

불포화 폴리에스터 (UPR)에 폴리우레탄을 첨가하여 강인성을 부여한 유리섬유 복합소재

백창완¹ · 장태우¹ · 김태희¹ · 김혜진¹ · 김창윤² · 김현국^{1,†} · 서봉국^{1,†} · 임충선^{1,†}

¹한국화학연구원 정밀화학융합기술연구센터, 44412 울산광역시 중구 중가로 45

²울산테크노파크 정밀화학소재기술지원단, 44412 울산광역시 중구 중가로 15

(2021년 05월 25일 접수, 2021년 06월 10일 수정, 2021년 06월 23일 채택)

Glass Fiber Composite Material with Polyurethane Toughener in Unsaturated Polyester Resin (UPR)

Chang Wan Baek¹, Tae Woo Jang¹, Taehee Kim¹, Hye Jin Kim¹,
Hyeon-Gook Kim¹, Changyoon Kim², Bongkuk Seo^{1,†} and Choong-Sun Lim^{1,†}

¹The Research Center for Advanced Specialty Chemicals, Korea Research Institute of Chemical Technology,
45, Jongga-ro, Yugok-dong, Jung-gu, Ulsan 44412, Korea

²Fine Chemical And Material Technology Support Department, Ulsan Technopark 15, Jongga-ro, Jung-gu,
Ulsan 44412, Korea

(Received May 25, 2021; Revised Jun 10, 2021; Accepted Jun 23, 2021)

요약: Unsaturated Polyester Resin (UPR)은 유리섬유와 같은 강화제와 함께 사용되어 복합재료로 사용된다. 열경화성 수지인 UPR은 복합재료의 다양한 성형법 중 생산성이 우수하고 대량생산에 유리한 sheet molding compound (SMC) 성형법으로 산업에서 사용되고 있다. UPR을 기지재로 하는 섬유강화 복합재료는 가볍고, 물성이 뛰어난 장점이 있지만 충격에 약하여 깨지기 쉽고, 경화 이후에는 부피가 감소하는 단점이 있기 때문에 강인성과 유연성을 부여할 수 있는 폴리올과 캡핑제를 달리하는 폴리우레탄 4종을 합성하여 첨가하여 그 단점을 극복하고자 하였다.

Abstract: Unsaturated Polyester Resin (UPR) is in general used as a resin to prepare for composite materials with reinforcing materials such as glass fibers. UPR, a thermosetting resin, is used in industry to prepare for sheet molding compound (SMC) molding prepreg that has excellent productivity and is advantageous for mass production among various molding methods of composite materials. The fiber-reinforced composite material using UPR as a matrix material is light and has the advantage of excellent physical properties, but it is weak against impact and is fragile. Four types of polyurethane were synthesized and added to UPR resin to overcome the shortcomings.

Keywords: Glass fiber, Sheet molding compounds, Unsaturated polyester, Polyurethane, Composites

1. 서론

폴 고분자 복합소재 중 하나인 섬유 강화 플라스틱 (FRP, fiber reinforced plastic)은 열경화성 수지를 기지재(matrix)로 사용하고 섬유를 강화제로 사용한다. 열

경화성 수지의 종류로는 불포화 폴리에스터 수지 (UPR, unsaturated polyester resin), 비닐 에스터 수지 (vinyl ester resin), 페놀 수지(phenolic resin), 에폭시 수지(epoxy resin) 그리고 폴리이미드 수지(polyimide resin) 등이 있다. 섬유는 유리섬유, 탄소섬유 그리고 Kevlar 섬유 등이 있다[1].

이러한 FRP는 기계적 성질이 우수하여 치의학용 의치상(denture base)[2], 항공기용 wing 및 동체(fuselage)[3],

[†] Corresponding author: Bongkuk Seo, Choong-Sun Lim
(bksea@kriect.re.kr, chsunlim@kriect.re.kr)

풍력 발전용 블레이드[4] 그리고 철도용 침목[5] 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. 특히 자동차의 테일게이트[6], 외판 그리고 후드 등 금속 외장재를 대체할 수 있어 모빌리티의 경량화를 목적으로 사용되고 있다.

열경화성수지를 사용하는 경우 프레스를 이용한 압축성형이 가능하다. 압축성형은 기지재와 강화제의 혼합물을 가열된 금형에 넣어 압력을 가하는 것이다. 본 연구에서는 sheet molding compound (SMC) 방법으로 진행하였다. SMC는 수지와 섬유뿐만 아니라 충전제, 저수축제, 증점제 등을 혼합하여 prepreg 형태로 만들어서 일정 기간 보관이 가능하며 금형의 형태에 따라 다양한 product를 만들 수 있는 등 생산성이 우수하고 대량생산에 유리하다는 장점이 있다[7-10].

그 중 UPR은 가벼움, 물성의 우수함 그리고 저렴한 가격 때문에 경량화를 목표로 하는 섬유 강화 복합소재의 기지재로 적합하다. 하지만, 충격에 약하여 깨지기 쉽고 기지재에 섬유의 함침 정도가 부족하면 기계적 물성이 떨어지는 등 단점이 있다. 또한, 경화 후에는 7~8%의 수축 때문에 제품의 치수 안정성이 감소한다는 보고가 있다[11]. 이러한 단점을 극복하기 위해 고무입자를 혼합하거나 액상 우레탄 수지나 저수축제인 폴리스티렌을 첨가하는 등 UPR을 기지재로 하는 복합소재에 강인성을 부여하기 위한 연구가 이뤄지고 있다[12-15].

본 논문에서는 UPR을 기반으로 하고 폴리우레탄을 첨가하여 유리섬유 복합소재의 단점을 극복하고자 하였다. 나아가 금속 소재를 대체할 수 있는 경량화 소재에 대한 연구를 소개한다. 폴리우레탄과 UPR을 blending하여 강인성과 유연성 등의 향상에 기여하는 정도를 확인하기 위해 4가지 폴리우레탄을 합성하여 일정한 양을 첨가하였다. 폴리우레탄의 종류에 따라 유리섬유 복합소재의 기계적 물성 측정과 파단면 분석을 통해 물성 증가에 가장 효과적인 폴리우레탄을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료 및 시약

불포화 폴리에스터 수지는(Unsaturated Polyester Resin)은 세원화성사의 B303 제품, 유리섬유는 (주)한국ACM에서 제공하는 Owens Corning (2.5 cm) 제품, 탄산칼슘(CaCO₃)은 Rex Material사의 S3000 제품을 제공 받아 사용하였다. 촉매는 Sigma-Aldrich 사의 dibutyltin dilaurate (DBTDL)를 사용하였다. poly propylene glycol과 poly tetra hydrofuran, 1,1,1-tris (hydroxymethyl) propane, hexamethylene diisocyanate, hydroxyethyl acrylate (HEA), 2-ally phenol (2AP), styrene, tert-butyl peroxybenzoate, zinc stearate, magnesium oxide,

hydroquinone은 Sigma-Aldrich사의 제품을 구매하여 사용하였다.

2.2. 폴리우레탄 합성 (PU, polyurethane)

합성한 폴리우레탄 (PU)은 총 4가지이며, Table 1에 나타냈다. 폴리올 (polyol) 160 g과 1,1,1-tris(hydroxymethyl) propane 1 g을 500 ml 반응기에 넣고 80°C, 120 rpm의 조건에서 혼합한다. 반응기 내부를 진공으로 만들어서 불필요한 가스 혹은 수분을 제거한 후, 반응기 내부를 질소로 충전하여 질소 분위기가 유지되도록 한 다음, hexamethylene diisocyanate 26 ml와 촉매 0.4 ml를 첨가하여 폴리올 사슬의 각 말단에 isocyanate group을 형성시킨다. 이때 사용된 촉매는 acetone과 DBTDL을 250:1의 비율로 혼합하여 사용하였다. 40분 동안 반응시킨 후 capping에 사용될 시약 40 ml와 촉매 0.2 ml를 넣고 2시간 동안 반응시킨 다음 진공을 이용해 미반응 물질을 제거하고 capping이 완료된 폴리우레탄을 얻었다 (Fig. 1).

2.3. Sheet Molding Compound

2.3.1. Prepreg 조성물 제조

Table 2에는 폴리우레탄을 첨가하지 않은 prepreg를

Table 1. Types of PUs

Name	Polyol (0.04 mol)	Capping (0.16 mol)
PU-1	polypropylene glycol	2-ally phenol (2AP)
PU-2	polypropylene glycol	hydroxyethyl acrylate (HEA)
PU-3	poly tetra hydrofuran	2-Ally phenol (2AP)
PU-4	poly tetra hydrofuran	hydroxyethyl acrylate (HEA)

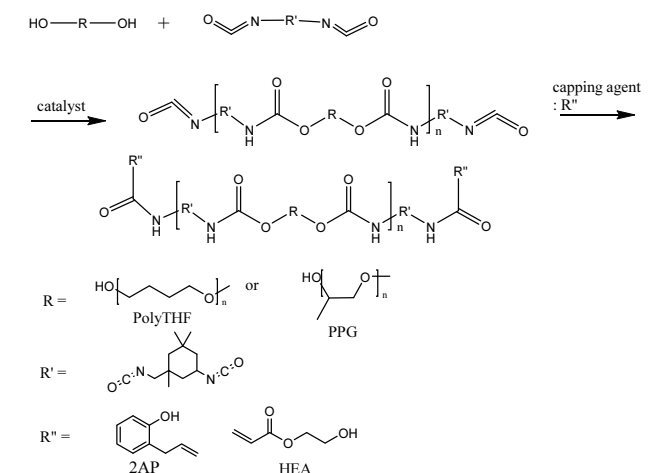


Figure 1. Reaction scheme of polyurethane.

‘Ref’로 표시하여 조성을 나타냈다. 무기필러는 탄산칼슘, 산화마그네슘, 아연 스티레이트 등의 무기성분을 혼합하여 사용하였다. Table 2에 표시된 resin 등의 물질을 혼합하고 약 15분 동안 상온, 400 rpm의 조건에서 기계적 교반하여 제작하였다. Table 3에는 폴리우레탄을 6 phr으로 첨가하는 prepreg의 종류를 나타내었다.

2.3.2. Prepreg 제작 과정

30 cm × 30 cm 크기의 비닐 위에 prepreg가 쉽게 떨어질 수 있도록 이형제를 뿌렸고 18 cm × 18 cm size로 조성물 3개의 층과 유리섬유 2개의 층을 차례로 번갈아 가며 쌓았다. 유리섬유는 2.5 cm의 chop 형태인 것을 사용하였고, 유리섬유가 한 곳에 뭉치지 않도록 고르게 분산하여 층을 쌓았다. 본 실험에서는 밀대와 10 kg 추를 이용해서 유리섬유 함침이 가능하게 했고 만들어진 prepreg는 은박지로 봉인하여 N₂ 분위기 그리고 상온 환경이 유지되는 장소에서 3~4일간 숙성하였다. Table 3에서와 같이 제조된 프리프레그 방법이 UPR에 PU-1을 섞은 경우는 프리프레그는 UPU-1으로 표기하였다.

2.3.3. 성형

Press기기(P 200 E, COLLIN)의 윗면은 165°C, 아랫면은 145°C로 설정하고 5 bar에서 금형을 약 15분 동안 가열한다. 가열된 금형에서 prepreg가 닿는 면적에 이형제를 뿌린 후, 준비된 prepreg를 넣고 70 bar에서 5분

간 압력을 하였다. 성형이 끝나면 금형을 꺼내어 상온에서 5분 동안 냉각하였다. 제작되는 SMC는 3~4 T (3~4 mm)으로 얻었다.

2.4. 폴리우레탄 합성 (PU, polyurethane)

2.4.1. FT-IR, GPC 그리고 SEM 분석

폴리우레탄의 합성 결과는 fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, Nicolet 6700, Thermo Scientific)을 사용하였고 wavenumber 500~4000 cm⁻¹의 범위에서 16번 스캔하였다. Gel permeation chromatography (GPC, 1260 Infinity II LC, Agilent Technologies) 분석을 실시할 때는 폴리우레탄이 녹은 THF용액을 0.45 μm size로 syringe filter를 사용한 후 고형물을 제거한 후 사용하였고 25°C에서 분석하였다. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM, MIRA3, TESCAN) 분석은 각 층격 시편의 파단면을 Pt을 15 mA에서 90초 동안 coating하여 500배 확대하여 분석하였다.

2.4.2. FT-IR, GPC 그리고 SEM 분석

인장 / 굴곡 / 충격 시편의 시험 규격은 각각 ASTM D 638 / ASTM D 790M / ASTM D 256을 따라 실험하였다. 각 규격에 맞는 시편을 제작하여 인장 및 굴곡 시험은 만능재료시험기(UTM 5982, INSTRON)를 이용하였다. 인장 시험은 그립 사이의 거리가 115 mm가 되도록 하고 5 mm/min의 속도로 측정하였고, 굴곡 시험은 support span의 사이의 거리가 48 mm가 되도록 하고 1.2 mm/min으로 측정하는 3점 굽힘 방법을 사용하였다. 충격 시험은 Izod type의 테스트 장비(JJHBT-6501, JJ-test)를 사용하여 측정하였다. 각각의 시편 중 가장 높은 값과 가장 낮은 값을 제외하고 나머지의 평균값을 계산하였다.

Table 2. Components of Prepreg

	Ref
Resin (Unsaturated Polyester)	37.7
Diluent (styrene monomer)	1.3
Hardener (tert-butyl peroxybenzoate)	0.5
Inorganic fillers (CaCO ₃ , Zinc stearate, Magnesium oxide etc)	60.5

Table 3. Types of Prepreg

Name	Blending (UPR + 합성 PU, 6 phr)	
	UPR (resin)	
Ref (prepreg)		-
UPU-1	UPR	PU-1
UPU-2	UPR	PU-2
UPU-3	UPR	PU-3
UPU-4	UPR	PU-4

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR 및 GPC 결과

FT-IR 분석을 실시하여 각 폴리우레탄의 capping 전과 후의 상태를 Fig. 2에 나타내었다. 폴리우레탄이 capping 후에는 wavenumber 값이 약 2,270 cm⁻¹인 isocyanate group (-NCO)의 peak가 사라지는 것을 이용하여 capping의 완료를 판단하였다. 또한, 우레탄 결합이 이루어지면서 3350 cm⁻¹ 부근에서 amine (-NH)과 1,720 cm⁻¹ 부근에서 carbonyl group (C=O) peak를 확인하였다[16]. Capping의 종류에 따라 2AP로 capping할 때는 750 cm⁻¹ peak에서의 benzene ring이 나타나는 것을 확인하였다.

GPC 분석을 실시하여 각 폴리우레탄의 Mn (수평균 분자량)/ Mw (중량평균분자량)/ PDI 값을 조사하여

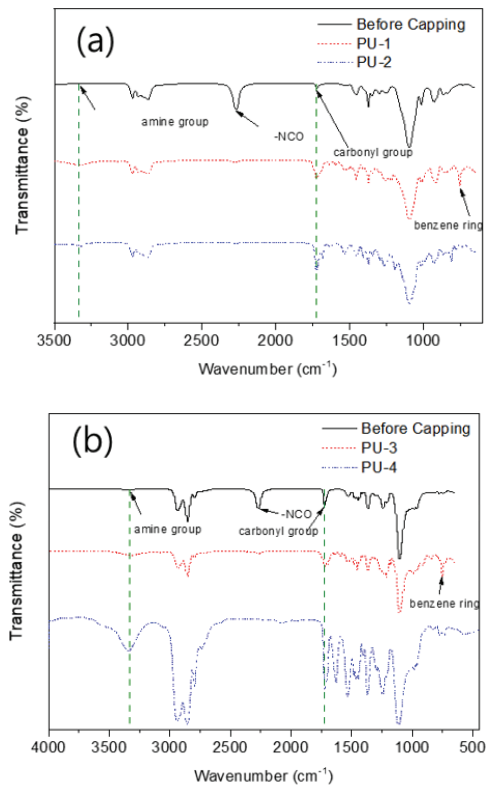


Figure 2. FT-IR of PU: (a) PU-1, and PU-2, (b) PU-3, and PU-4.

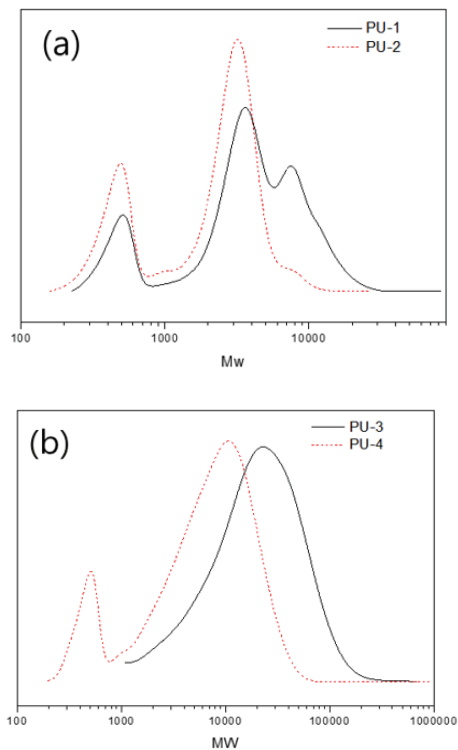


Figure 3. GPC data of PUs.

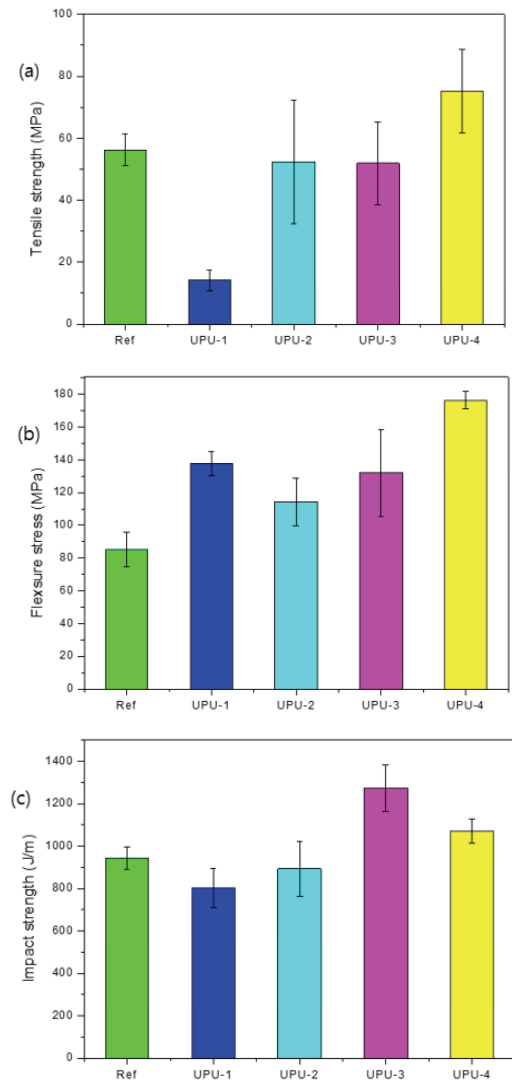


Figure 4. Mechanical properties of SMC with polyurethanes: (a) tensile strength, (b) flexural strength, (c) impact strength.

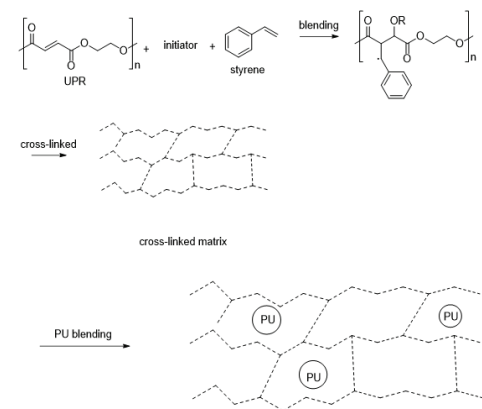


Figure 5. Image of cross-linked PU and UPR.

Fig. 3에 나타내었다. PU-1의 경우 1,891 / 5,097 / 2.7, PU-2의 경우 1,129 / 2,552 / 2.3, PU-3의 경우 10,537 / 28,963 / 2.7, PU-4의 경우 2,319 / 9,348 / 4.0으로 나타났다.

3.2. 기계적 물성

폴리우레탄 첨가 후 인장, 굴곡 그리고 충격 시험의 결과에 대해서 Fig. 4에 나타내었다. 시편에 배열되어 있는 유리섬유의 방향과 힘의 방향이 일치하지 않으면 유리섬유가 충분한 에너지를 흡수하지 못하기 때문에 기계적 물성이 감소한다는 보고가 있다[17]. 본 논문에서는 유리섬유의 배치를 랜덤하게 하고 폴리우레탄의 첨가에 따른 기계적 물성 향상 효과에 대해 확인하였다. 기계적 물성이 우수한 것은 UPU-3과 UPU-4이며 그 중에서도 가장 우수한 UPU-4는 인장, 굴곡, 충격 강도에서 각각 33.5%, 107.2%, 13.6%가 증가하였다. 개시제에 의해 라디칼이 생성된 UPR은 styrene과 반응하여 가교가 형성되고 그 결과, matrix간 cross-link를 이룬다 [18]. 이 조성물과 PU-1, 2, 3, 4가 일정한 비율로 blending이 되어 두 고분자 사슬은 얽히고 설켜서 Fig. 5와 같이 polymer network를 형성한다[19]. 이 network에는 urethane

group과 인접한 UPR 사슬의 hydroxyl group이 있다. 이 때, group간의 수소결합이 작용하여 안정적인 구조를 만들어 강인성과 유연성을 확보하는 등 기계적 물성 향상에 기여하는 것으로 보여진다[20].

3.3. 파단면 조사

Fig. 6과 같이 유리섬유 복합소재의 충격 시험의 파단면을 SEM으로 분석하였다. 유리섬유는 랜덤하게 배치되어 조성물 사이에 위치한 것을 확인하여 원으로 표시하였다. Fig. 6(a)에서는 유리섬유에 고분자 파편 등이 붙어 있지 않았지만, 폴리우레탄이 포함된 Fig. 6(b), (c), (d), (e)에는 유리섬유에 고분자 파편 등이 붙어 있다. 고분자 파편이 많다는 것은 유리섬유와 조성물 사이에 전단력이 강하게 작용하여 함침이 원활하게 이루어졌다고 생각할 수 있다. 이러한 파편 등은 Fig. 6(d), (e)에 해당하는 UPU-3과 UPU-4에서 가장 많이 관찰할 수 있었다. 이것으로 보아 PTHF의 폴리우레탄 (PU-3와 PU-4)이 첨가됨에 따라 유리섬유와 조성물 사이의 접착이 더 강하게 이루어진 것으로 보인다[21].

4. 결론

UPR과 폴리우레탄(PU-1, 2, 3, 4)를 blending하여 유리섬유 복합소재의 단점인 강인성과 유연성 등을 보완하고자 하였다. UTM 분석 결과, UPU-3은 강인성 향상이 우수하였고 UPU-4는 유연성 향상에 우수하였다. 또한, Ref와 UPU-1, 2, 3, 4을 SEM으로 분석한 결과를 보면 폴리우레탄을 첨가하는 것은 유리섬유 함침에 더 유리하였다. 그 중에서도 PU-3과 PU-4는 유리섬유와 고분자 조성물 사이의 상호간에 작용하는 결합력을 더 강하게 하여 기계적 물성 향상에 기여한 것으로 보인다.

감사의 글

이 연구는 “2021년도 산업통상자원부 연구비 지원에 의한 소재부품기술개발사업 (과제명: CDM형접착소재 및 해체공정기술 개발, 과제번호: 20011124)”과 한국화학연구원 ‘미래 모빌리티용 첨단 정밀화학소재 개발 (SS2141-10)’ 사업의 지원을 받아 수행된 연구결과임.

References

1. J.D. Nam, K. Ahn, *Polym. Sci. Tech.*, **6**, 459-469 (1995).
2. J. Bae, *J. Korean Dent. Soc.*, **47**, 17-24 (2009).
3. B.G. Yi, S.W. Seo, M.H. Song, *J. Comput. Struct.*

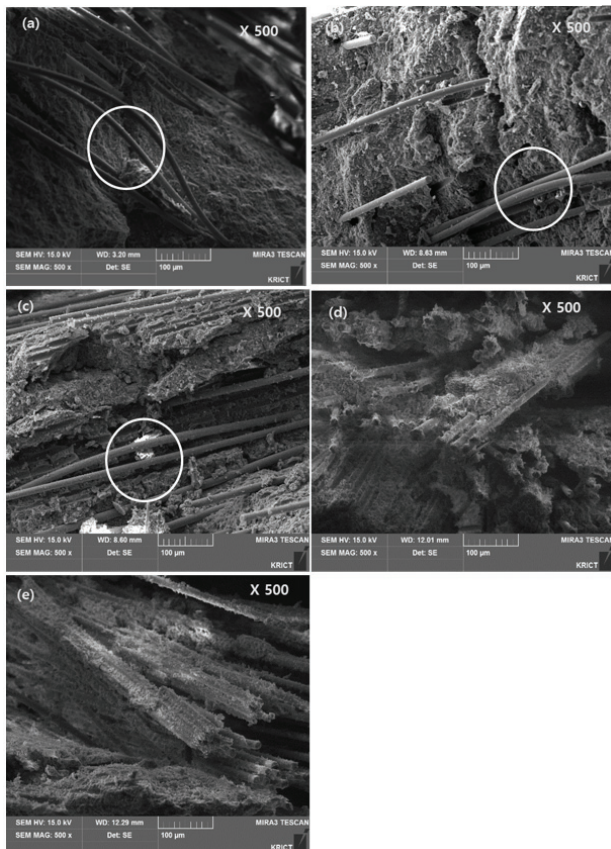


Figure 6. Fractured images of SMC: (a) Ref, (b) UPU-1, (c) UPU-2, (d) UPU-3, (e) UPU-4.

- Eng. Inst. Korea*, **33**, 95-101 (2020).
4. K.S. Kim, S.J. Park, *Elast. Compos.*, **46**, 118-124 (2011).
 5. C.H. Hwang, W.K. Han, I.S. Gwak, I.C. Back, *J. Korean Soc. Adv. Comp. Struc.*, **10**, 1-7 (2019)
 6. P.C. Lee, Y.K. Ko, J.U. Ha, S.R. Lee, J.Y. Lee, K.S. Kim, K.S. Song, Y.M. Kim, S.H. Yun, D.H. Kim, *Auto Journal*, KSAE, **27**, 1114-1114 (2019).
 7. B.S. Kim, B.S. Hwang, *Polym. Sci. Tech.*, **10**, 20-34 (1999).
 8. J.H. Yoo, P.S. Shin, J.H. Kim, S.I. Lee, J.M. Park, *J. Adhes. Interface*, **21**, 65-70 (2020).
 9. J.H. Kim, P.S. Shin, S.I. Lee, J.M. Park, *J. Adhes. Interface*, **31**, 27-33 (2020).
 10. B.G. Cho, S.S. Lee, M.H. Cho, *Polym. Sci. Tech.*, **6**, 314-325 (1995).
 11. D.H. Lee, Y.K. Jung, G.Y. Choi, H.G. Kim, K.E. Min, K.H. Seo, J.C. Lim, I.R. Jun, *Polymer (Korea)*, **25**, 375-384 (2001).
 12. C.E. Park, *Polymer (Korea)*, **14**, 266-272 (1990).
 13. G.B. Bae, S.G. Lee, H.J. Yoon, J.D. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**, 588-593 (2012).
 14. D.H. Kim, J.Y. Kim, K.D. Seo, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**, 616-626 (1993).
 15. Y.G. Hwang, K.E. Min, G.Y. Choi, W.S. Kim, D.H. Lee, L.S. Park, K.H. Seo, I.K. Kang, I.R. Jun, *Polymer (Korea)*, **25**, 71-77 (2001).
 16. K.H. Jin, U.R. Cho, *Elast. Compos.*, **49**, 31-36 (2014).
 17. H.J. Won, D.G. Seong, J.W. Lee, M.K. Um, *Compos. Res.*, **27**, 52-58 (2014).
 18. R.A. Poillucci, C.J. Hansen, *TURI: Lowell, MA, USA* (2013).
 19. D. Tang, C. Qin, W. Cai, L. Zhao, *Mater. Chem. Phys.*, **82**, 73-77 (2003).
 20. C.Y. Park, *Elast. Compos.*, **49**, 245-252 (2014).
 21. H.S. Cho, J.S. Chung, S.J. Baek, W.J. Choi, J.J. Kim, S.K. Yoon, J.C. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 339-343 (2012).