Composites Research

Vol. 35, No. 2, 75-79 (2022)
DOI: http://dx.doi.org/10.7234/composres.2022.35.2.075
ISSN 2288-2103(Print), ISSN 2288-2111(Online)

Paper

충격에 의해 손상된 섬유강화 열가소성 수지 복합재료의 재활용 횟수에 따른 물성의 변화

배곽진* · 이준석*†

The Influence of Mechanical Properties with the Number of Recycling of Fiber-reinforced Thermoplastic Composites Damaged by Impact

Kwak Jin Bae*, Joon Seok Lee*†

ABSTRACT: In this study, the effect of mechanical and chemical properties of glass fiber reinforced thermoplastic (GFRTPs) according to the number of recycling was confirmed. The composite materials were manufactured through a hot press compression molding process using an E-glass chopped strand mat and a polypropylene film. Four specimens were named according to the number of recycled test repeat: First manufacture, 1st Recycle, 2nd Recycle, and 3rd Recycle. To investigate the mechanical properties of the prepared specimen, tensile test, flexural test, drop-weight impact test, differential scanning calorimetry (DSC), and field emission electron gun-scanning electron microscope (FE-SEM) was performed. As a result, as the number of recycling steps repeat, the degree of crystallization, tensile strength, elastic modulus, and flexural strength were increased, but the impact properties were greatly reduced.

초 록: 본 연구에서는 충격에 의해 파손된 열가소성 유리 섬유 강화 복합재료의 재성형을 통한 물성변화를 조사하였다. 복합재료 시편은 유리섬유 부직포와 폴리프로필렌 필름을 이용하여 핫 프레스 압축 성형 공정을 통해 제작하였다. 총 3번의 낙하 충격 테스트를 진행하였으며, 시편의 물성을 확인하기 위하여 인장시험, 굽힘시험, 낙하충격시험, 시차주사열량계, 주사전자현미경 측정을 진행하였다. 그 결과, 재활용 단계가 반복될수록 결정화도, 인장강도, 탄성계수, 굴곡강도는 증가하였으나 충격특성은 크게 감소하였다.

Key Words: 열가소성 플라스틱(Thermoplastic), 낙하 충격 시험(Drop-weight impact test), 유리섬유(Glass fiber), 재활용(Recycle), 결정화도(Crystallinity)

1. 서 론

최근 많은 산업이 점차 세분화, 고도화됨에 따라 각 산업에서 요구되는 엄격한 규제조건을 충족시킬 수 있는 차세대 소재에 대한 필요성이 증대되고 있다. 특히 유한 에너지 자원의 고갈로 인한 문제와 환경 오염 문제에 관한 규제 등은 이러한 새로운 소재개발의 필요성을 가속화 시키고 있다[1]. 이러한 추세는 간단한 스포츠 분야부터 철도, 선박, 자동차와 같은 운송분야, 더 나아가 항공우주, 군사와 같은 분야까지 많은 분야에서 단순히 성능만 좋은 제품이 아닌, 에너지소비 및 환경보호 차원까지 산업환경변화에 대응하기 위해 다양한 요건을 충족시킬 수 있는 분야까지 확대되

Received 11 January 2022, received in revised form 24 February 2022, accepted 8 March 2022

*Department of Fiber System Engineering, Yeungnam University
*†Department of Fiber System Engineering, Yeungnam University, Corresponding author (E-mail: leejs@ynu.ac.kr)

고 있는 실정이다. 현재 가장 각광받고 있는 새로운 소재로는 열가소성 또는 열경화성 수지에 섬유를 강화재로 보강한 섬유강화 복합재료(Fiber reinforced plastic, FRP)이다[2-4].

FRP에 대한 연구가 활발해지고 많은 분야에 적용이 됨에 따라 사용량 또한 매년 크게 증가하고 있는 추세이다. 하지만 이렇게 섬유강화 복합재료의 적용 분야와 사용량이 증가함에 따라 손상이나 충격에 의해 파손된 복합재료의 폐기물 처리에 대한 문제가 심각하게 대두되고 있는 상황이다. 현재 대부분의 폐복합재료의 경우 매립이나 소각 처리하고 있으나 매립장의 확보문제, 미분해 특성으로 인한 토양의 오염, 독성가스 배출 등의 2차적인 환경오염을 일으키고 있다. 이에 따른 해결책으로 FRP을 재활용하기 위하여 열경화성 섬유강화 복합재료의 경우 연소열을 이용하는 방법, 화학적 처리를 통한 방법, 생물학적 처리를 하는 방법, 분쇄를 통해 필러형 재료로 재활용하는 방법 등이 연구 개발되었다. 열가소성 섬유강화 복합재료의 경우 분쇄하여 다시 열을 가해 사출 성형을 통해 다른 제품을 제작하거나, 수지를 용융 시켜 제거하고 강화재인 섬유만을 추출해낸 다음 뽑아낸 섬유만을 이용해 복합재료를 제작하는 방법을 활용하고 있다[5-7]. 하지만 이러한 방식 모두 2차 공정을 통해 또다른 환경오염을 발생시키거나 많은 에너지를 요구하는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 최대한 환경오염과 불필요한 에너지 및 재료 소모를 줄이고자 재활용이 가능한 열가소성 섬유강화 복합재료를 이용하여 충격에 의해 손상된 복합재료의 기계적 물성의 변화를 관찰하였으며, 기계적 물성의 변화 원인을 확인하고자 화학적 변화를 함께 확인하였다. 이를 통해 재활용 차수에 따른 열가소성 섬유강화 복합재료의 기계적 물성의 변화를 확인하여 재사용 가능성에 관하여 연구하였다.

2. 실 험

2.1 재료

열가소성 복합재료의 재활용 차수에 따른 기계적 특성을 고찰하기 위해서 강화재로는 가장 많이 사용되고 있는 유리섬유 부직포(오웬스코닝社, M723, E-glass chopped strand mat)를 선정하였다. 유리섬유의 밀도는 2.54 g/cm^3, 섬유길이는 24~48 mm로 이루어져 있다. 기지재인 열가소성 수지의 경우 Polypropylene(PP) film(Filmax社, SFI-740P)을 사용하였으며, 밀도는 0.9 g/cm^3, 두께 50 μm, 용융 온도는 162.6°C이다.

복합재료 제작 시 사용된 재료의 적층 방식은 100×100 mm 유리섬유 부직포 1장당 위아래 각각 같은 크기 7장의 PP film을 적층하여 유리섬유 부직포 1장과 PP film 14장 1세트를 열 코팅기를 이용하여 Prepreg를 제작하였다. 이렇게 제작

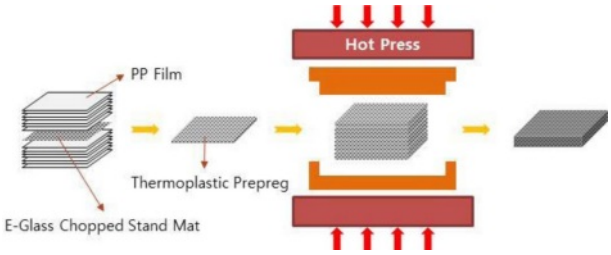

Fig. 1. Schematic of composite fabrication

한 Prepreg 8 세트를 몰드에 넣어 섬유 부피분율이 32.26 wt%인 복합재료를 제작하였다. 복합재료 성형 공정은 Hot-press 장비를 사용하여 압축성형(Compression molding process) 하였으며 성형 조건은 기지재의 함침성을 향상을 위해 PP의 융점인 162.6°C보다 높은 230°C의 온도에서 10분 예열한 후 10분간 1 MPa/min의 속도로 가압하였다. 냉각시간은 압력을 유지한 상태에서 2시간동안 서냉한 이후 상온에서 탈형하였다. 이렇게 제작한 시편을 First manufacture라 명명하였고, 충격 시험 이후 시편의 재사용 가능성을 평가하기 위해 충격에 의해 손상된 시편을 그대로 Hot-press 몰드에 넣어 First manufacture 시편과 동일한 성형 공정을 통해 재활용 차수에 따라 1st Recycle, 2nd Recycle, 3rd Recycle라고 명명한 시편을 제작하였다. Fig. 1은 복합재료 제작 모식도이다.

2.2 기계적 물성 평가

재활용 차수에 따른 유리섬유/PP 복합재료의 인장 특성을 측정하기 위해 만능재료시험기(UNITECH-M)를 사용하였다. 규격의 경우 ASTM D3039에 따라 random-discontinuous한 시편의 형태에 맞춰 제작하여 실험을 실시하였다. Cross-head speed는 2 mm/min로 설정하였다.

재활용 차수가 증가함에 따른 열가소성 복합재료의 굽힘 특성의 변화를 확인하기 위해 만능재료시험기(Instron 5580)를 사용하여 ASTM D790 규격을 바탕으로 3-point bending test 방식으로 진행하였다. Cross-head speed는 식 (1)을 이용하여 각 시편별로 세팅하여 진행하였다.

$$R = ZL^2/6d \tag{1}$$

마지막으로 재활용 차수에 따른 충격에너지 값과 충격에너지 흡수 값 특성의 변화를 확인하기 위해 충격시험기(CEAST 9350, Instron)를 사용하여 낙하충격(Drop-weight impact) 시험 방법을 통해 측정하였으며, ASTM D7136 규격에 따라 실온에서 실험을 진행하였다. 시편 사이즈는 100 × 100 mm이며, 시험에 사용된 impact energy 값은 50 J로 시편이 뚫리지 않는 수준의 충격을 가하였다. 충격에너지 값과 충격에너지 흡수 값은 각각 식 (2), (3)을 이용하여 계산하였다.

$$E_i = \frac{mv_i^2}{2} \quad (2)$$

$$E_a(t) = \frac{m(vn_i^2 - v(t)^2)}{2} + mg\delta(t) \quad (3)$$

인장 시험과 굽힘 시험의 경우 물성 측정 후 파손된 시편을 재성형한 뒤 실험하는 방식이 아니라 First manufacture 시편을 hot press 장비를 이용하여 1st, 2nd, 3rd Recycle 시편으로 제작하여 각각의 시험편을 제작하여 시험을 실시하는 방식으로 진행하였다. 충격시험의 경우에만 충격에 의해 파손된 시험편을 몰드에 다시 넣어 hot press 장비를 이용하여 성형공정과 동일한 방식으로 시편 형상으로 복구하여 낙하충격을 통한 충격시험 평가에 활용하였다. 모든 기계적 물성 평가는 실험 조건당 10번 수행하였다.

2.3 결정성 및 파단면 변화 평가

재활용 차수에 따른 열가소성 수지의 변화가 복합재료의 기계적 물성 변화에 미칠 수 있는 영향을 분석하기 위해 열분석기(DSC, Q200, TA Instrument, U.S.A) 장비를 활용하여 결정화도의 변화와 결정화 온도를 측정하였다. 복합재료 시편 제작에 사용된 Polypropylene을 이용해 복합재료와 같은 성형 공정 방식을 통해 First manufacture, 1st Recycle, 2nd Recycle, 3rd Recycle 각각의 시편에서 6~7 mg씩 채취하였으며, heating rate는 10°C/min이었으며 질소 조건에서 측정하였다.

재활용 차수에 따른 섬유와 수지 계면간 변화에 따른 파단면 변화를 확인하기 위해 인장 실험 이후 시험편의 파단면 형상을 FE-SEM/EDS(S-4100, HITACHI)을 통해 200배율과 1500배율로 촬영하여 재활용 차수에 따른 섬유와 수지의 계면 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기계적 물성 분석

열가소성 고분자 수지재료의 경우 다수의 열처리에 과정에 의해 결정화가 진행되고 결정화로 인해 고분자전체의 기계적 물성은 증가하는 사실은 잘 알려져 있다[8,9]. Fig. 2는 재활용 차수에 따른 인장 시험에 따른 인장 강도와 탄성률 값을 나타낸 그래프이다. 처음에 제작한 시편에 비해 재활용 차수가 증가함에 따라 인장 강도와 탄성률 모두 점차 증가하는 모습을 확인할 수 있다. First manufacture에서 3rd Recycle으로 인장 강도는 각각 104.88 MPa에서 119.44 MPa로 13.87% 증가하였고, 인장 탄성률은 6.92 GPa에서 7.65 GPa로 10.54% 증가함을 보였다. 이러한 경향은 Fig. 3인 굽힘 시험 결과에서도 확인할 수 있다. 물론 굽힘 강도의 경우 First manufacture에서 2nd Recycle까지 각각

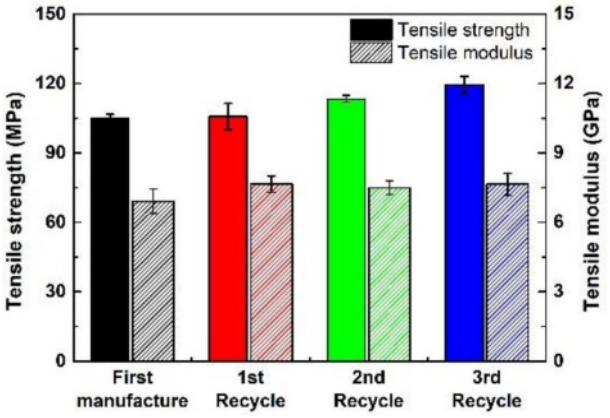

Fig. 2. Tensile properties of GFRTP with number of recycle

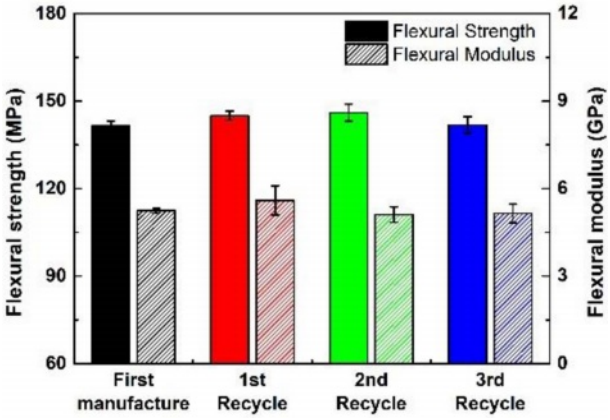

Fig. 3. Flexural properties of GFRTP with number of recycle

141.49 MPa에서 145.98 MPa로 3.17%, 굽힘 탄성률의 경우에는 First manufacture에서 1st Recycle까지 각각 5.24 GPa에서 5.60 GPa로 6.87% 증가하였지만 그 이후 재활용 차수에서는 감소하는 경향을 보였다. 이러한 특성은 재활용 차수에 따라 열가소성 수지의 결정화도의 증가로(Table 2) 탄성률이 증가하지만 반복된 열이력으로 인한 고분자 분자량 감소와 고분자 응집으로 인한 섬유와 기지재 간 계면결합강도 저하로 인해 복합재료 물성의 감소가 발생한 것으로 사료된다.

이러한 열가소성 수지 고분자의 변화는 Table 1의 충격 시

Table 1. Drop weight impact test result with number of recycle

	Peak force (N)	Impact energy (J)	Absorbed energy (J)
First manufacture	7203.19	37.90	27.58
1st Recycle	4425.86	37.87	37.87
2nd Recycle	3572.05	34.16	34.16
3rd Recycle	2622.59	23.57	23.57

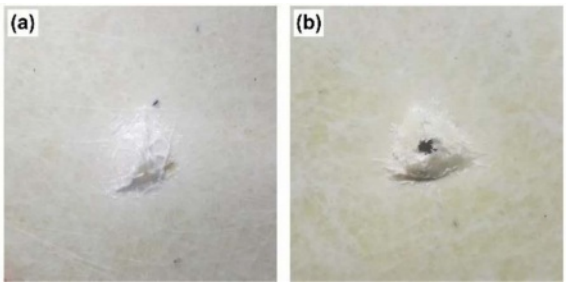

Fig. 4. Damage of GFRTP after Drop weight impact test with number of recycle; (a) First manufacture, (b) 1st Recycle

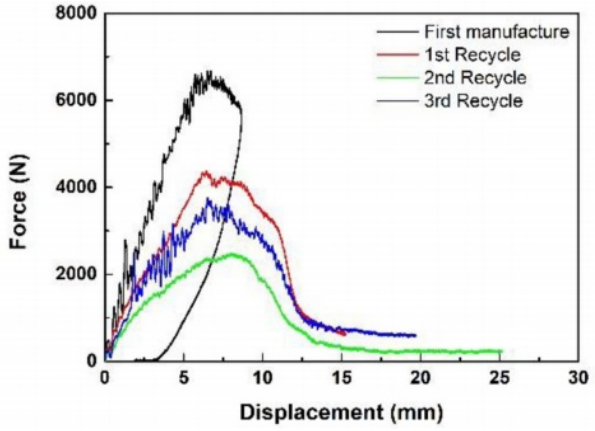

Fig. 5. Force-displacement curve of GFRTP with number of recycle

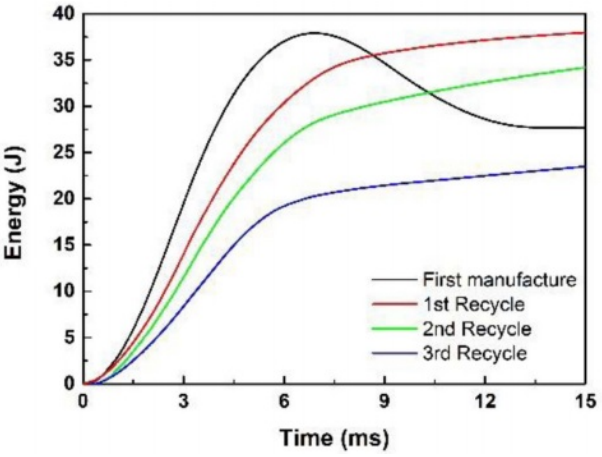

Fig. 6. Energy-time curve of GFRTP with number of recycle

험 결과와 Fig. 4에서도 확인할 수 있었다. First manufacture의 경우 낙하충격에 의해 뚫리지 않았지만, 1st Recycle부터는 낙하충격에 의해 구멍이 뚫리는 모습을 관찰할 수 있다. 이는 Fig. 5 그래프에서 확인할 수 있다시피 First manufacture의 경우 시편이 뚫리지 않아 force 값이 최고점을 지난 뒤 다시 displacement 구간이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 시편이 충격을 rebound 했기 때문이다. 이에 First manufacture 시편의 경우 처음 37.90 J의 충격 에너지가 가해졌지만 10.32 J의 rebound 에너지로 충격 흡수 에너지는 1st, 2nd Cycle 시편보다 낮은 27.58 J의 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 물론 동일한 위치에 충격이 가해짐으로 인해 유리섬유의 손상으로 인한 충격 에너지 값의 감소도 있겠으나, 1st Recycle부터 파단의 형태가 연질의 고분자 수지의 파단 형태보다는 좀더 경질의 고분자 수지 형태로 파단됨을 확인할 수 있다. 인장, 굽힘 시험의 경우 하중의 전달이 섬유방향과 동일해 고분자 수지의 영향이 적지만 낙하 충격의 경우 하중분산이 계면을 통해 이루어지기 때문에 재활용 차수에 따른 변화가 더욱 크게 나타난 것으로 사료된다.

3.2 결정성 및 파단면 분석

기계적 특성의 변화를 규명하기 위해 DSC를 통한 Polypropylene의 재활용 차수에 따른 결정화도와 결정화 온도 변화의 결과를 Table 2를 통해 확인하였다. Fig. 7을 통해 확인할 수 있듯이 재성형 차수가 증가함에 따라 Polypropylene의 결정화도는 36.22%에서 최대 42.67%로 17.81% 증가하였다. 이러한 열가소성 수지의 재성형 차수의 증가에 따른 결정화도의 증가에 따른 변화는 고분자 수지의 강도와 탄성률의 증가에도 영향을 미쳤음을 확인할 수 있다.

하지만 결정화도의 증가는 단순히 복합재료의 기계적 물성을 향상시키는 것만이 아니다. 굽힘 강도와 탄성률 그리고 충격에너지 및 충격 흡수에너지의 감소에 대한 영향을

Table 2. DSC result of Polypropylene with number of recycle

	$T_{m\text{-}onset}$ (°C)	$T_{m\text{-}peak}$ (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
First manufacture	148.83	165.13	59.77	36.22
1st Recycle	151.39	165.91	68.95	41.79
2nd Recycle	152.95	166.28	69.13	41.90
3rd Recycle	150.98	165.68	70.41	42.67

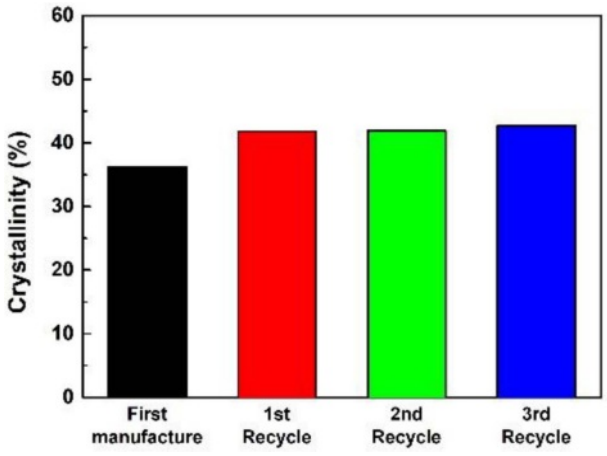

Fig. 7. Crystallinity of polypropylene with number of recycle

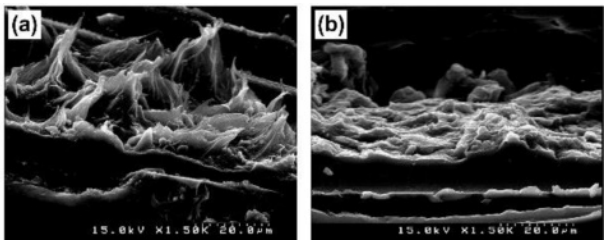

Fig. 8. FE-SEM micrograph of PP region fractured by tensile test; (a) First manufacture, (b) 3rd Recycle

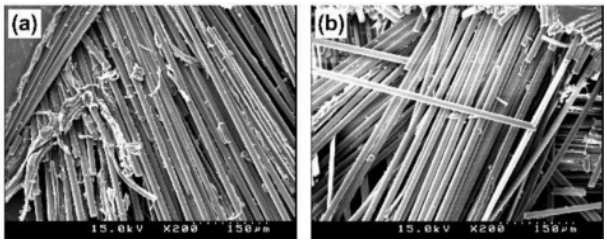

Fig. 9. FE-SEM micrograph of fiber surface region separated by tensile test; (a) First manufacture, (b) 3rd Recycle

확인하고자 재활용 시편의 파단면에 대해서 측정한 결과, 인장으로 인한 Polypropylene의 파단 형태가 Fig. 8(a)와 같이 연신이 되는 재료가 재활용 차수가 증가함에 따라 Fig. 8(b)처럼 연신이 되는 정도가 떨어짐을 확인할 수 있었다. 또한, Fig. 9를 통해 재활용 차수에 따른 섬유와 수지 간의 계면을 확인한 결과 처음 만든 시편인 Fig. 9(a)보다 재활용 차수가 증가함에 따라 Fig. 9(b)와 같이 Polypropylene 고분자 재료 간 응집력이 강해 섬유 계면과의 결합력이 나빠져 Polypropylene이 깔끔하게 떨어져 있는 모습을 확인할 수 있었다. 이러한 수지와 섬유의 계면 결합력의 감소는 하중 전달의 감소에도 영향을 주며 충격에 의한 하중 분산에도 좋지 못하기 때문에 복합재료 전체적인 기계적 물성의 감소 원인이 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 유리섬유 부직포와 Polypropylene film을 이용하여 섬유 강화 복합재료를 제작하였다. 제작한 복합재료 시편의 재활용 차수에 따른 기계적 물성변화를 보고자 인장, 굽힘, 낙하 충격에 따른 경향을 분석하였다. 재활용 차수에 따라 인장강도 및 탄성계수는 증가함을 보였고, 굴곡 강도의 경우 2nd Recycle까지 증가하였지만 3rd Recycle부터는 저하되는 것을 확인하였다. 낙하 충격시험 결과 충격 최대 Peak값과 충격에너지 흡수에너지가 감소함을 확인하였다.

열가소성 섬유강화 복합재료의 기계적 물성변화 원인을 규명하기 위해 DSC를 이용해 분석한 결과, 반복적 가열에 의해 재활용된 복합재료의 polypropylene은 결정화도가 증가함을 확인하였고, 이는 FE-SEM을 이용해 파단면을 관측한 결과에서도 polypropylene의 성질이 연질에서 경질로 바뀌어 가며 고분자 재료간 응집력이 강해져 섬유와 수지 간 계면 결합력 감소한다는 점을 확인할 수 있었다.

향후 고분자 종류나 섬유 형태에 따른 사용 가능한 재활용 차수에 대한 범위를 설정할 필요성이 있으며, 열가소성 수지와 섬유 계면 간의 강도 유지 및 강화를 위한 목적으로 추가적인 연구를 통해 열가소성 복합재료의 재활용을 통한 재사용이 가능함을 확인하였다.

후 기

본 논문은 2021년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단 -현장맞춤형 이공계 인재양성 지원사업 (No. 2019H1D8A1105630)의 지원을 받아 수행된 연구입니다. 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

1. The European Union, "Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council," *Proceeding of the Official Journal of the European Union*, June, 2007, pp. 1-16.
2. Adam, H., "Carbon Fibre in Automotive Applications," *Materials & Design*, Vol. 18, No. 4-6, 1997, pp. 349-355.
3. Robert, M.J., *Mechanics of Composite Materials*, A Taylor & Francis, Inc., USA, 2015.
4. Kim, K.S., Bae, K.M., Oh, S.Y., and Seo, M.K., "Trend of Carbon Fiber-reinforced Composites for Lightweight Vehicles," *Elastomers and Composites*, Vol. 47, No. 1, 2012, pp. 67-74.
5. Liu, Y., Meng, L., Huang, Y., and Du, J., "Recycling of Carbon/Epoxy Composites," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 94, No. 5, 2004, pp. 1912-1916.
6. Pickering, S.J., "Recycling of Composites: A Review," *Composites Part A*, Vol. 37, No. 8, 2006, pp. 1206-1215.
7. Yang, Y., Boom, R., Irion, B., Heerden, D.J., Kuiper, P., and Wit, H.D., "Recycling of Composite Materials," *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 51, 2012, pp. 53-68.
8. Park, D.C., Park, C.W., Shin, D.H., and Kim, Y.H., "A Study on Crystallization of Thermoplastic Aromatic Polymer," *Composites Research*, Vol. 31, No. 2, 2018, pp. 63-68.
9. Aurrekoetxea, J., Sarrionandia, M.A., Urrutibeascoa, I., and Maspoch, M.L., "Effects of Recycling on the Microstructure and the Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene," *Journal of Materials Science*, Vol. 36, 2001, pp. 2607-2613.