

폐석분과 페타이어 칩을 충전제로 한 혼성복합재 (Hycom)의 제조 및 계면현상 연구

황택성[†] · 차기식

Preparations and Interfacial Phenomena of Hybrid Composites (Hycom) Containing Wasted Stone Powders and Tire Chips

Teak-Sung Hwang[†] and Ki-Sik Cha

요약

본 연구에서는 슬러지 및 페타이어 칩(WTC)으로부터 얻은 폐석분을 충전제로 하고 불포화 폴리에스테르 수지(UPE)를 결합재로 하여 고분자 혼성복합재를 제조하였다. 또한 무기 충전제와 매트릭스 사이의 계면 결합뿐만 아니라 매트릭스 내의 충전제의 분산을 향상시키기 위하여 실란(γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane(γ -MPS))을 이용하여 표면처리를 하였다. 혼성복합재의 구조적 특성과 기계적 물성에 대한 이 무기 재활용 충전제의 함량과 농도의 영향은 Mercury Porosimeter 및 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

ABSTRACT

In this study, wasted stone powders (WSP) obtained from sludge and Wasted Tire Chips (WTC) as fillers have been used to formulate polymer hybrid composites based on Unsaturated Polyester (UPE) resin. To further enhance not only the interfacial bond between the inorganic filler and the polymer matrix, but also the filler dispersion by wetting the particulate surfaces to uniformly spread the resin during the mixing, silane coupling agent [γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane (γ -MPS)] was used. The influences of organic recycled fillers' contents and the concentrations of coupling agent in polymer hybrid composite formulations have been investigated from a mechanical and microstructural point of view through Mercury Porosimeter and SEM.

KEYWORDS : HYBRID COMPOSITE, WASTED STONE POWDER, WASTED TIRE CHIP, RECYCLING, SILANE COUPLING AGENT, POROSITY

• 2000년 10월 18일 접수(received on October 18, 2000), 2000년 11월 12일 채택(accepted on November 12, 2000)

• 충남대학교 화학공학과 (Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea).

† 주저자 (Corresponding author): e-mail: tshwang@cuuvic.chungnam.ac.kr

1. 서론

최근 들어 세계 각국은 각 산업분야의 급격한 발달에 따라 자원 소모량이 크게 증가하고 있으며 이로 인한 자원의 고갈에 대하여 심각한 문제를 제기하고 있다. 이와 같은 자원의 고갈에 대비하여 대체자원의 개발 및 자원의 재활용에 대해 많은 연구를 하고 있으며, 자원의 무기화도 우려되고 있다. 따라서, 부존자원이 부족한 우리 나라에서는 자원의 고갈에 대비한 대체자원의 활용이 절실히 요구되고 있으며, 이러한 대체자원을 저가의 단순기능적 성격을 벗어나 고품격, 고기능성의 환경 친화적 소재로 개발하는 것이 시급한 과제로 대두되고 있다. 또한 폐기물로 인한 환경오염의 심각한 사회적 문제가 대두되면서 폐기물을 재활용한 복합재의 개발이 절실히 요구되고 있다.^[1-4]

이러한 폐기물 중 폐석분 및 페타이어는 그 발생량이 상당히 많으며 대부분 처리방법이 한정되어 있는 실정이다. 국내의 경우 석재 채석장에서 원석을 채굴하여 건축용 석판재 등으로 가공하는 과정에서 석재의 약 60% 정도가 폐석이나 석분 슬러지로 손실되며 이 중 폐석의 일부만이 도로포장용 쇄석골재로 재활용되고 폐석분은 플라이 애쉬 및 탄산칼슘과 더불어 폴리머 콘크리트의 첨가제로 이용되고 있는 실정이며^[5] 최근 한국자원연구소에서는 인조석 판재에 대한 활용방안 연구가 진행된 바 있다. 또한 페타이어의 경우 국내(2천만 개/연) 및 미국(3억 개/연)의 발생량 중 대부분이 매립(landfilled), 야적(stockpiled) 또는 방치(dumped)됨으로 인해 화재 및 모기, 쥐들의 서식으로 많은 문제점을 야기하고 있으며 이로 인해 소모되는 비용도 미국의 경우 7.5백만 불/연을 초과하고 있다. 이러한 페타이어는 열이용, 원형이용 및 분말가공이용을 통해 재활용 방안을 찾고자 하는 노력들이 현재 활발하다.^[6]

따라서 본 연구에서는 이러한 폐석분 및 페타이어를 재자원화하기 위해 화학적 특성이 뛰어난 열경화성 고분자 혼성복합재를 개발하고^[7,8] 페타이어의 함량 및 실란 커플링제의 처리에 따른 복합재의 충전제 및 매트릭스 사이의 계면 현상을 Mercury porosimeter 및 SEM을 이용하여 관찰하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

본 연구에서 매트릭스 수지로 사용한 불포화 폴리에스테르 수지는 애경화학(주)에서 생산되는 이소프탈릭형 수지(PS-5321)를 사용하였으며, 폐석분은 (주)보령석재의 화강암 절단시 발생하는 석분 슬러지를 표준망체 250mesh에 걸러서 통과분을 세척한 후 복합재 제조 충전제로 사용하였다. 또한 γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane(γ -MPS)는 Aldrich사의 순도 99%의 특급시약을 사용하였으며, 페타이어는 한국자원재생공사로부터 구입한 것으로 승용차용 래디알 타이어를 1, 2차 파쇄를 거쳐 5cm 이하의 rubber chip 상태로 만든 후, 자력선별기 및 분쇄기를 거쳐 5mm 이하의 페타이어 분말을 만들어 크기별로 screening하여 포장한 표준망체 40mesh 이하의 것을 사용하였다. 또한 복합재 제조시 사용된 개시제(initiator)는 t-butylperoxybenzoate(TBPB)를 사용하였고, 증점제인 MgO(Magnesium oxide)와 내부이형제인 Zn-St(Zinc-stearate)는 애경화학(주)의 제품을 사용하였고 기타 시약은 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 기지(Matrix)와 충전제(Filler)의 혼합

주충전제인 WSP의 0wt%~40wt%를 페타이어 칩(Organic filler)으로 치환하여 Matrix 수지인 불포화 폴리에스테르 수지에 가사 시간을 고려하여 개시제, 증점제, 내부이형제 및 커플링제를 일정비율로 첨가한 후 교반 믹서를 사용하여 혼합하였다. 이때 충전제에 대한 매트릭스 수지의 비율은 30wt%로 각각의 배합비로 보장하여 실험하였다.

2.2.2 표면처리^[9]

무기 충전제의 표면을 개질화시키기 위한 실란 커플링제의 처리는 n-부탄올과 증류수의 공용매에 각각 충전제의 0, 1, 2, 3wt% 비율로 첨가하며 60~70°C에서 2시간 이상 교반하여 가수분해에 의해 표면처리가 발생하도록 하였으며, 동일 온도에서 1차 건조 후 120°C에

서 2시간 이상 건조하여 분산시킨 후 50°C 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하였다. n-부탄올/증류수 공용매의 무게비는 95 : 5이며 공용매의 사용 목적은 실란 커플링제를 충전제 표면에 균일하게 처리하였다.^[10]

2.2.3 복합재의 성형 및 시편 제조^[11]

자체 제작한 금형(150×150×20mm)을 사용하여 사전 분석한 성형조건을 토대로 매트릭스 수지(30wt%)에 충전제를 70wt%(inorganic filler 대비 organic filler 비율 0~40wt%)로 혼합하고 가사시간을 고려하여 첨가제를 첨가한 후 무게비로 혼합된 시료를 금형에 넣어 Hot-press에서 성형시켰다. 각각의 성형조건으로 온도는 180°C이고, 압력은 33Kgf/cm²로 사용하였으며, 가열시간은 20분이고, 성형이 끝난 후 압력을 유지한 채 1시간 동안 냉각시켰다.

2.2.4 복합재의 다공도 분석

고무함유 복합재의 다공도를 Micromeritics Instrument사의 Mercury Porosimeter Auto Pore IV 9500을 이용하여 WTC 함량 및 표면처리에 따른 다공도의 변화를 관찰하였다.^{[12], [13]}

2.2.5 주사전자현미경(SEM) 관찰^[4]

제조한 복합재 내의 Matrix와 충전제간의 계면상과 shape를 관찰하기 위해 복합재의 충격강도 실험으로부터 얻은 sample의 파괴 표면을 Philips사의 JSM 840A SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 시료

를 gold coating한 후 1,000~2,000배의 배율에서 시료의 표면을 관찰하였다.

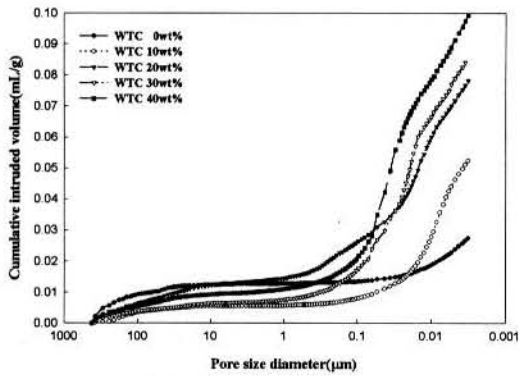
2.2.6 흡수성 시험

실내·외용 건축 복합재는 water resistance가 유지되어야 하므로 본 실험에서는 이러한 용도로 제품이 활용될 경우를 대비하여 ASTM D570 Standard test method for water absorption of plastics를 통하여 3×1×1/8 in의 시편을 제작하여 24시간 동안 페타이어 양의 증감 및 표면처리의 효과에 따른 복합재의 흡수성을 측정하였다.

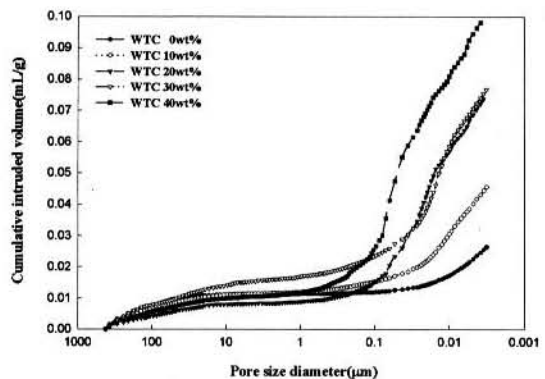
3. 결과 및 고찰

3.1 복합재의 다공도 분석

Figure 1은 2wt% 실란 커플링제 처리 전·후의 30wt% 수지가 함유된 복합재(Hycom)에 대한 다공도 측정결과이다. Figure 1에서 볼 수 있듯이 유기 충전제의 증가는 전체적인 복합재의 다공도를 증가시키고 제품의 혼합과정 및 작업성을 낮추게 하지만 경량화 및 pore size를 이용한 제품의 응용에 사용될 수 있다. 그러나 이러한 다공도는 커플링제를 사용함으로써 줄일 수 있으며 복합재를 좀더 컴팩트하게 만들어 물성을 개선하는 역할을 할 것으로 사료된다. Figure 2는 0.1µm보다 작은 크기에서의 기공별 총 압입부피(Total intruded



(a) Before silane treatment



(b) After silane treatment

Figure 1. Total intruded volume vs. pore size diameter.

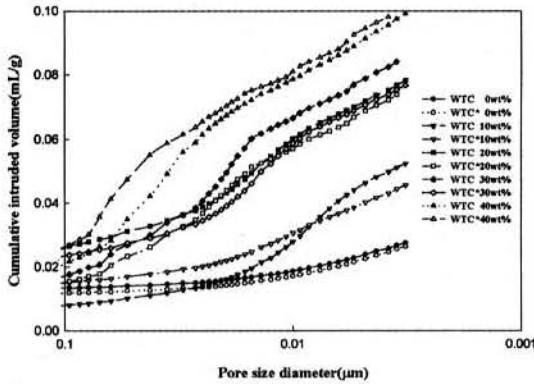


Figure 2. Total intruded volume vs. pore size diameter (under 0.1 μm) of Hycom samples.

volume)를 나타낸 그림이다. 0.1 μm 이하의 pore 영역에서 WTC 함량이 0, 20, 40wt%에서는 실란 커플링제의 다공도에 대한 효과가 거의 없었지만 10, 30wt%에서는 표면처리를 함으로써 다공도가 급격히 감소함을 알 수 있고 총 압입부피가 500 μm 정도에서 시작하여 100~10nm 근처에서 WTC 함량이 증가할수록 커플링제 처리에 무관하게 급격한 증가를 나타내었다.

Figure 3은 기공크기별로 각각의 표면처리 전·후의 수는 압입부피를 측정된 것이다. Figure 3에서 보듯 표면처리를 통해 전반적인 부피를 낮추므로써 다공도를 감소시킬 수 있을 것으로 사료된다. 또한 WTC 함량에 따라 각각 다른 pore size에서 부피의 급격한 변화를 가져오는데 순수 WSP로 충전된 경우에는 500~100 μm 사이, 10wt% 및 20wt% WTC로 충전된 경우에는 500~100 μm 사이와 10nm 근처의 두 곳에서, 30과 40wt%

WTC로 충전된 경우에는 100~10nm 사이에서 급격한 volume의 증가를 보이는 것으로 보아 유기 충전제의 함량에 따라 pore size의 분포가 변하는 것으로 사료된다.

3.2 주사전자현미경(SEM) 관찰

Figure 4와 Figure 5는 2wt% 실란 표면처리 전·후 및 WTC 함량에 따른 복합체의 표면구조 변화를 관찰하기 위하여 30wt%의 수지를 사용한 복합체의 충격강도 시험 후 얻은 샘플의 파단면을 관찰한 대표적인 전자현미경사진이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 표면처리를 하지 않은 복합체의 경우 결합체 내에 충전제의 분산이 균일하지 않아 파단면이 매우 고르지 않으며 매트릭스가 충전제를 wetting시키지 못하여 매트릭스와 충전제 사이에 계면이 존재하는 것이 관찰되나 Figure 5의 실란 커플링제에 의한 표면처리 후의 SEM 사진에서는 분산성의 향상에 따른 무기 충전제와 매트릭스의 계면분리현상이 발생하지 않음을 알 수 있다.

Figure 4에서 WTC 함량이 30wt% 이하까지는 복합체의 파단면에서 커다란 공극을 관찰할 수 있으나 40wt%에서는 공극이 거의 발생하지 않았고 수지의 뭉침현상도 감소되었음을 알 수 있고 2wt%의 γ -MPS로 표면을 처리한 복합체의 경우 WTC 함량이 증가하면서 파단면이 매우 고르게 분포되었으며 공극의 발생이 거의 없는 것으로 보아 결합체 내에 충전제의 분산이 균일하게 되었음을 알 수 있다.^[15] 이는 WTC 함량이

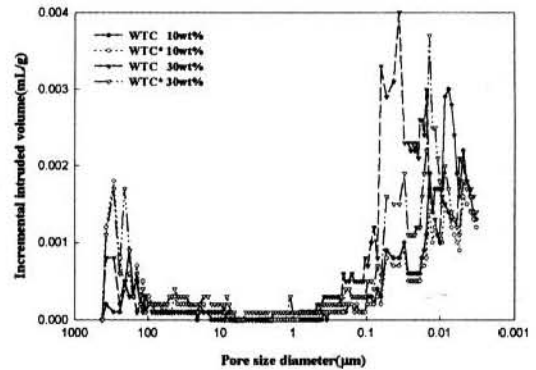
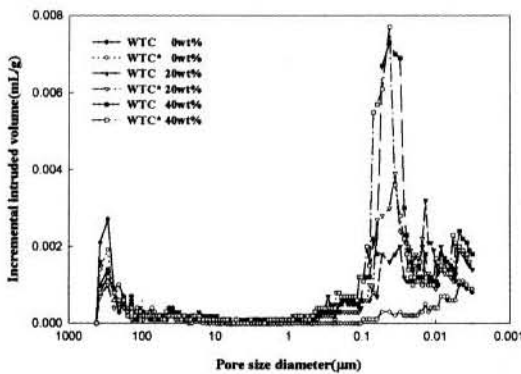


Figure 3. Incremental intruded volume for Hycom samples before (no mark) and after (*) silane treatment.

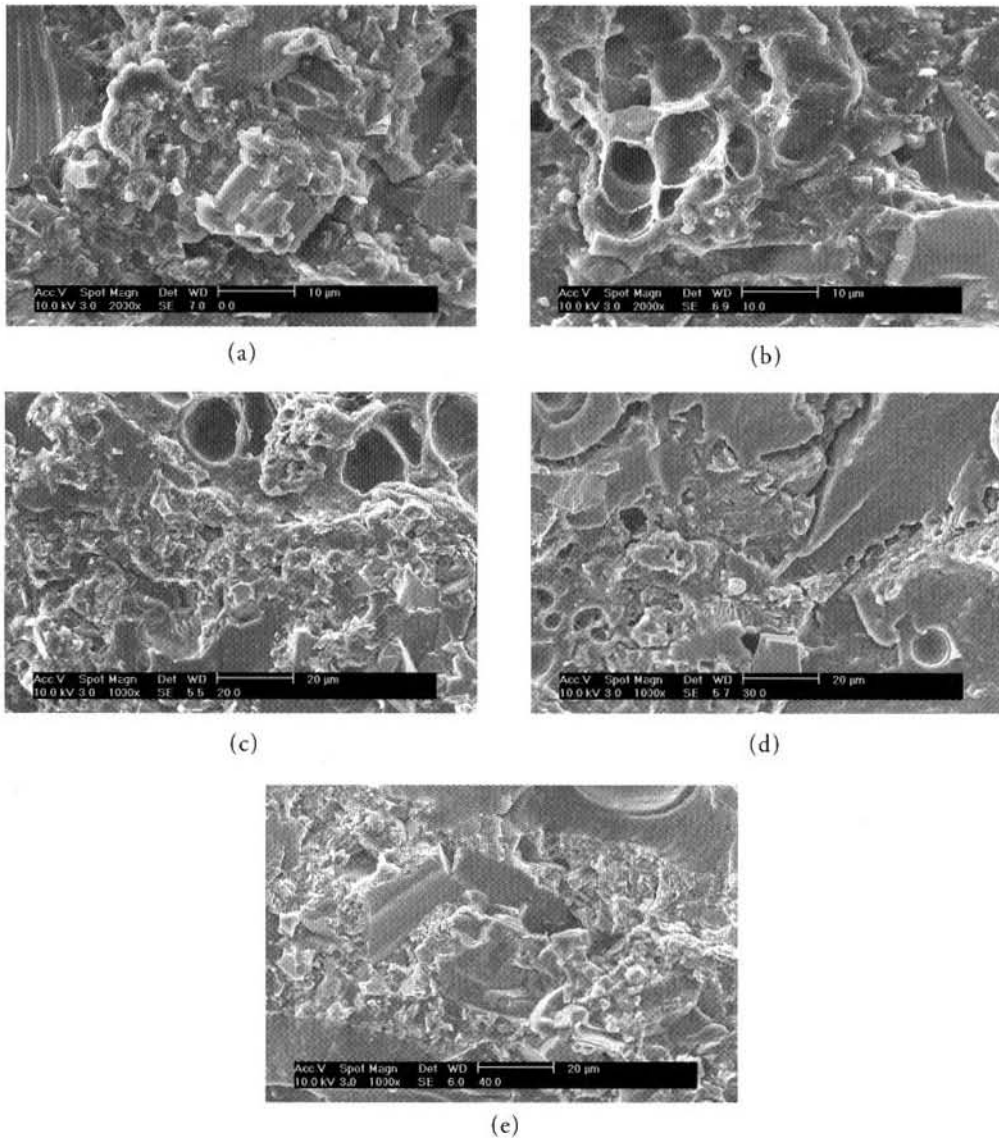


Figure 4. SEM photographs of Hycom samples before silane treatment.

- (a) At 0wt% WTC content (b) At 10wt% WTC content (c) At 20wt% WTC content
 (d) At 30wt% WTC content (e) At 40wt% WTC content

30~40wt%로 증가하면서 유기 충전제가 복합재 형성시 서로 가교반응을 할 수 있는 충분한 양이 되면서 수지 및 무기 충전제의 분산을 향상시킨 것으로 사료된다.

3.3 흡수성 시험

Figure 6은 30wt% matrix 수지가 함유된 복합재의 흡수성 실험을 나타낸 것이다. 실란 표면처리가 되지 않은 순수 폐석분 충전제로 만든 복합재를 기준으로 WTC 함량에 따라, 그리고 실란 표면처리 후의 흡수율

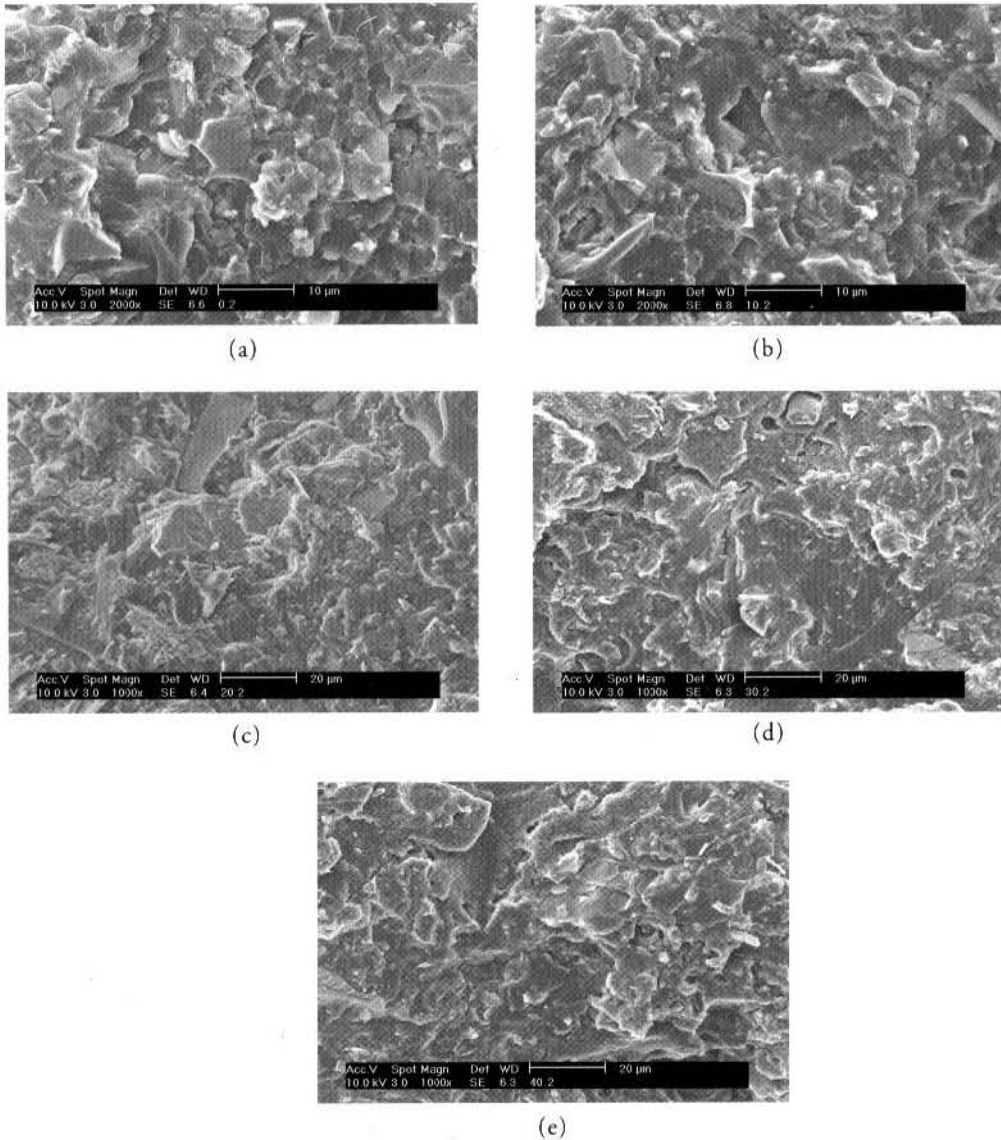


Figure 5. SEM photographs of Hycom samples after 2wt% silane treatment.

(a) At 0wt% WTC content (b) At 10wt% WTC content (c) At 20wt% WTC content
(d) At 30wt% WTC content (e) At 40wt% WTC content

을 그래프로 나타내었다.

그림에서 보듯이 표면처리를 하지 않은 경우 WTC의 함량이 30wt%까지는 흡수율이 완만하게 증가되나 40wt%에서는 처음의 3배 이상으로 급격하게 증가하지만 silane으로 표면처리를 한 경우에는 WTC 함량에 따른 흡수율의 증가가 전체적으로 둔화되는 경향을 보인

다. 이와 같은 현상은 무기 충전제의 친수성을 실란 표면처리를 통하여 소수성으로 바꾸어 줌으로써 매트릭스와의 결합력을 증가시켜 매트릭스와 충전제 사이 또는 무기-유기 충전제 사이의 다공도를 감소시켜 전반적인 흡수율을 둔화시킨 것으로 추측된다. 흡수율 곡선의 기울기로 판단한다면 표면처리를 하지 않은 경우

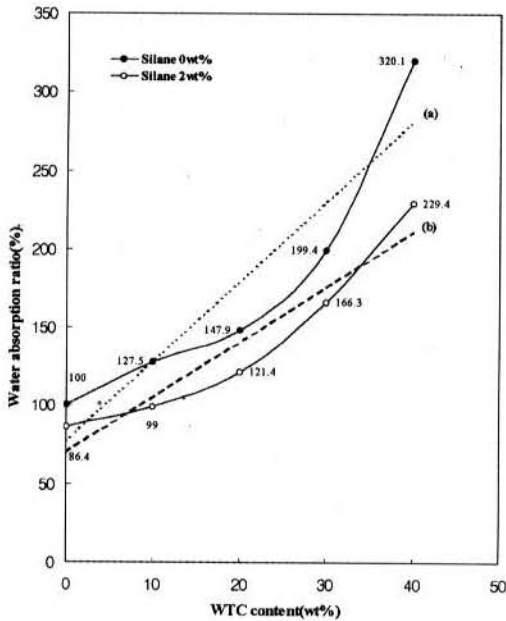


Figure 6. Absorption ratio for Hycom samples according to WTC contents.

(a) $Y = 5.121X + 76.56, R^2 = 0.8688$

(b) $Y = 3.533X + 69.84, R^2 = 0.9190$

가 표면처리시보다 약 1.5배 정도 흡수율이 더 크게 나타남을 알 수 있다.

4. 결론

폐기물을 이용한 새로운 고분자 혼성복합제(Hybrid Composite: Hycom)의 제조에서 재생 유기 충전제의 영향을 관찰하기 위해 불포화 폴리에스테르 수지에 무기 충전제(Wasted Stone Powder)를 재생 유기 충전제(Wasted Tire Chip)로 치환하면서 시편을 제작하였고 충전제 표면의 미세구조의 변화에 대하여 관찰하였다. 또한 충전제 표면을 실란 커플링제로 처리하여 표면개질화 정도가 복합제의 구조에 미치는 영향을 살펴보았으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 유기 충전제의 증가는 전체적인 복합제의 다공도를 증가시키는 데 표면처리를 통해 이를 감소시킬 수 있으며 유기 충전제의 함량에 따라 pore size의 분포가 변함을 알 수 있었다.

2. 매트릭스와 충전제 사이의 계면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 유기 충전제의 증가 및 커플링제를 도입함에 따라 충전제와 매트릭스간의 계면결합력이 향상되었고 매트릭스 내에 충전제를 균일하게 분산시킬 수 있음을 확인하였다.

3. 실란 커플링제로 표면을 처리할 경우 미처리된 복합재보다 낮은 흡수율을 나타내었으며 이는 다공도 실험결과와도 일치하였다.

본 연구는 2000년도 공주대학교 자원재활용 신소재 연구센터(RRC/NMR)의 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. Tonogai, K. Hasegawa, and M. India, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 608 (1980).
2. S. Tonogai, K. Hasegawa, A. Fukuda, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 985 (1980).
3. A. Fukuda, K. Hasegawa, and H. Horiuchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 2395 (1984).
4. A. Pizzi, B. Mtsweni, and W. Parsons, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 1847 (1994).
5. 전근표, 김기성, 연규석, 콘크리트 제조에 있어서 석분활용에 대한 기초적 연구, 한국레미콘공업협회, 4(43), 39, 48 (1995).
6. R. Burlet, *Rubber Tech Int.* '96, 171 (1996).
7. C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel Science*, Academic Press, New York, 1990(Chapter 3).
8. H. H. Huang, B. Orlor, G. L. Wilkes, *Macromolecules* 20, 1322 (1987).
9. M. R. Kamal, *Polymer Eng. Sci.*, 13, 59 (1973).
10. J. S. Jang, H. S. Kim, *Polymer (Korea)*, 19, 5, 595 (1995).
11. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. (1948).
12. Motovalli M, Farshad M, Flueler P. Noise abatement by panels of recycled vehicle tyres. In: Ohama Y, editor. *Proceedings of the International RILEM Workshop*, Tokyo, 26-28 March, 181 (1995).

13. Yamamoto R. Construction materials using powdered rubber made of vehicle tyres. In; Ohama Y, editor. Proceedings of the International RILEM Workshop, Tokyo, 26-28 March, 189 (1995).
14. T. Ulrich, B. Tucker, A. Odinak, and A. A. R. *Sayigh, U. S. P.*, 3, 709, 440 (1973).
15. H. Ishida, Molecular Characterization of Composite Interface, H. Ishida and G. Kumar, Eds., Plenum, New York, 25 (1985).