

# 복합재료의 재활용

## Recycling of Composite Materials

문창권 · 김영운

C. K. Moon and Y. U. Kim

### 1. 서론

재료는 그것이 유기재료이든, 무기재료이든 무슨 재료이든지 간에 모두 지구의 한정된 자원으로 만들어진다. 그래서 처음 재료를 설계 할 때는, 당초 목적인 성능이 어떤 이유로 없어지면 폐기하게 되는데, 폐기 시에 재생 할 것인가 완전 폐기 할 것인가를 심각하게 고려해야 한다. 최근 경제발전과 함께 생활도 풍족하게 되고 그것을 반영하듯 쓰레기의 배출량도 급증하게 되어 쓰레기의 질과 양에도 큰 변화가 발생하였다. 특히 문제시 되고 있는 쓰레기는 플라스틱 종류이며, 이것은 신소재로서 많은 산업분야에 사용되지만 일단 쓰레기가 되어 매립하면 부피가 크므로 매립지의 수명을 단축시키고, 소각시키면 발열량이 커서 고온으로 되어 소각로를 손상시키는데, 그 중에 특히 FRP(Fiber Reinforced Plastics)는 선박, 수조 등과 같은 대형 성형품이 많아 처리가 어렵다. 그래서 앞으로 FRP 폐기물의 발생량의 증가가 예상됨에 따라 그것에 대한 처리기술 및 재자원화 기술의 확립이 요구되고 있다.

최근 산업계는 FRP 폐기물의 처리기술 및 재생 기술에 관해 많은 관심을 가지고 있으며, 쓰레기 처리문제와 지구환경 보존문제로 인해 각국은 자원 재활용에 대해 많은 관심을 보이고 있다.

표 1은 선진국의 1년간 1인당 각종 폐기물 배출량을 비교한 것으로 표에서 보면 일본의 경우 국민 1인당 일반 쓰레기의 배출량은 미국, 캐나다를 다음으로, 산업 폐기물에 있어서도 선진국 중에서 가장 높은 편이며 다른 나라들도 점차 그 배출량이 많아지고 있다.

FRP 폐기물에 관련해 업계들 중에서도 가장 관심있게 움직이고 있는 곳은 자동차 업계 및 가전 제품 업계이며, 플라스틱 업계에서도 염화비닐, 발포 스티롤, PET병 및 식품용기, 발포 건축자재,

일용품, 산업용 사출 성형품, 공업용 수지 등 여러 분야에 대해서도 연구하고 있다.

폐기물의 재활용에 대한 각국의 동향을 살펴보면, 독일이 1986년에 폐기물 산업 관리법을 제정, 1991년에는 SMC/BMC 스크랩과 부품을 재처리하기 위한 생산시설을 지었으며, 이동식 분쇄트럭과 집중식 분류 혹은 분해 설비를 갖추고 처리된 재활용 재료를 SMC/BMC 회사에 다시 매매할 수 있도록 일원화된 시스템을 개발하였다. 최근엔 자동 분류 시스템의 개발로 종류가 구별되지 않고 섞여 나오는 혼합 쓰레기를 중력과 자석, 원심력, 바람의 원리를 이용하여 자동적으로 분류하고 있다.

프랑스에서는 발포 폐기물의 75%를 회수시켰으며 재생 전문기관을 만들었다<sup>1,2)</sup>.

이탈리아에서는 1990년에 환경 보호법을 개정하여 플라스틱, 유리, 금속용기를 재생하기 위한 협회를 설립하고 관련업자가 협력해서 재생하도록 의무화 시켰다. 일본에서는 1991년 재생자원의 이용 촉진에 관한 법률(재생법)을 개정하였고, 최근 경제적으로 수거/재활용을 하기 위하여 현장에서 절단 후 처리할 수 있는 절단기계를 설계/제작하고, 이동식 열분해 장치를 제작 후 운영하고 있다<sup>3,4)</sup>.

미국에서는 1976년에 자원 보전 재생법(RCRA)이 제정되어 처리과정의 유해물질이 가능한 한 해가 없도록 하며, 재활용이 가능한 것은 재활용하도록 하였다. 특히 1993년까지는 발포 스티롤 포장재료를 50%까지 재생하였으며, 재생 불가능한 것은 1994년부터 사용금지 조치했으며, 플라스틱 용기에는 재질을 표시할 것과 고품 폐기물로부터 재생 가능한 것과 재사용 가능한 것을 구별해서 소각할 것 등의 규제를 하였다. 그러나 아직 FRP에 대한 규제는 없는 실정이나 미국의 SMC Automotive Alliance사와 독일의 ERCOM사에서 FRP 폐기물의 재활용 기술에 대해 개발을 하고 있으며, 일부 SMC에 있어서는 재활용화가 실용단계에 와 있다.

캐나다는 최근까지 다른 나라들과 마찬가지로 열가소성 수지 제품들의 재활용에만 국한하여 왔

접수일 : 1999년 9월 14일  
 문창권 : 부경대학교 재료공학부  
 김영운 : 한국해양수산연수원

표 1 연간 1인당 폐기물 배출량의 비교(외국의 환경지표 비교)

|                                   | 일본   | 캐나다   | 미국    | 프랑스   | 구서독   | 이탈리아 | 영국   |
|-----------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 대기                                |      |       |       |       |       |      |      |
| SO <sub>x</sub> 배출량<br>인구당(kg/사람) | 8.9  | 144.8 | 87.7  | 28.6  | 36.4  | 36.7 | 68.2 |
| NO <sub>x</sub> 배출량<br>인구당(kg/사람) | 11.7 | 76.5  | 79.9  | 30.7  | 48.6  | 27.8 | 39.1 |
| 입자상 물질<br>인구당(kg/사람)              | 1.1  | 84.8  | 28.1  | 6.5   | 9.2   | 7.3  | 4.8  |
| CO <sub>2</sub><br>인구당(kg/사람)     | 49.4 | 398.4 | 252.1 | 116.1 | 146.2 | 98.5 | 89.4 |
| 고형 폐기물                            |      |       |       |       |       |      |      |
| - 일반 폐기물                          | 344  | 636   | 744   | 272   | 318   | 265  | 334  |
| - 산업 폐기물                          | 243  | 201   | 203   | 70    | 65    | 71   | 85   |

(OECD 환경자료 개요, 1989년)

으나, 현재에는 수개의 회사가 상업용 재활용 재료를 만들어 내고 있다. 재활용 재료는 주로 충전제, resin extender 및 장/단 유리섬유가 생산되고 있다. 폐기 복합재료의 출처는 SMC, filament winding, pultrusion, hand lay-up 등의 폐기물 및 폐기된 electronic circuit board 등이다.

선진국의 경우에도 복합재료 제품의 재활용 문제에 구체적인 사업을 전개하기 시작한 것은 오래되지 않았다. 따라서 사용된 복합재료 제품의 재활용을 위한 필수적인 수거 및 분류를 체계적으로 할 수 있는 infrastructure가 제대로 갖추어져 있지 않은 상태이다. 그리고 FRP 폐기물 처리를 하고 있는 부분 중 실제 큰 비중을 차지하고 있는 분야는 FRP 폐선 및 자동차용 SMC 부품이며, 처리기술 과정으로는 크게 재활용 설계, 해체기술 및 재생기술 등으로 나눌 수 있다.

## 2. 본 론

### 2.1 재활용 설계

FRP의 각 제품이 수명을 다하여 처리되어지는 경우를 생각할 때, 재활용 과정을 확립하는 것은 매우 중요하다. 우선 FRP 제품을 개발할 때부터 폐기물 재활용을 전제로 제품설계를 하여야 하며, 매우 중요한 것은 그림 1과 같이 재질의 성분을 정확하게 표시해 두는 것이다. 재질의 성분을 알아야 재이용 할 것인지, 소각 할 것인지, 아니면 분쇄하여 재사용 할 것인지를 쉽게 분별 할 수 있다.

| 육조재질                           | FRP |
|--------------------------------|-----|
| 원재료: 불포화 폴리에스테르수지<br>유리섬유/탄화칼슘 |     |

그림 1 FRP의 재질 표시

FRP 폐기물 처리의 재활용 설계의 개략도는 그림 2와 같다. 먼저 FRP 폐기물을 수집을 한 후 그림 1과 같이 표시된 것을 보고 종류별로 분별을 한다. 즉 재이용 할 것인지 소각 할 것인지, 분쇄하여 사용할 것인지, 아니면 분쇄하여 소각 할 것인지를, 그리고 분쇄한 것은 소각하여 열에너지로 이용하고 남은 재는 매립 할 것인지 아니면 다시 분쇄하여 충전제 등으로 재이용 할 것인지를 분별한다. 또 1차 분쇄된 것을 다시 조밀분쇄 하여서 다시 분류하며, 1차 분쇄한 것을 열분해하여 기름을 재생하기도 한다. 중요한 것은 재질을 잘 파악하여 정확하게 재활용 과정을 합리적으로 설계를 해야 하는 것이다.

그림 3은 FRP중에서 SMC의 재활용 설계를 상세하게 그림으로 나타낸 예이다. SMC scrap 및 폐차의 해체에서 나오는 폐기물 SMC를 파쇄하여 재생할 것인가 매립 할 것인가, 혹은 소각 후에 매립 할 것인가를 결정한 후, 재생하기 위해서 열분해 할 것인지 분쇄 할 것인지를 구체적으로 설계한 도표이다.

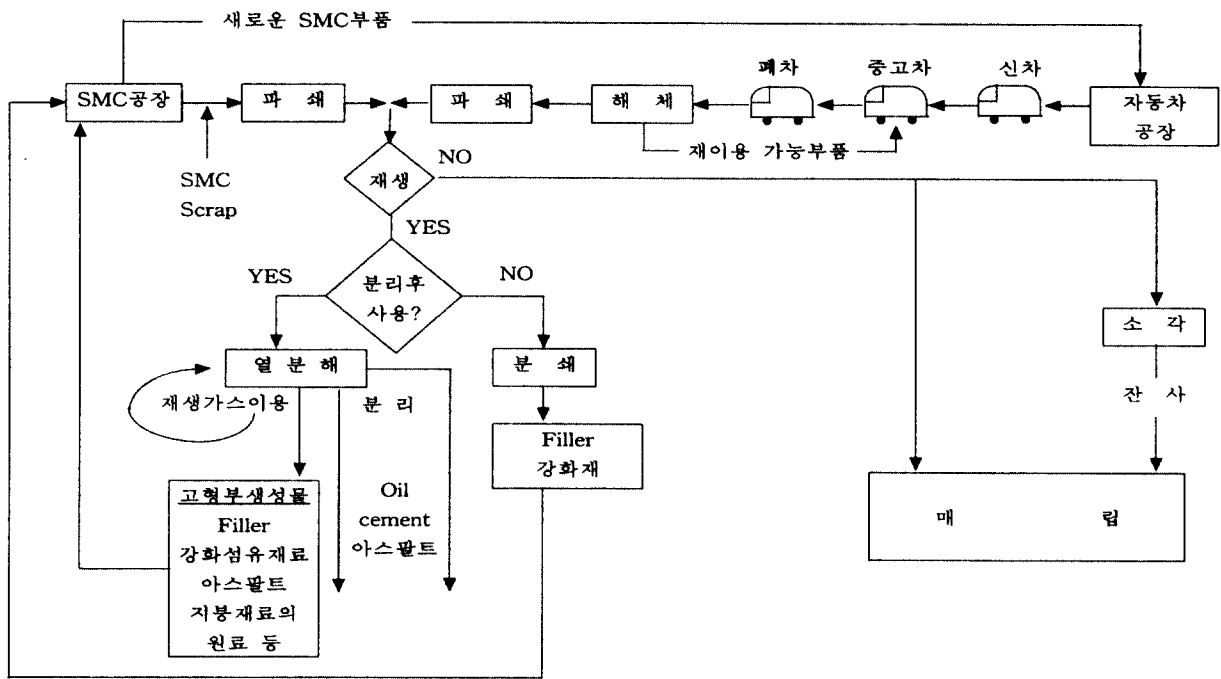


그림 2 FRP 폐기물 재활용 설계

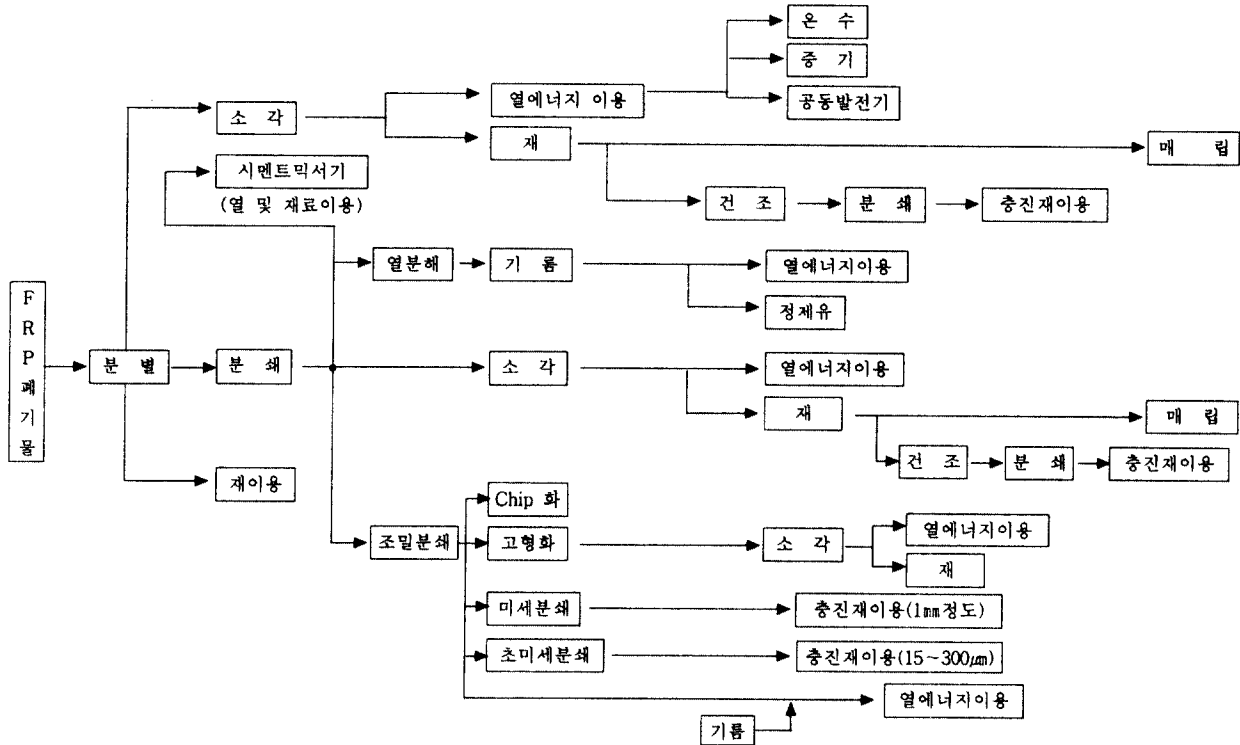


그림 3 SMC 재활용 설계

2.2 분리

해체기술로는 자동 절단장치의 개발 등을 생각할 수 있으며, 재생에 적당한 크기의 파쇄 조절기술, FRP와 이물질 간의 분리, 유리섬유와 수지성분의 분리, 분류기술 등이 주요 관건이다. 최근 전국에서 많은 FRP 선박이 만들어지고 사용되어지고 있으며, 약 반수 이상이 어선이고 나머지는 레저용 보트 등이 차지하고 있다. FRP 선박의 수명은 보통 15~20년정도이기 때문에 폐선 후에는 재활용을 위해서 해체해야 한다.

FRP 선박에는 FRP 재질뿐만 아니라 여러 가지의 구조재가 사용되어지고 있다. 예를 들어보면, 10톤의 배수량의 선박에서는 FRP가 7톤, 철강재가 1.4톤, 목재가 1.6톤정도로 이루어져 있다. FRP 선박의 해체처리에 있어서는 FRP재 외에, 철, 목재 등의 처리가 동시에 가능해야 하며, 분쇄, 소음의 발생이 적어야 한다. 분리방법에 관해서는 칼날, 슛돌 등에 의한 기계적 절단, 가스, 플라즈마 등에 의한 열적절단 외에 폭발절단, 물분사 절단(water jet), 건설기계에 의한 거시적 분리 및 화학적 분리, 열분해, 분쇄 등 미시적 분리로 나눌 수 있다.

2.2.1 거시적 분리

1) 슛돌에 의한 절단

스�돌을 사용한 FRP 절단시의 절단 에너지(소비 전력/단위 절단체적)는 연강재보다 1/30정도로 작고 쉽게 절단 가능하다. 슛돌의 경우에 절단 에너지는 슛돌의 냉각효과로 건식보다 습식 절단시 큰 값을 가지며, 또한 절단속도가 빠를수록 절단 에너지는 저하된다. 슛돌입자의 크기에 의한 영향은 연강재에서는 입경이 작을수록 절단성능은 우수하지만 절단속도가 크게 되면 별 영향이 없으며, FRP에는 입경의 영향은 거의 없다. 그리고 절단 에너지는 작아도 절단성능이 좋은 것은 FRP에는 비금속용 슛돌(SiC), 강재에는 금속용( $Al_2O_3$ )의 슛돌이 좋다.

그림 4(a)(b)는 절단속도와 슛돌의 비소모량의 관계를 표시하고 있으며, 절단속도의 상승에 의해서 비소모량은 증가하고 있고, 습식절단의 적용에 의해서 슛돌의 비소모량은 감소하며, 연강재에 대해서는 수10%, FRP재에 대해서는 1/100의 감소효과가 있다. 그림에서 절단속도가 빠름에 따라 슛돌의 온도상승이 크게 되고 입자의 탈락도 많아지기 때문에 습식 절단시의 수냉의 효과가 크게 작용하는 것을 알 수 있다. 그리고 슛돌 종류에 따른 비

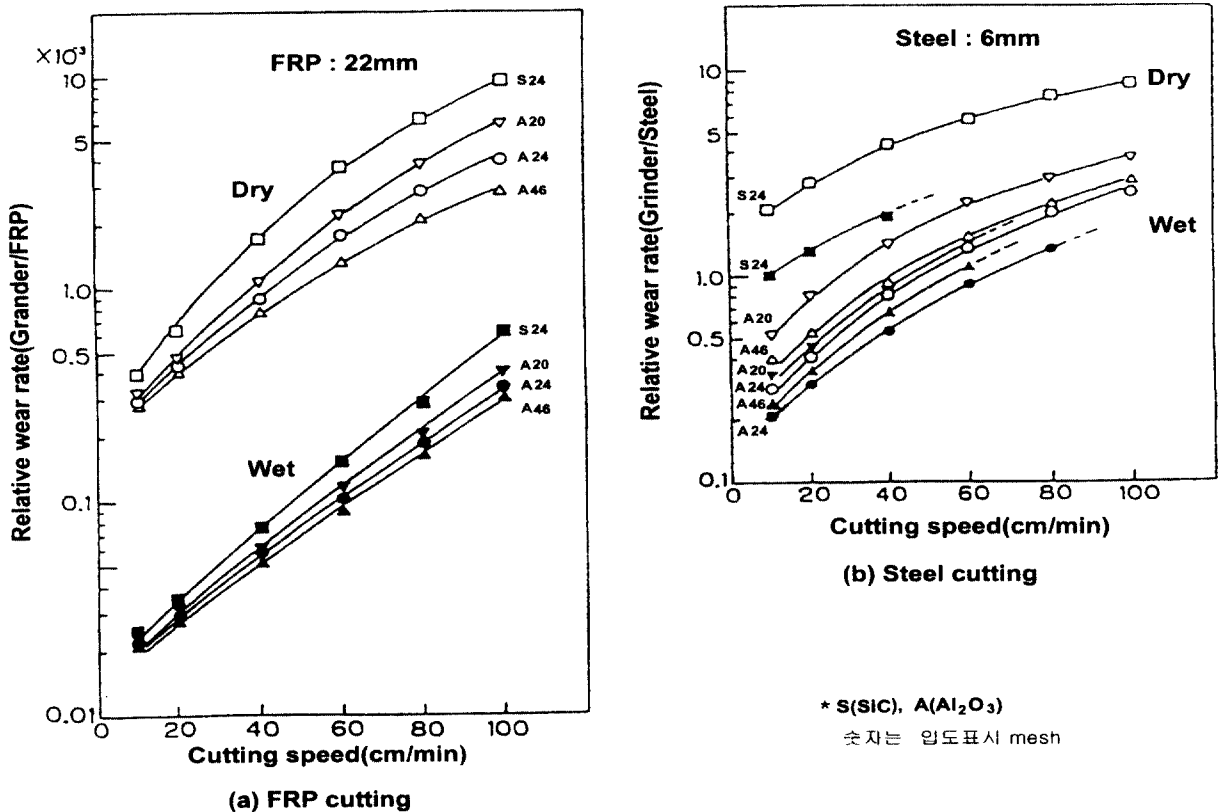


그림 4 FRP 및 강 절단시의 슛돌 비소모량

소모량은 건식, 습식, FRP, 강 및 절단속도에 상관 없이 금속용( $Al_2O_3$ )이 비금속용(SiC)보다 우수하게 나타났다.

FRP선은 FRP, 강구조물 및 목재 등의 복합 구조물이므로 절단을 할 때에는 금속에 대한 절단 성능이 최고로 중요하며 FRP선의 절단 자동화 설계를 위해서는 절단 에너지보다 오히려 슛돌 소모량이 적은 쪽이 유리하며, 이런 관점에서 볼 때 FRP선의 절단용 슛돌은 금속용 및 절단방식은 습식법의 적용이 유리하다. 그리고 건식절단에 있어 다량 발생하는 분진은 습식법에 있어서는 거의 발생하지 않으므로, 2차 공해방지를 위해서도 습식 절단법이 효과적이다.

## 2) 플라즈마에 의한 절단

열적 절단법으로서 플라즈마 절단법에 대해 살펴보면 통상, 금속 등의 도전체를 절단하는 경우에는 전극의 한 쪽을 절단재에 접촉하고, 토치전극과 절단재 사이에 플라즈마 아크를 발생시켜, 그 열을 이용해서 절단하는 플라즈마 아크 절단법이 사용되어지고 있다. 한편, FRP재와 같이 비도전성 재료의 절단을 행하는 경우에는 한 쪽의 전극을 노즐에 접촉하고 토치전극과 노즐사이에 플라즈마 아크를 발생시켜 플라즈마를 노즐로부터 분사시켜 그 열을 이용하여 절단하는 플라즈마 분사 절단법을 사용한다. 이 절단법은 플라즈마의 발생기구로부터 열효율이 나쁘다고 전해지고 있어서 별로 사용되지 않고 있다. 통상적 플라즈마 분사절단에서는 FRP재 중의 수지분의 연소를 동반하며 분진이 현저하게 발생한다. 그래서 연소를 방지하고, 분진을 감소시키기 위한 대책으로서 토치노즐 외곽의 원주방향으로 6개의 유수공을 설계하여, 냉각수의 일부를 플라즈마 기류의 주위에 분사하는 습식 절단법이 사용된다.

유수공의 위치 및 유수속도가 절단 가능한 판재의 두께에 미치는 영향을 살펴보면, 유수공이 플라즈마 분사 노즐에 가까울수록 또는 유수속도가 증가할수록 절단 가능한 판재의 두께는 감소한다. 그리고 절단 가능한 FRP 판재의 두께는 절단속도가 빠를수록 작아진다. 현재 습식법을 사용하므로 절단 가능한 두께는 감소하지만 20mm 정도의 FRP재의 절단은 가능하다. 그러나 판재 두께의 철평 FRP를 절단하는 경우, FRP의 절단속도는 강을 절단하는 경우보다도 1/4~1/2정도 늦어서 FRP재는 강재보다 플라즈마 절단이 어려운 재료임을 알 수 있다.

## 3) 폭약에 의한 절단

폭약으로 절단하는 것에 대해 지금까지의 보고된 바는 거의 없지만, 우선 FRP의 절단에 적당한 폭약의 특성을 살펴보자. 폭약에는 고체형, 분말상 점토질 등의 형상이 다른 것이 있으며, 폭발압력은 낮지만 발열성이 높은 것과 발열성은 낮지만 폭발압력이 높은 것이 있다. 이러한 폭약 중에 발열성이 높은 폭약은 FRP의 표면 수지층의 열전도가 나빠 표면 수지층만을 연소하는 정도이므로 절단력으로서 거의 효과가 없으며, 폭발력의 높은 것은 FRP에 대한 파괴력이 커서 FRP의 절단용으로서 적당하다.

## 2.2.2 미시적 분리

### 1) 화학적 분리법

화학적 분리법은 사용된 매트릭스 수지가 열가소성이나 열경화성에 다 적용할수 있는 방법이지만 현재에서는 주로 열경화성 수지가 경화하기 전에 solvent를 이용하여 강화재와 수지를 분리하는데 사용하는 방법이다. 열경화성 수지 복합재료의 경우 제품의 생산 공정에서 발생하는 원재료 상태의 스크랩이나 경화공정에 들어가기 전의 불량품의 재활용 문제를 고려해 볼 수 있다. 즉, 경화되지 않은 상태의 스크랩을 용매 탱크에 넣고 기계적인 교반을 거쳐 수지, 보강섬유 및 충전제를 분리한다. 대표적인 SMC의 구성 재료는 수지 26%, 유리섬유 28% 및 충전제 46%이므로 상당량의 재사용 가능한 유리섬유를 얻을 수 있다<sup>6)</sup>. 하지만 용매처리 문제가 간단하지 않으므로 유리섬유 보강재와 같이 값이 싼 복합재에 적용하기란 무리가 있다. 이 방법은 제품의 불량품이나 스크랩의 양이 지속적이며 다량으로 발생되어야 적용 가능한 방법이므로 어떤 면에서는 모순이 있으며, 현실적으로 적용되고 있지 않다.

### 2) 연소 혹은 소각기술

Combustion 혹은 incineration 방법<sup>7,8)</sup>은 생산 현장에서 가장 많이 사용되는 기술이다. 이것은 복합재료가 20~50% 정도의 유기 화합물로 구성되어 있기 때문에 산소 존재하에서 연소시켜 강화재 및 충전제를 분리하는 방법이다. 생산제품의 불량제품이나 스크랩이 연속적으로 많은 양이 생산되지 않을 경우 대부분의 생산 현장에서 손쉽게 채택하는 방법이며, 연소 후 발생하는 무기물은 약 50~80% 정도로 저급 제품 제조시 강화재 및 충전제로서 사용하기도 한다.

첨부제가 첨가된 복합재료의 소각시에는 공해를 유발하는 황화합물이나 질소 화합물 등은 산성비의 주범이 되며, 이것을 방지토록 집진시설 설치에 상당한 투자가 요구된다<sup>13)</sup>. 첨부제가 없는 복합재료는 공해가 거의 없이 소각된다. 폴리에스터나 에폭시 수지는 소각 후 거의 같은 양의 재(ash)를 남기며 매우 낮은 기계적 특성을 가진다. 재의 형상은 첨부제의 성분, 보강재 및 소각온도 등에 좌우된다. 예를 들면 복합재료 내에 유리섬유는 800°C 이상의 온도에서 녹기 시작하며 충전제가 있으면 1000°C 이상에서 녹는다. 가장 적합한 온도로 소각할 때 가장 적절히 사용할 수 있는 강화재 및 충전제를 분리하여 얻을 수 있다. 강화재 및 충전제는 콘크리트 제작에 사용되는 무기물질과 거의 흡사하기 때문에 소각 후의 강화재 및 충전제는 콘크리트에 사용될 수 있다.

### 3) 파쇄·분쇄기술

열가소성 수지 복합재료와는 다르게 폐기된 열경화성 수지 복합재료는 재생형이 불가능하기 때문에 폐기물을 가루(mill)를 내거나 작은 조각(granulated)으로 분쇄하여 새로운 복합재료의 부품제작에 섞어서 사용한다<sup>9-11)</sup>.

FRP의 파쇄·분쇄로서의 목표입도는 재생의 목적물에 따라 결정되는데 열분해 또는 연소에 대한 경우에는 적당한 파쇄로도 충분하며, filler로서 사용하는 경우에는 미세한 분쇄가 필요하다. 분쇄물 입도가 클 때는 섬유와 플라스틱의 복합입자 또는 다발상의 섬유가 많이 보여지지만 분쇄물 입도가 0.125mm 이하의 크기의 것에는 섬유가 대부분 단섬유(single fiber)로 풀어진 상태로 된다. SMC 등의 filler로서 이용하는 경우는 미세분말로 분쇄가 필요하기 때문에 hammer mill, diamond cutter, 세로형 mill 등에 의한 분쇄가 검토되고 있다.

약 20×20mm 크기의 조각은 chip board, light weight cement board, agricultural mulch 및 insulation 등의 제조에 사용될 수 있다. 즉, SMC 나 BMC로 만들어진 열경화성 수지 복합재료로부터 잘라진 스크랩(최고 3mm의 길이)은 충전제로서 사용될 수 있으며, 또한 roofing asphalt, BMC, polymer concrete, concrete aggregate 및 road paving materials 등에도 이용될 수 있다. 60 $\mu$ m 이하로 미세한 가루로 분쇄된 SMC는 다른 SMC, BMC 및 열가소성 수지 제품의 충전제로서 사용될 수 있다. 스크랩 형성과정에서 모여진 0.5~0.7mm 정도의 유리섬유는 충전제로서 사용될 수 있다. 이러한 방법으로 일부 유리섬유를 회수할 수 있고

재활용한다. 충전제로서 재사용될 때 활용도의 여부는 입자 크기 및 분포, 새로운 수지와와의 친화성, 경제성에 달려 있다.

## 2.3 재활용

재생기술은 크게 물질적 재생과 에너지적 재생으로 분류된다. 물질적 재생(그림 2참조)은 FRP 폐기물을 그대로 혹은 파쇄한 후에 매트릭스와 혼합성형하여 다른 제품으로 하는 재료 재생기술, 열 또는 화학약품으로 수지성분과 유리섬유를 분해해서 각각 이용하는 분해 이용기술 및 수지성분의 탄소와 유리의 실리카와의 반응을 시켜 탄화규소 및 휘스커 등을 만드는 반응 이용기술 등이 있다. 그리고 에너지적 재생은 폐열의 이용을 들 수 있으며 다음에 몇 가지 대표적인 기술을 간단하게 설명한다.

### 2.3.1 재료 재생기술

#### 1) Scrap 이용기술

폴리 우레탄이나 에폭시 수지로 된 SMC의 스크랩을 hot press에서 200°C 온도와 50~100bar의 압력으로 재생형 할 수 있다. 이러한 방법으로 재활용된 재료는 물성치가 매우 낮아 자동차용 바퀴 흙받이(mud flaps)와 같은 하중을 거의 받지 않는 곳에서나 사용된다. 이 재료에 binder 역할을 하는 열가소성 수지를 첨가하면 강도를 증가시킬 수 있다. Binder를 첨가하여 성형하는 기술은 모든 열경화성 수지 복합재료의 scrap에 적용할 수 있으나 제품의 물성이 떨어지므로 저급제품의 시장이 필요하다.

#### 2) 분쇄물 이용기술

FRP 분쇄물의 이용으로 무기재의 복합에는 시멘트 및 석고를 생각할 수 있다. 시멘트에 첨가하는 경우는 경량의 콘크리트를 위한 골재로서 사용하면 된다. 석고에 복합은 filler로서 사용된다. 그림 5는 FRP 분쇄물의 첨가량을 석고 100g에 대해 20g으로 하고 성형압을 변화시킨 경우의 밀도와 기계적 강도의 변화를 표시한 것이다.

그림에서 성형압이 높을수록 밀도가 높게 되고 비례적으로 압축강도가 증대하였다. 성형압 60MPa에서 압축강도는 50MPa로 최고치에 도달했으며, 굽힘강도는 성형압이 10MPa정도에서 24MPa로 최고치에 도달했다가 성형압이 60MPa로 증가함에 따라 20MPa로 오히려 감소하였다. 이것은 성형압력의 증가에 따른 탈수의 영향이 크게 작용한 것이다.

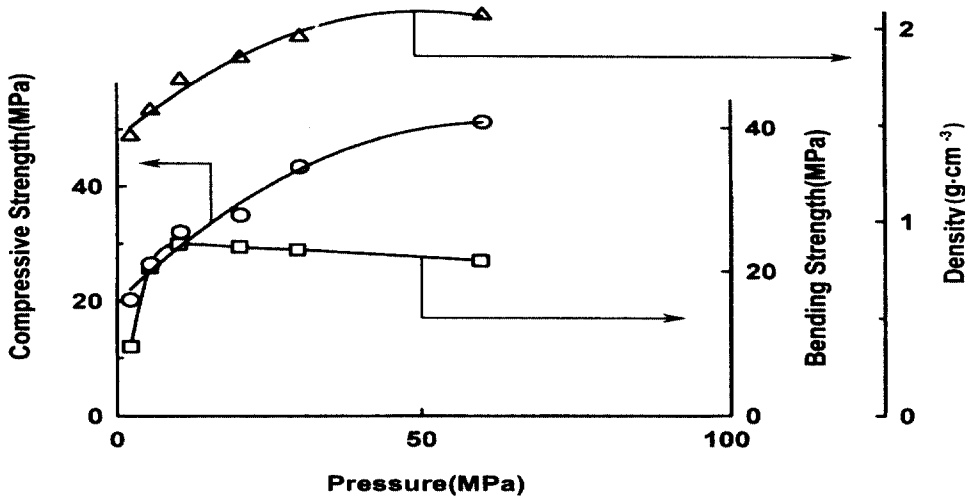


그림 5 성형압이 석고 복합체의 물성에 미치는 영향 FRP 분쇄물

FRP 분쇄물을 포함하지 않는 석고 경화체가 일거에 취성적으로 파괴하는 것에 반하여, FRP 분쇄물의 함량이 증가함에 따라 파괴하기까지의 변형이 크게 되어 서서히 파괴에 도달하는 것이 개선된 점이다. 그리고 drill에 의해 구멍을 뚫음에 견디며 동시에 볼트 너트에 의한 체결이 가능한 점도 통상의 석고와는 다른 점이다.

분쇄물 입도가 석고 복합체의 굽힘강도에 기여하는 효과는 입도가 작을수록 굽힘강도는 높게 되었다. 즉 입도가 1.0~0.5mm의 분쇄물에 비해 0.125mm 이하의 미세한 분쇄물의 굽힘강도는 약 2배인 30MPa이었다.

분쇄물을 관찰하면, 입도가 큰 분쇄물에서는 유리섬유가 묶음(bundle)이 되어 있는 것이 많이 확인되어지는 것에 반해, 분쇄물의 입도가 0.125mm 이하에서는 유리섬유의 대부분이 단섬유(single fiber)로 떨어져 있으며, 이것 때문에 높은 굽힘강도가 얻어진다. 압축강도에 대해서는 분쇄물 입도는 큰 효과를 가지지 못했다.

FRP 폐선에 상당한 부분은 목재나 발포재이기 때문에 filler로서 그 분쇄물을 사용하는 것이 기대되며 filler로서의 첨가는 자동차용 SMC를 중심으로 검토되고, filler의 30%까지를 대체 첨가하여 재이용하는 기술이 개발되어 있다.

### 2.3.2 분해 이용기술

#### 1) 화학적 분해 이용기술

FRP 폐기물을 화학적으로 강화재와 수지로 분해 한 후, 그 중 수지 폐기물 미분말을 불포화 폴리에스테르 원료에 혼입하여 얻어진 재생수지의

굽힘시험 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림 6은 혼입한 폐기물 수지량(wt.%)에 따른 재생수지의 굽힘강도를 plot하였는데, 폐기 수지량이 증가함에 따라 굽힘강도가 직선적으로 감소하고 있다. 이 점은 굽힘강도는 새로운 불포화 폴리에스테르 수지 분율에만 의존하고 있다는 것을 나타내고 있으며, 폐기물 미분말의 첨가는 굽힘강도에 효과가 없을 뿐만 아니라 오히려 저하시키고 있다.

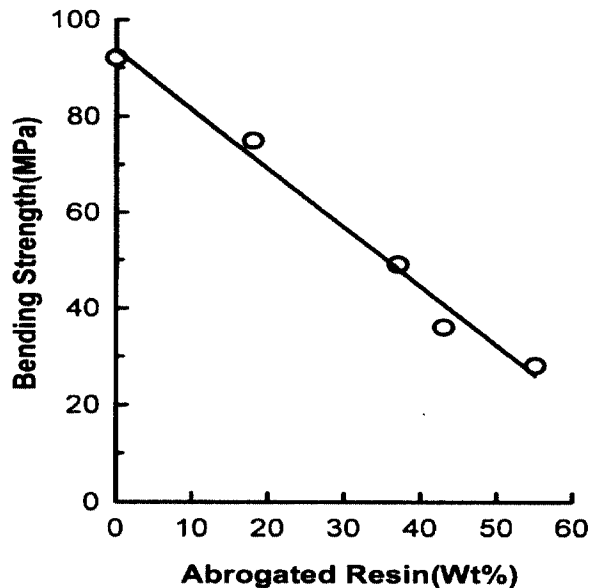


그림 6 재생수지의 굽힘강도

#### 2) 열분해(Pyrolysis) 이용기술

FRP 분쇄물을 filler의 일부 대체재료로서 사용하는 것은 유럽, 미국에 있어서도 현재 재이용의 주류가 되어져 왔다. 그러나 그 방법만으로는 수

가 모자라기 때문에 그 외의 재이용법이 검토되고 있다. 그 중에는 열분해에 의한 원료 회수방법이 있다. 열분해 공정은 불활성 가스의 분위기에서 가열을 하여 재료를 분해시키는 방법이므로 열분해 과정에서 온도가 낮을수록 분해되는 재료의 분자량이 커지며 원재료의 특성이 더 많이 남는다. 이 방법의 장점은 오염된 폐기물을 처리하는데 연소 방법과 함께 가장 적합한 방법이란 점이다.

대부분의 복합재료에는 무기물이 많아서 열분해 시에 많은 양의 고체 잔여물을 형성한다. 더욱이 열분해 공정 과정에서 형성되는 char는 mineral filler와 혼합되어 고체 잔여물의 보강재 역할을 해준다. 이 공정에서 발생한 오일과 가스는 특성이 뛰어나지 않기 때문에 주로 연료로서 사용된다. 예를 들면 약 760°C 정도로 SMC를 열분해시키면 72%의 고형성분, 14%의 Oil, 14%의 가스가 생성된다. 고형 성분은 CaCO<sub>3</sub>, 유리섬유 및 카본 등이다. 유리섬유는 기계적 물성이 저하되지만 주로 새로운 SMC 제품이나 콘크리트의 충전제로서 사용된다. 이 중에서 CaCO<sub>3</sub>는 충전제로서 사용 가능하며 아스팔트 포장재료에도 사용될 수 있다. 일반적으로 열분해 공정의 온도가 낮을수록 분해되는 재료의 분자량이 높아지므로 더 나은 특성의 재료가 남는다. 열분해 기술은 새로운 기술은 아니지만 복합재료의 재활용에 응용을 시도한 것은 최근의 일이다. 미국에서는 1988년과 1991년 사이에 Conrad Industries와 J. H. Beers 회사들에 의하여 시도되어 실용화되고 있고, 불활성 가스로서 수증기를 이용하는 열분해의 방법이 있다.

그림 7은 수증기를 이용한 열분해 방법으로 관상로에 셋팅한 석영유리의 튜브내에 물을 보내면서 FRP를 분해하였는데 10분간의 반응시간에서 형성물질의 변화를 온도에 따라 나타낸 것이다.

그림에서 500°C에서는 10분 사이에 대부분 분해가 완료하였고 가스상의 68%는 이산화탄소, 22%가 일산화탄소이지만, 유상의 주성분은 부탄산과 스티렌이며, 그외에 소량의 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 메틸 스티렌이 검출되었다. 유상 중의 스티렌 함량은 30%이며, 나머지 50%는 220°C 이상의 고비점 성분이기 때문에 증류에 의해 스티렌 등을 분리한다. 약 11%의 고상성분은 부탄산이다. 잔사의 주된 성분은 유리섬유이며, FRP의 중량의 45%이다.

이와 같이 열분해나 연소법의 공통의 문제는 대량의 잔사가 발생하는 것이다. 잔사는 비교적 아주 많기 때문에 매립을 피해서 재이용의 방법을 개발할 필요가 있다. 선박용 FRP는 탄산칼슘이나 그림 7 수증기 기류 중에서의 FRP 열분해 온도 의존

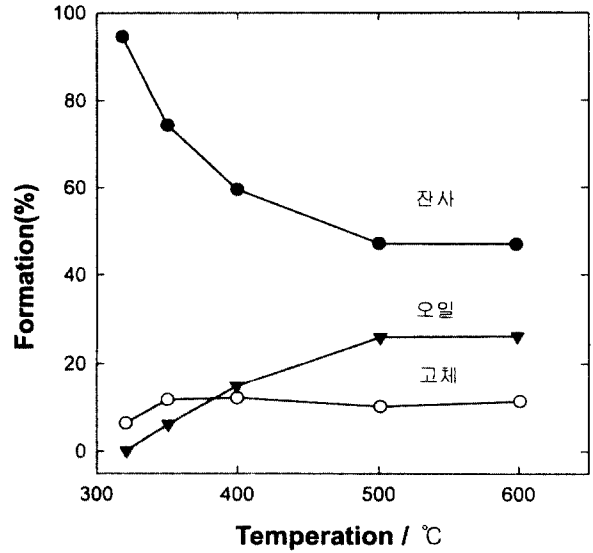


그림 7 수증기 기류 중에서의 FRP 열분해 온도 의존성 (반응시간 10분, 수량 29ml/min)

성(반응시간 10분, 수량 29ml/min)은 첨가제를 포함하고 있지 않기 때문에, 분해잔사나 연소잔사는 유리섬유와 표면도료의 성분 및 탄소원이 주로 되어 있다. 연소잔사 중의 유리섬유는 연소 후에도 일정형상을 가지고 있지만, 상당한 고온에서 열화되었기 때문에 대부분 인장강도나 가소성을 잃고 있다. 이것에 대해서 열분해 잔사는 500°C 정도의 온도에서, 비교적 단시간 동안 있기 때문에 유리섬유로서의 특성을 어느 정도는 가지고 있다. 약 460°C에서 열분해한 잔사의 유리섬유를 샘플링하고, 그 인장강도를 측정된 결과, 직경12 $\mu$ m의 섬유에 대해서 표준편차 0.5GPa로 극히 편차는 크지만 평균치는 1.3GPa를 얻었다.

그림 8은 각 온도에서 30분간 열처리한 E-유리섬유(12 $\mu$ m  $\phi$ )의 인장강도를 각 온도에 따른 변화를 나타낸 것으로 온도가 높을수록 유리섬유의 인장강도는 작게 되고 있는 것을 알 수 있다. 상온에서 400°C까지는 인장강도가 급격히 저하하다가 460°C에서부터 660°C사이에는 거의 변화가 없다. 전술한 460°C 열분해 잔사의 강도가 1.3GPa이라 했는데 그림 8의 460°C에서 30분간 열처리한 유리섬유의 강도가 0.85GPa정도인 것에 비교하면 열분해 잔사의 유리섬유는 상당히 우수한 인장강도를 유지하고 있는 것이다. 이것은 적절한 열분해 조건을 선택하면, 폐기물의 FRP에서 상당한 강도를 유지한 유리섬유를 분리 할 수 있다는 가능성을 나타낸 것이다.

잔사로부터 판상의 chopped strand mat를 빼내어 섬유함량 60%로 불포화 폴리에스테르 수지와



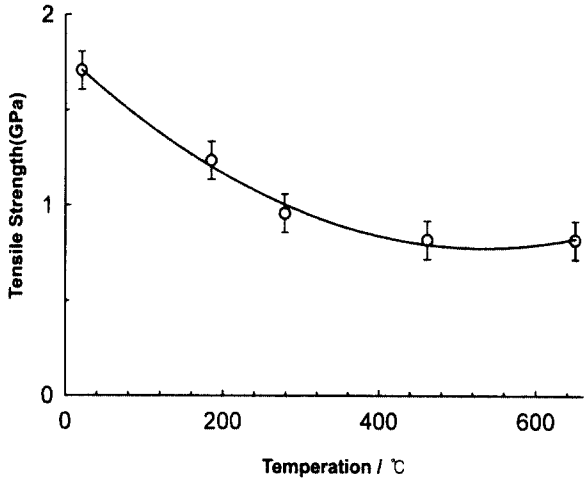


그림 8 열처리에 의한 E-유리섬유의 인장강도의 변화(30min)

복합화하여 굽힘강도 216MPa 정도의 FRP를 제작하였다. 이 결과는 열분해 후에도 유리섬유가 1.3GPa의 인장강도를 유지하고 있다는 전술한 결과와 같이 하고 있다.

잔사의 분쇄물을 이용한 경우에는 굽힘강도가 78MPa로 나타났는데, 이는 섬유 배향, 분산 및 파쇄시의 열화에 의한 영향일 것이다.

그림 9는 석고에 FRP 열분해 잔사를 첨가한 결과를 표시한 것인데 잔사 첨가량 5g/100g 석고까지는 압축강도는 증가하고, 굽힘강도는 감소하지 않았다. 또 복합체는 딱딱하고, 잔사 미첨가의 석고에 비교해 톱질단이나 연마에 있어 저항이 컸다.

그러나 전반적으로 검은색이며, 특히 10cm×10cm 타일을 시험 제작한 것에서는 상당한 약취가 있어서 내장용으로서의 실용성은 없다. 잔사를 세라믹스계 재료의 원료로서 사용하고 있는 경우는 그 성분구성이 문제가 된다.

선박용 FRP 폐기물을 연소처리한 잔사의 원소 분석의 결과를 표 2에 나타내었다. E-유리섬유의 성분이 대부분이며, 그 외 표면도장의 성분 및 미량의 반응축매 등으로 구성되어 있다.

표 2 FRP 연소 후 잔사의 성분조성

| 산화물                             | 량 / % | 산화물                             | 량 / % |
|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| *SiO <sub>2</sub>               | 51.8  | *Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.34  |
| *CaO                            | 20.6  | *Na <sub>2</sub> O              | 0.28  |
| *Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13.4  | Mg, Zr, Co                      | 2.73  |
| *B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 5.95  | 기타                              | 3.07  |
| *TiO <sub>2</sub>               | 1.83  |                                 |       |

\* : E-유리성분

또 이 잔사를 원료로 하는 벽돌 및 세라믹스로서의 결정화 유리도 검토되고 있다. 이 잔사를 1250°C 이상에서 용해·고화하면 청색의 투명한 유리가 된다. 이 유리는 안정하며 쉽게 결정화하지 않는다. 그러나 잔사를 가압 성형하고, 적당한 온도에서 열처리하면 결정화가 일어난다.

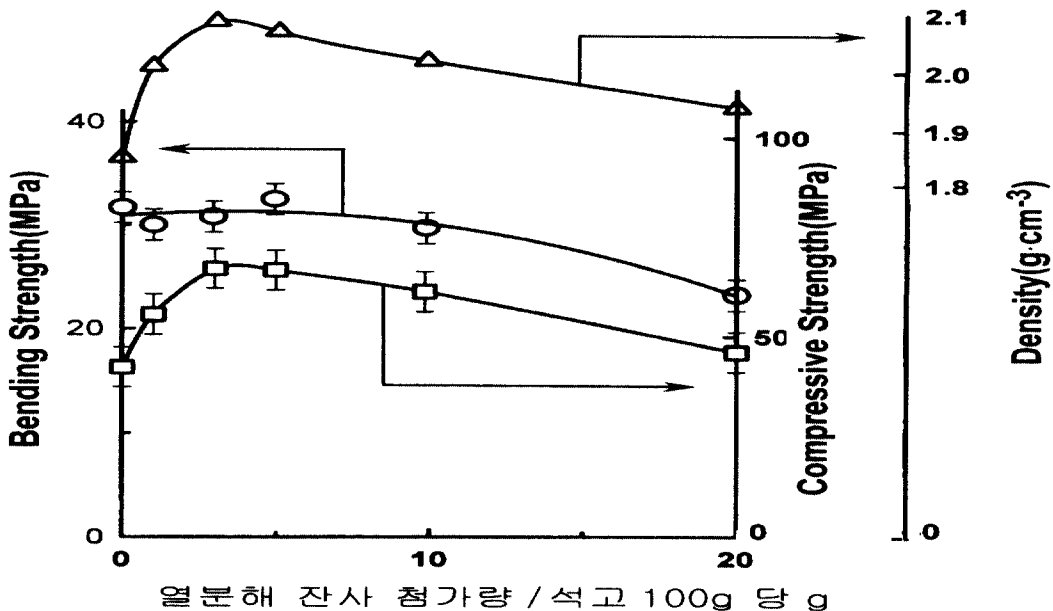


그림 9 FRP 열분해 잔사를 첨가한 석고 성형체의 강도

### 2.3.3 에너지적 이용

페플라스틱을 미세하게 분쇄하여 증유와 혼합하여 슬러리 연소하는 기술개발도 개발되었다. FRP에 있어서도 10 $\mu$ m정도까지 분쇄가 가능하기 때문에 연료로서의 이용에 대해서도 많은 기대가 모아지고 있다.

끝으로 정리를 하면 FRP를 10cm가량 조대하게 분쇄한 것을 시멘트 믹서기에 투입하는 것보다 소각을 하여 열의 이용과 동시에 소각 후의 잔사인 충전제로서 포함되어 있는 탄산칼슘, 수산화 알루미늄을 직접 시멘트의 원료로, 유리섬유도 마찬가지로 이용하는 방법이 바람직하다. 이런 방식으로 재를 매립할 필요도 없으며 석유재료의 고갈대책에도 기여를 하는 등 일석이조의 효과를 가져오게 된다.

### 2.4 재료 종류별 재활용 방법

대형 구조물에 사용되는 복합재료는 대개 폴리에스테르계 수지를 모재로 하므로 양적인 면에서 볼 때 glass/polyester-vinylester계가 가장 많고, glass/epoxy, glass/phenolic, carbon/epoxy 등의 순이다. 이것들은 기계적인 분쇄, 가열 및 가압을 통해 저급 제품의 주재료로서 활용이 가능하다. Graphite/PEEK 적층판의 경우 잘게 부순 후 압축 성형에 의하여 다른 제품을 성형할 수 있는 주재료로서 사용이 가능하다. 열가소성 수지와 같이 열경화성 수지는 재용융이 되지 않기 때문에 재활용 공정에서 비용이 보다 많이 든다. 또한 처리된 재료의 응용에서의 차이점은 열경화성 수지 복합재료는 재활용된 재료가 같은 기능을 가진 복합재료 제품의 주재료로서는 사용되지 않는다는 점이다. 그러나 분쇄 혹은 열분해 방법 등에 의하여 얻어지는 것은 충전제 등으로 사용이 가능하다. 하지만 충전제 자체의 가격이 매우 저렴하기 때문에 대체 충전제로서의 재사용에 제한적일 수밖에 없다. 열경화성 수지 복합재료를 재활용하는 방법에는 크게 세 가지 방법이 있는데 스크랩을 이용하여 새로운 복합재료를 제작 하는 것과 폴리머를 organic compound로 회복시켜 chemical raw material로 사용하는 것 및 조각시 폴리머 저장되어 있는 에너지를 최대한 활용하는 것이다.

FRP의 폐기물 중에 주요 대상은 수요가 가장 많은 유리섬유이다. 장섬유와 단섬유(short fiber)가 적절한 공정을 통하여 회수된다. 수지와 섬유가 화학적인 방법에 의하여 분리될 때 최초의 용도대로 재사용까지 가능하다. 처리 과정에서 섬유 표면

이 손상을 입게 되면 물성이 저하되므로 표면처리를 다시 할 수 있다. 단섬유의 경우 반복된 재사용으로 섬유길이의 감소 등으로 인한 물성을 보강하기 위하여 새로운 섬유를 첨가하여 사용한다. 약 1500 $^{\circ}$ C 이상에서 유리섬유는 재용융되어 새로운 섬유로 만들 수 있다. 재용융시 유리는 최초의 무정형 구조로 돌아가서 연신 과정을 거쳐 다른 형태의 재사용처를 찾을 수 있다. 폐 유리섬유의 단순 매립은 심각한 토양오염과 수질오염으로 인체에 해가 될 수 있으므로 다른 형태의 폐기 방법을 필요로 한다. 고성능 복합재료에 사용되는 케블라, 탄소섬유 및 보론섬유 등은 유리섬유에 비해 비싸므로 재사용에 보다 매력이 있다.

### 3. 맺음말

이상과 같이 고강도 섬유와 고분자 재료를 이용한 복합재료에 대하여 한정된 지면을 통하여 간략히 기술하였다. 보강소재의 활용은 복합재료의 개념이 확립되기 오래 전부터 계속되어 왔지만, 최근 탄소섬유와 같은 고강도 섬유를 사용한 고성능 복합재료가 개발되면서부터 섬유형의 보강소재들은 새롭게 관심의 대상이 되고 있다.

특히 자동차, 선박 등 구조재료에서는 현재 금속재료가 주로 사용되고 있지만, 보다 강하고 보다 가벼운 재료의 사용이 에너지 절약 차원에서 강하게 요구되고 있고, 새로운 기능성 재료의 필요성이 여러 가지 소재의 복합화를 유도하고 있다. 복합재료로서 이 요구를 만족시키는 것은 현재에도 기술적으로도 가능하지만 금속재료의 경제적 이점을 넘어서지 못하고 있다.

여기서 향후 복합재료에 있어서는 몇 가지 측면이 동시에 고려되어야 한다. 첫 번째로는 이미 개발되어 있는 소재의 특성의 이용을 보다 활성화하여 생산의 규모를 늘려서 생산비에서 경쟁력을 갖는 것이고, 두 번째는 경제성이 있는 성형기술 및 응용 기술개발이 추구되어야 할 것이며, 세 번째로는 전 산업분야에서 요구되는 새로운 특성을 충족시키는 보다 값싼 보강재 및 기지재의 개발이다. 그리고 마지막으로 FRP 폐기물의 재활용 관계를 보다 체계적인 연구 및 활용방안을 적극적으로 검토해야 한다.

세계적으로 섬유형으로 보강한 고분자 복합재료의 생산 및 수요가 꾸준히 증가하고 있는 만큼, 산업적인 측면에서도 지속적인 발전이 이루어질 것으로 예측되며, 특히 미래산업의 기술향상에 미치

는 영향을 고려할 때 21세기의 소재로서 고분자 복합재료는 매우 중요한 위치를 차지할 것으로 기대된다.

복합재료는 다른 소재에 비하여 그 역사가 대단히 짧은 소재임에 틀림이 없다. 현재 우리 나라에서는 이 소재에 대한 기본적인 data가 전반적으로 부족하여 현재 기본적인 데이터 베이스를 구축하는 단계라고 믿고 있다. 특히 복합재료가 갖는 heterogeneous와 anisotropic한 특성은 설계단계부터 최종 물성의 평가에 이르기까지 예측하지 못한 많은 결과들을 보여주고 있으며, 고분자 복합재료의 viscoelastic한 특성은 그 동안 구축된 고체역학 이론과 경험을 무색케 하기도 한다. 그렇기에 기술 선진국을 비롯한 많은 국가에서 이에 대한 기초적인 연구가 활발히 진행되고 있는 것이며, 국내의 학계와 산업계에서도 국내실정에 적합한 실용기술의 개발과 연구가 강력히 요구되고 있다. 앞으로 복합재료에 관한 연구가 활발히 수행되고 이의 응용이 확대되어 국내 소재산업과 이의 연관 산업의 발전에 소중한 기여를 할 수 있게 되기를 바란다.

#### 참고문헌

1. A. Weber, "Plastics, Rubber and Composites Processing and Application", 16 143(1991)  
P.W W. Jackson and D. Cratchley, J. Mech. Phys.Solids., 14, 49, 1966
2. P. Schaefer and A. G. Plowgran, 47th Ann. Conf., SPI, Feb. 7~9, 1994
3. T. Kitamura, 49th Ann. Conf., Composite. SPI, Feb. 7~9, 1994
4. H.Hamada, et al., 49th Ann Conf., Composite Inst., SPI, Feb. 7~9, 1994
5. B. Darrah, 49th Annual Conf., Composites Inst., The Society of the Plastics Industry, Inc. Feb. 7~9, 1994
6. J. C. Bradley, W. D. Graham, and R. Foster, 49th Ann. Conf., Composites Inst., SPI, Feb. 7~9, 1994
7. Graham and R. Crayton, SMC Automotive Alliance, 49th Ann. Conf., Composite Inst., SPI, Feb. 7~9, 1994
8. D. H. Kelly, Material Performance, 33(1), 72, 1994
9. K. Rusch, 48th Ann. Conf., Composite Inst., The Society of the Plastics Inc., Feb. 8~11, 1993
10. K. Butler, 46th Annual Conf., Composite Inst., The Society of the Plastics Industry Inc., Feb 18~21, 1991
11. J. Pettersson and P. Nilsson, 48th Annual Conf., Composite Institute, The Society of the Plastics Industry Inc., Feb. 8~11, 1993
12. C. N. Curcuras, et al., SAE Int'l Congress and Expo, Detroit, Mi, Paper 910387, P1~16, Feb~Mar '91, Feb~Mar., 1991
13. 김병선, 황병선, "고분자과학과 기술", 10(1), 20, 1999