이 적당하다고 생각되었다.

**열분석.** Figure 8은 폐 FRP와 석분을 매트릭스 수지를 기준으로 60:10 wt%의 비로 충전한 복합재의 열특성을 관찰하기 위하여 분석한 TGA 곡선이다.

Figure 8에서 보는 바와 같이 충전된 석분의  $\gamma$ -MPS 처리농도에 따라 초기 열분해온도가 352~



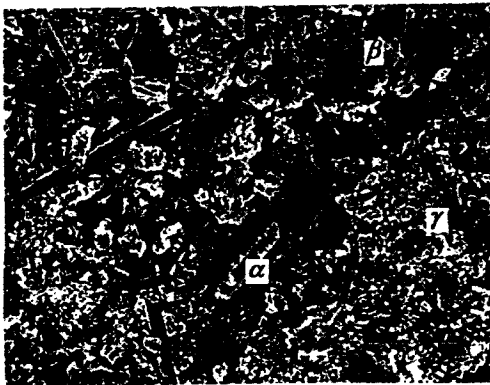
**Figure 7.** Effect of  $\gamma$ -MPS on the impact strength of the composite with different rock-crush ratios.



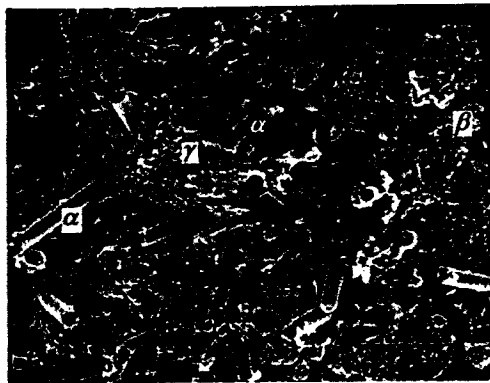
**Figure 8.** TGA curves of composite with FRP waste and rock-crush treated with  $\gamma$ -MPS.

359 °C로 순수한 매트릭스 수지의 초기 열분해온도 362 °C보다 낮게 나타났으며 실란 커플링제의 처리 농도가 증가할수록 초기 열분해온도는 약간 감소하였으며 커플링제의 양에 관계없이 거의 같은 열분해 경향을 나타내었다. 이렇게 초기 열분해온도가 비슷한 것은 처리한 커플링제의 관능기와 매트릭스 수지간의 화학결합과 경화반응에서 가교에 의해 안정한 구조를 형성하기 때문으로 생각되었다. 또한 농도변화에 따른 중량감소율은 초기 열분해온도에서 다소의 차이는 있지만 약 3 wt% 미만으로 비슷하였으며 이러한 결과로부터 본 연구에서 제조한 복합재는 건축재료로서 응용하는데 문제가 없는 것으로 생각되었다.

**주사전자현미경 관찰.** Figure 9는 석분의 충전량과 실란 커플링제의 농도를 변화시켜 제조한 복합재



(a)



(b)

**Figure 9.** SEM photographs of composites. (a) non-treated and (b)  $\gamma$ -MPS treated.

의 매트릭스 수지와 충전제의 계면현상 및 물리적 결합상태를 관찰하고 이들이 복합재의 최종 물성에 미치는 영향을 알아보기 위해 매트릭스 수지와 충전제의 혼합비를 40:60 wt%로 하여 제조한 복합재의 굴곡강도 시험 파단면을 주사전자현미경 관찰한 사진이다. 여기서 막대모양( $\alpha$ )은 FRP 보강재인 유리섬유이고 ( $\beta$ )는 석분, FRP와 결합하지 않은 UPE 경화물의 분말이며 ( $\gamma$ )는 매트릭스 수지와 충전제의 계면을 나타낸다.

Figure 9에서 보는 바와 같이 석분을 표면처리하지 않은 (a)에서 보는 바와 같이 수지와 충전제 간의 계면이 분리되어 있는 것을 관찰할 수 있었으며 충전제의 양이 증가함에 따라 앞에서 설명한 바와 같이 수지에 충전제가 충분히 함침되지 않아 접착력이

현저히 낮아져 물성에 영향을 미치는 것으로 생각되었고 이들 결과는 굴곡강도 및 충격강도의 시험결과와 잘 일치하는 것을 다시 한번 확인할 수 있었다. 반면 Figure 9(b)는 동일조건으로 3 wt% 실란 커플링제로 석분을 표면처리한 후 제조한 복합재의 주사전자현미경 사진으로 (a)와는 달리 매트릭스 수지와 충전제 간의 계면에 크랙이 발생하지 않는 것을 관찰할 수 있었으며 이는 수지와 커플링제의 화학결합으로 계면접착력이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

## 결론

폐 FRP와 실란 커플링제로 표면처리한 석분을 일정비율로 충전하여 제조한 복합재의 계면현상 및 굴곡탄성율, 충격강도 등 기계적 물성을 시험한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1.  $\gamma$ -MPS로 석분을 표면처리한 후 측정한 FT-IR spectrum 결과 순수한 폐FRP에서 확인되지 않았던 C-H, C=C, Si-CH<sub>3</sub> 및 Si-O-C 결합 피크가 나타나는 것으로 보아 표면처리 되었음을 확인할 수 있었다.

2. 표면처리한 석분과 폐 FRP를 보강한 복합재의 굴곡탄성율은 충전된 석분함량이 10 wt%, 실란 커플링제의 농도가 3 wt%일 때 최대 굴곡탄성율을 나타냈고, 석분 충전량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 또한 인장강도 및 충격강도도 같은 경향을 나타내었으며 이로부터 본 연구의 복합재 제조 최적조건은 석분 충전량 10 wt%, 커플링제 표면처리 농도 3 wt%임을 확인하였다.

3. 폐 FRP와 석분을 일정비율로 충전한 복합재의 초기 열분해온도는 352~359 °C이었으며 이 온도에서 중량감소율은 약 3 wt%로 충전제의 양에 관계없이 거의 일정한 경향을 보였다.

4.  $\gamma$ -MPS의 처리에 따른 물성변화를 관찰한 결과 충전제와 매트릭스 수지간 계면결합력이 증진되어 물리·화학적으로 안정한 결합을 이루고 있어 커플링제의 처리 후 제조한 복합재의 경우 pull out현상이 발생하지 않았음을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 공주대학교 자원재활용 신소재연구센터 (RRC/NMR)의 지원에 의하여 연구되었

으며 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. J. Petterson and P. Nilson, *J. Thermoplast. Composite Mat.*, **7**, 56 (1994).
7. Anon, *Plastic Tech.*, Jan., 31 (1994).
8. W. D. Graham, R. B. Jutte, and D. L. Shipp, *Composites*, **3**, 79 (1993).
9. R. E. Allred, *SAMPE J.*, **32**, 46 (1996).
10. T. S. Hwang, K. S. Shin, J. T. Lee, and T. H. Yoon, *Polymer(Korea)*, **23**, 3 (1999).
11. T. S. Hwang, D. M. Choi, and J. R. Choi, *Korea J. Mat. Res.*, **8**, 13 (1998).
12. ASTM D 790M-93.
13. ASTM D 638M-93.
14. C. R. Choi and J. S. Jang, *Polymer(Korea)*, **18**, 86 (1994).
15. J. S. Jang, S. J. Kim, and B. C. Kim, *Polymer(Korea)*, **18**, 4 (1994).
16. J. S. Jang, H. Ishida, and E. P. Plueddemann, *Proc. 41st Ann. Conf. Reinforced Plastics/Composites Inst.*, 21-F (1987).
17. Nielsen and Dekker, *Mechanical Polymer and Composites*, 377 (1994).
18. H. Ishida and J. D. Miller, *SPI. 38th Ann. Conf., Reinf. Plas. Compos.*, 4-E (1983).