Polymer (Korea) Vol. 25, No. 6, pp 774 781 (2001)

폐석분-폐타이어 분말 충전 혼성복합재료의 제조 및 기계적 특성

황택성†、이승구*、차기식
충남대학교 공과대학 화학공학과, *충남대학교 공과대학 섬유공학과
(2001년 7월 5일 접수)

Fabrication and Mechanical Properties of the Hybrid Composites Filled with Waste Stone and Tire Powders

Teak-Sung Hwang†, Seung-Goo Lee*, and Ki-Sik Cha
Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
**Department of Textile Engineering, College of Engineering,*
Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea
†e-mail : tshwang@cuvic.chungnam.ac.kr
(Received July 5, 2001)

요 약 : 폐타이어와 폐석분 재활용을 위하여, 불포화 폴리에스터 수지에 폐석분과 폐타이어 분말의 충전량을 변화시켜 폐타이어-폐석분/폴리에스터 혼성 복합재료를 제조하였다. 매트릭스 내에서 충전제의 계면결합력과 분산력을 향상시키기 위하여 실란 커플링제[γ-methacryloxy propyl trimethoxy silane(γ-MPS)]를 사용하여 표면처리하고 복합재를 제조한 후 구조와 물성을 확인하였다. 실란 커플링제로 충전제를 표면처리한 경우 초기 열분해온도가 상승하고 중량감소율이 감소하였다. 커플링제로 표면처리된 경우 높은 기계적 물성을 얻었으며, 실란 농도 2 wt%에서 매트릭스 및 WTC의 함량에 관계없이 최대값을 나타내었다. 유기 충전제 증가에 따라 복합재의 기공도는 증가하나 표면처리에 의해 감소시킬 수 있으며, 유기 충전제의 함량에 따라 기공 크기분포도 변화한다.

ABSTRACT : In order to reuse the waste matters, the polyester hybrid composites were fabricated with the waste stone(WSP) and waste tire(WTC). Before mixing, the waste fillers were treated with the silane coupling agent[γ-methacryloxy propyl trimethoxy silane(γ-MPS)] for enhancing the dispersion of the fillers and interfacial bonding with polymer matrix. Mechanical properties and morphologies of the resulted hybrid composites were investigated with the filler content. The hybrid composites containing surface treated fillers have high initial thermal decomposition temperature and low weight loss compared to the untreated one. The highest mechanical properties of composites were obtained with the γ-MPS(2 wt%) treated fillers. The porosity of composite increased with the content of organic filler, which can be reduced by the silane surface treatment of fillers. The pore size distribution of the composites varied with the waste filler content.

Keywords : *hybrid composite, waste stone powder, waste tire powder, recycling, silane coupling agent.*

서 론

최근 환경에 대한 관심이 높아지면서 각종 산업 생산물로부터 발생되는 폐기물의 처리가 심각한 문제로 대두되고 있다. 따라서 이들로부터 환경오염을 방지하기 위해서는 효율적인 처리방법의 도출이 시급한 실정이다. 지금까지 알려진 방법으로는 단순 매립, 소각, 열분해를 통한 에너지화 및 물리적 재활용 방법이

있다. 이들 중 재활용 방법은 다른 방법에 비해 2차 환경오염을 유발하지 않고, 저에너지로 경제적으로 처리할 수 있어 많은 연구자들의 관심이 집중되고 있다.[1-3]

그러나 자동차 산업의 발달에 따라 필연적으로 발생하는 폐타이어에 대한 재활용 방법은 극히 일부를 제외하고는 매우 미흡한 상태이다. 폐타이어의 발생량은 계속 증가하는 추세로, 년간 약 2천만개의 폐타이어가 발생되어 연평균 약 13%의 증가율을 보이며 이중 약 64%만이 회수되고 있으며 대부분 매립, 야적 또는 방치되고 있다. 이러한 폐타이어는 열이용, 원형이용 및 분말가공이용을 통해 재활용 방안을 찾고자 하는 노력들이 현재 활발히 진행되고 있으나 그 기술이 취약한 실정이다.[4] 폐타이어의 재활용이 부진한 이유는 고무탄성으로 파쇄가 어렵고 복합재료로 응용시 매트릭스와의 결합력이 낮아 강도가 낮은 단점을 지니고 있다. 따라서 이러한 단점을 보완하기 위하여 무기물을 첨가하여 사용하고 있으나 성형성 및 경제성에 문제가 있어 이의 보완이 시급하다. 또한 폐타이어 분말의 특성을 향상시키고 보다 다양한 분야에 적용하기 위해서는 폐타이어 분쇄방법,[5] 고무분말의 표면처리,[6] 탈황 기술,[7] 등에 대한 연구도 병행되어야 한다.

한편 국내에서 생산되는 석재는 년간 5천만 톤 이상이고 이중에서 석재 가공과정에서 약 60% 정도가 폐석이나 석분 슬러지로 손실되며, 대부분의 폐석 및 석분 슬러지는 방치, 노적되어 주위환경을 훼손 및 오염시키고 있다. 그러므로 이러한 폐석재에 대한 대책도 시급한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 폐타이어 및 폐석분을 재자원화하기 위해 열경화성 폴리에스터와 혼성 복합재를 제조하고자 하였다. 혼성 복합재료 제조에 있어서 매트릭스 수지 및 유기 및 무기 충전제(폐타이어 및 폐석분)의 함량 그리고, 충전제의 실란 커플링제 처리에 따른 복합재료의 기계적 물성 변화를 분석하였으며, 충전제와 매트릭스간 계면현상을 FT-IR 분석, 열중량분석, Mercury porosimeter 및 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서 복합재료의 매트릭스로 애경화학(주)의 이소프탈릭 불포화폴리에스터 PS-5321 등급을 사용하였으며, (주)보령석재에서 발생하는 250 mesh이하의 폐석분(이하 WSP라 칭함)과, 한국자원공사에서 분쇄한 40 mesh 가 90% 이상인 타이어칩(이하 WTC라 칭함)을 충전제로 사용하였다. 또한 커플링제인 γ-methacryloxy propyl trimethoxy silane(γ-MPS)는 Aldrich사의 순도 99%의 특급시약을 사용하였으며, 매트릭스 수지의 경화 반응조제인 개시제, 증점제, 경화제 및 내부이형제로 *t*-butylperoxybenzoate(TBPB), MgO, Zn-stearate를 애경화학(주)의 순도 95% 제품을 사용하였다.

실험방법.

표면처리[8] **:** 충전제와 매트릭스 수지간의 계면결합력을 증가시키기 위하여 충전제를 실란계 커플링제인 γ-MPS로 표면처리하였다. 충전제를 표면처리하기 위하여 n-부탄올/증류수 공용매로 커플링제인 γ-MPS의 농도를 0 2 wt%로 조절하고 여기에 충전제를 일정량 첨가한 후 60 ℃에서 2시간 동안 교반하여 표면처리하였다. 표면처리 후 반응물을 여과하고 120 ℃ 오븐에서 1시간 건조 후 50 ℃에서 24시간 동안 건조시켜 생성물을 얻었다.[9]

시료의 혼합 : 매트릭스인 불포화 폴리에스테르 수지의 함량을 30 wt%로 하고, 충전제는 WSP를 기본 70 wt%로 하였으며, 여기에 WSP의 일부를 WTC로 0 40 wt% 범위로 변화시켜 혼합하였다. 매트릭스 수지의 가사 시간을 고려하여 개시제, 증점제 및 내

Table 1. Composition of the WSP[a]-WTC[b]/Polyester Hybrid Composites

matrix (polyester) (wt%)	filler(WSP+WTC) (wt%)	WTC content (wt%)	initiator(TBPB) (phr)	silane (γ-MPS) treatment (wt%)
30	70	0 10 20 30 40	1.0	0 1 2 3

[a] WSP : Waste stone powder.
[b] WTC : Waste tire chip.

부이형제를 일정비율로 첨가한 후 교반 믹서를 사용하여 혼합하였다. 이때 WSP는 일정 비율의 커플링제로 처리한 후 첨가하였다. Table 1에 수지와 WTC 및 WSP의 혼합 비율을 나타내었다.

복합재료의 성형[10] : 자체 제작한 금형(150×150×20 mm UPE 매트릭스의 함량을 30 wt%로 고정하고 여기에 WSP와 WTC(0 40 wt%)의 혼합물을 70 wt% 혼합하여 복합재료를 제조하였다. 이들 시료를 hot-press를 사용하여 성형온도 180 ℃, 성형압력 33 kg/cm^{2}로 20분간 가압 성형한 후 압력을 유지한 채 1시간 동안 실온으로 냉각시켜 WSP-WTC/polyester 복합재료를 제조하였다.

분석 : 폐석분에서 커플링제의 표면존재 유무를 확인하기 위하여 Midac FT-IR spectrometer를 사용하여 KBr 펠렛법으로 resolution을 2 cm^{-1}, scan 수 4로 하여 파수 4000 400 cm^{-1} 영역에서 IR 스펙트럼을 측정하였다. 그리고 충전제 함량에 따른 열안정성을 TA Instrument사의 TGA 2050 열분석기로 분석하였다. 이때 유속 50 mL/min 질소기류 하에서 승온속도 3 ℃/min로 600 ℃까지 승온하면서 중량변화를 분석하였다. 제조된 복합재료의 기공도(porosity)는 MI사의 Mercury Porosimeter Auto Pore IV 9500을 이용하여 압력을 변화시키면서 측정하였다.[11,12] 또한 충전제 함량에 따른 복합재료의 morphology를 Philips사의 JSM 840A SEM으로 시료를 gold coating한 후 1000 2000배의 배율에서 관찰하였다.

기계적 물성시험 : 충전제의 양을 변화시켜 제조한 복합재의 굴곡강도와 굴곡탄성률을 ASTM D790에 따라 Instron사의 UTM 1125로 측정하였다. 이때 3점 굽힘법으로 시험하였으며 support span과 시편의 두께비(L/D)는 16이 되도록 고정하였고, crosshead speed는 2 mm/min이었다.[14] 또한 복합재의 충격강도는 ASTM D256에 따라 시편을 제작하여 Tinius-Olsen사의 Izod plastic impact tester를 이용하여 측정하였다.

흡수성 시험 : 복합재료의 흡수율을 측정하기 위하여 ASTM D570 방법에 따라 3×1×1/8 inch 크기로 시편을 제작하여 24시간 동안 증류수에 함침시킨 후 무게변화를 측정하여 흡수율을 계산하였다.

결과 및 고찰

표면처리의 확인. Figure 1은 실란 커플링제의 표면처리량에 따른 폐석분의 FT-IR 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 폐석분의 -OH 특성피크가 3400 3500 cm^{-1}에서 나타나며, 표면처리를 한 경우 γ-MPS의 silanol기와 silica 표면에 존재하는 silanol기의 축합반응에 의해 -OH 특성피크가 수소결합형태의 broad한 피크로 변함을 확인하였다. 또한 C=O 결합의 특성피크가 1700 1740 cm^{-1}영역에서, 2900 cm^{-1}영역에서 신축진동에 의한 C-H 결합, 1620 cm^{-1}영역에서 C=C 이중결합이 관찰되는 것으로부터 WSP의 표면이 γ-MPS 커플링제로 처리되었음을 확인할 수 있었다.

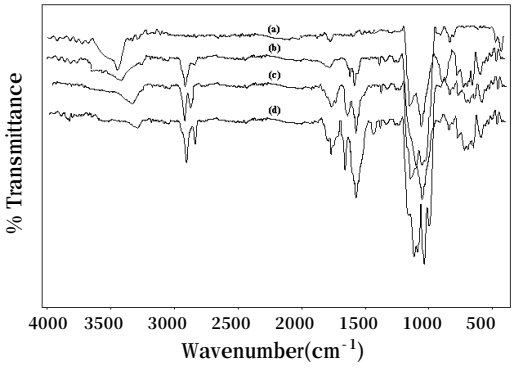


Figure 1. FT-IR spectra of WSP according to γ-MPS content. (a) pure WSP, (b) WSP treated with 1wt% γ-MPS, (c) WSP treated with 2wt% γ-MPS, and (d) WSP treated with 3wt% γ-MPS.

Table 2. TGA Results of the WSP-WTC/Polyester Composites

	initial decomposition temperature(℃)				weight loss(%)			
silane(wt%) / WTC(wt%)	0	1	2	3	0	1	2	3
0	350	357	361	361	31	30	28	30
10	348	357	361	360	33	33	32	32
20	349	358	362	361	35	34	35	35
30	348	358	362	362	40	38	36	37
40	347	360	363	361	57	39	37	38

열중량 분석. Table 2에 혼성 복합재료의 표면처리 전·후의 초기 열분해 온도 및 열안정성에 대한 TGA 분석결과를 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 WTC의 함량에 관계없이 미처리시에는 350 ℃ 근처에서 초기 열분해가 개시됨을 알 수 있다. 그러나 커플링제로 충전제 표면을 처리된 경우 초기 열분해 온도가 약 10 ℃ 정도 상승하고, 열분해에 의한 중량감소율이 감소한다. 특히 40 wt% WTC가 함유된 경우에 표면처리에 의한 효과가 크게 나타났다. 이는 커플링제가 수지와 무기 충전제 사이에서 접착력을 증가시키는 interpenetrating network를 형성함으로써 소수성 불포화 폴리에스테르 수지와 친수성 WSP의 물리화학적 가교를 만들고, 혼합시 수지와

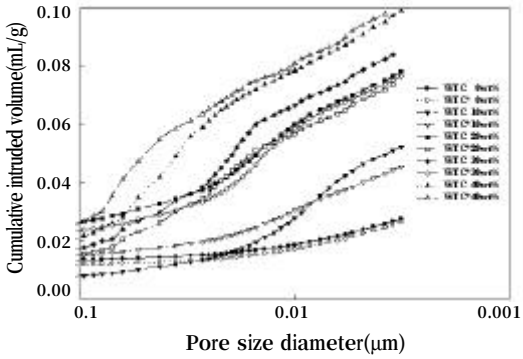


Figure 2. Cumulative intruded volume of WSP-WTC/polyester composites with the pore diameter (under 0.1㎜ range).

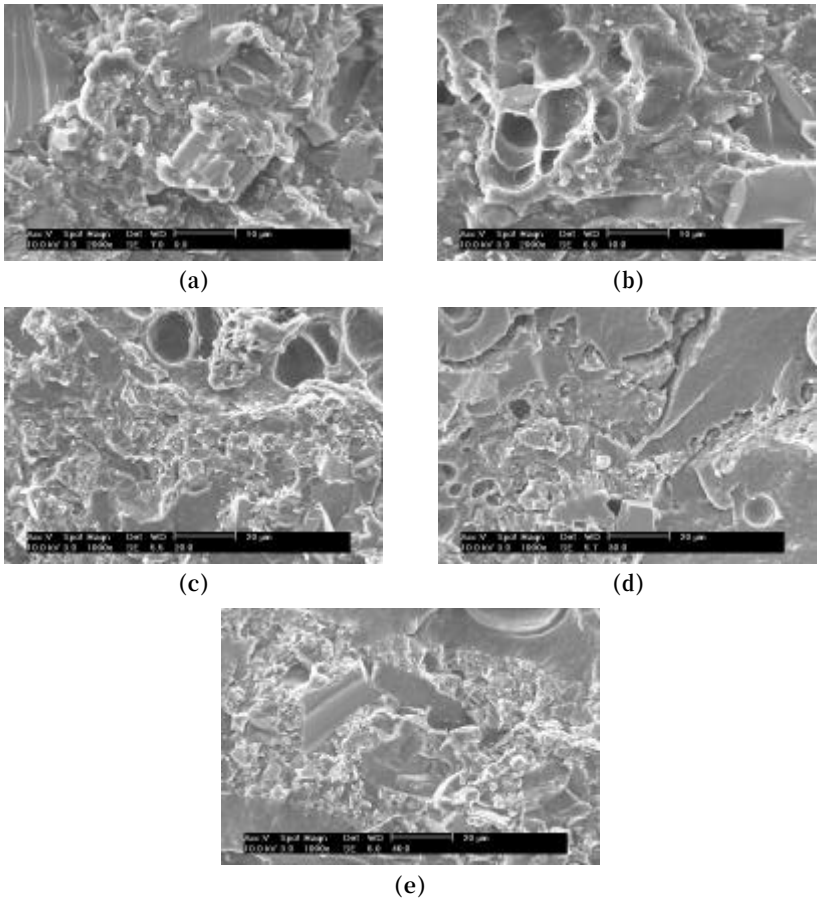


Figure 3. SEM photographs of WSP-WTC/polyester composites without silane treatment of fillers. (a) 0, (b) 10, (c) 20, (d) 30, and (e) 40 wt% of WTC content.

충전제의 분산성을 향상시켜, 계면에서의 상호간 젖음성이 증가되기 때문으로 사료된다.[15]

복합재료의 기공도. 복합재료의 미세기공은 기계적 물성에 큰 영향을 미치게 되므로 이들의 영향을 알아보기 위하여 기공도를 측정하였다. Figure 2는 WTC를 실란 커플링제로 표면처리한 것과 미처리한 경우의 WTC 함량을 0 40 wt%로 변화시킨 복합재료의 기공도를 측정한 결과이다. WTC의 양이 증가함에 따라 기공율은 증가하였으며, 충전제를 표면처리한 복합재료에서 미처리한 경우보다 기공율이 낮게 나타났다. 충전제 함량 증가에 따라 기공율이 증가하는 것은 WTC가 많아짐에 따라 매트릭스와의 계면 면적이 증가하여 기공이 많아지며, 더불어 충전제인 WTC 자체의 기공에 의한 것으로 판단된다.

표면처리한 충전제를 사용한 복합재료의 기공율이 낮게 나타나는 것은 실란 커플링제가 충전제와 매트릭스간의 계면결합력을 증가시켜 두 상간의 공극이 감소하기 때문으로 사료된다. 그러나 WTC 40 wt% 이상에서는 표면처리된 경우 기공율이 더 높게 나타났으며, 0.01 *m*m 이하의 미세 기공이 많이 증가하였다. 이는 명확하지는 않으나 계면 형성이 많아짐에 따라 표면처리된 경우 과도한 계면결합에 의한 잔류응력의 영향으로 물성에 영향을 미치지 않는 정도의 작은 미세 크랙이 생성되기 때문인 것으로 생각된다.

주사전자 현미경(SEM) 관찰. Figure 3과 4는 2 wt% 실란 표면처리 전과 후 및 WTC 함량에 따른

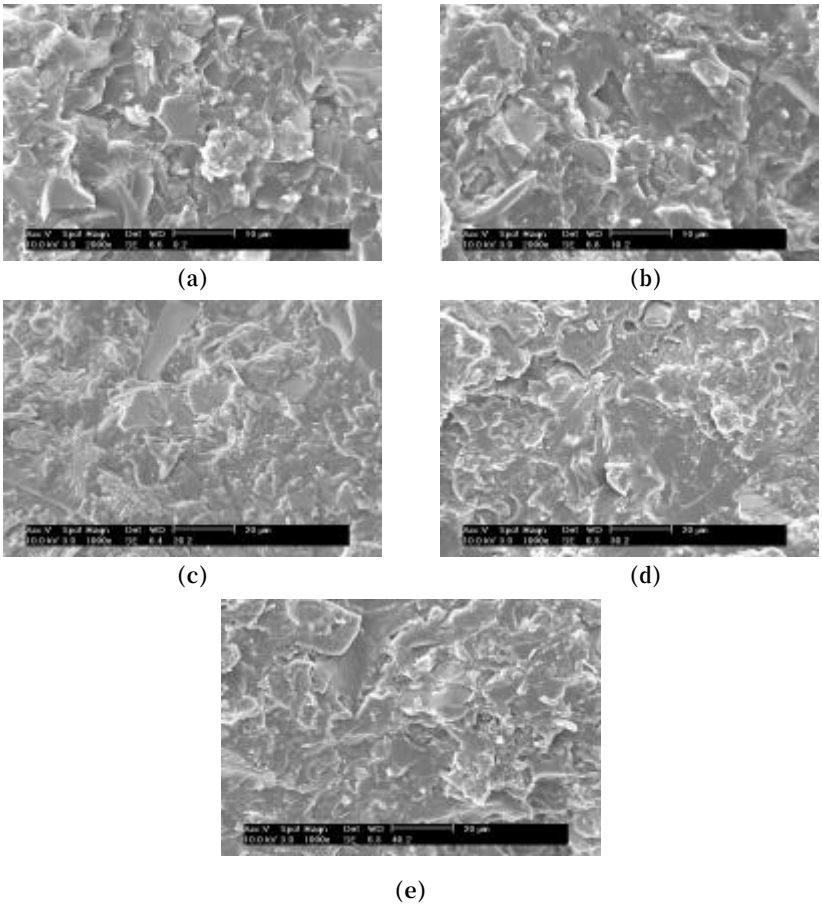
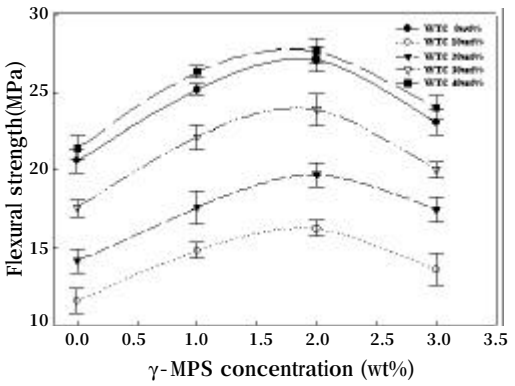
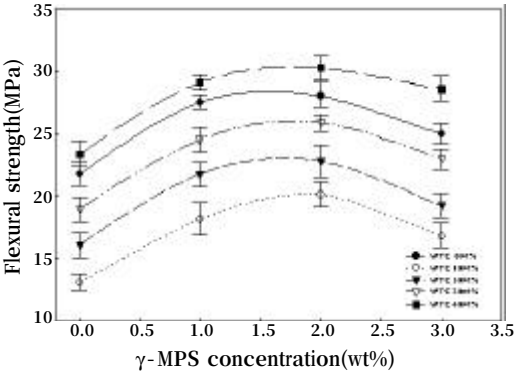


Figure 4. SEM photographs of WSP - WTC/polyester composites with 2 wt% silane treatment of fillers. (a) 0, (b) 10, (c) 20, (d) 30, and (e) 40 wt% of WTC content.

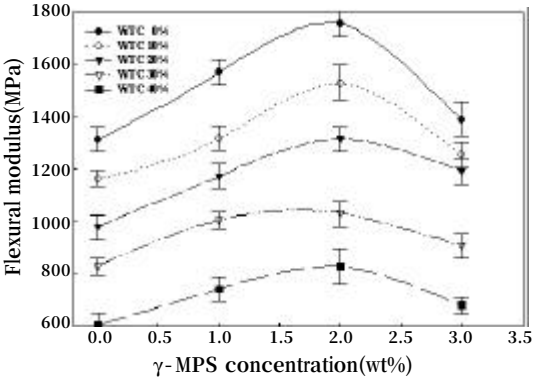


(a) matrix content (30 wt%)

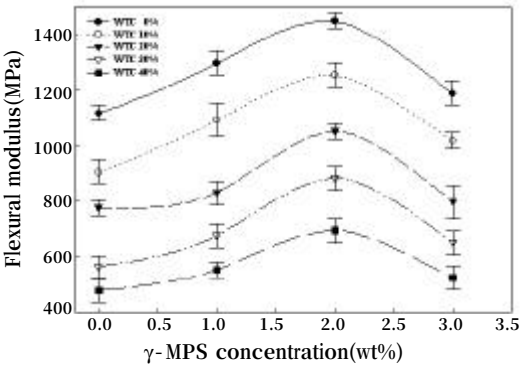


(b) matrix content (40 wt%)

Figure 5. Flexural strength of the WSP-WTC/polyester composite with silane content.



(a) matrix content (30 wt%)



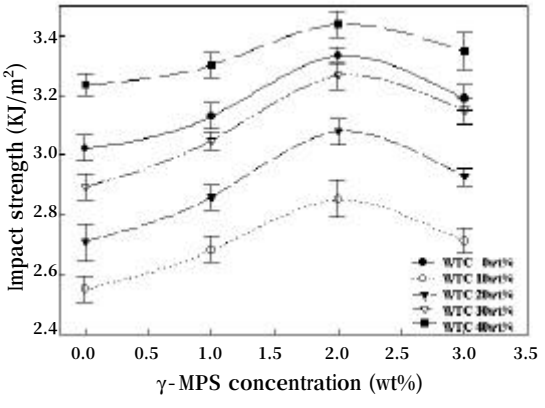
(b) matrix content (40 wt%)

Figure 6. Flexural modulus of the WSP-WTC/polyester composite with silane content.

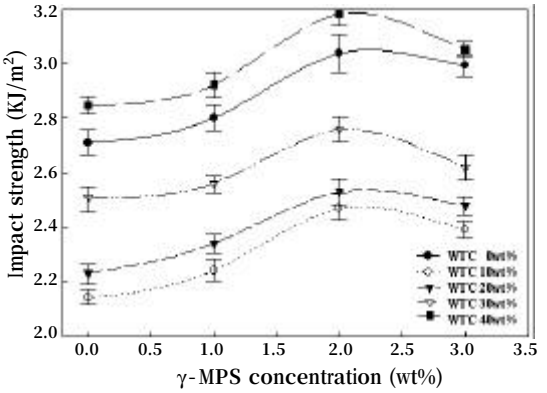
복합재료의 표면구조 변화를 관찰하기 위하여 충격강도 시험 후 얻은 샘플의 파단면을 관찰한 SEM 사진이다. Figure 3의 미처리 복합재의 경우 결합재 내에 충전제의 분산이 균일하지 않아 파단면이 매우 고르지 않으며 매트릭스가 충전제를 wetting시키지 못하여 매트릭스와 충전제 사이의 계면 파괴가 주로 관찰된다. 반면에 Figure 4의 실란 커플링제에 의한 표면처리 후에는 분산성의 향상에 따라 무기 충전제와 매트릭스의 계면분리 현상이 많이 발생하지 않음을 알 수 있다.

Figure 3에서 WTC 함량이 30 wt%이하까지는 복합재의 파단면에서 커다란 공극을 관찰할 수 있으나 40 wt%에서는 큰 공극이 거의 발생하지 않았고 수지와 충전제간의 상분리 현상도 감소되었음을 알 수 있다. 2 wt%의 γ-MPS로 표면을 처리한 복합재의 경우 WTC 함량이 증가하면서 파단면이 매우 고르게 분포되었으며 공극의 발생이 거의 없는 것으로 보아 충전제의 분산이 균일하게 되었음을 알 수 있다. 이는 WTC 함량이 30 40 wt%로 증가하면서 유기충전제가 복합재 성형시 서로 가교반응을 할 수 있는 충분한 양이 되면서 수지 및 무기 충전제의 분산을 향상시킨 것으로 사료된다.

복합재료의 기계적 물성. Figure 5, 6, 7은 각각 실란 커플링제 농도 변화 및 WTC 함량에 따른 복합재의 굴곡강도, 굴곡탄성율, 충격강도를 나타내고 있다. Figure 5 Figure 7에서 실란 커플링제의 농도에 따



(a) matrix content (30 wt%)



(b) matrix content (40 wt%)

Figure 7. Impact strength of the WSP-WTC/polyester composites with silane content.

라 본 실험 범위의 모든 수지 및 WTC의 함량에서 거의 같은 경향이 나타난다. 즉, 실란 커플링제의 농도가 증가할수록 기계적 물성이 증가하다가 커플링제 농도 2 wt%인 점에서 최대치를 나타냈으며, 그 이상의 농도에서는 감소하게 된다.[16] 이는 실란 커플링제 처리에 의한 충전제의 분산과 계면 접착력 강화 효과가 물성에 미치는 영향이 상당히 크다는 것을 의미한다. 특히, 실란 2 wt% 처리농도에서는 무기 충전제 표면에 존재하는 관능기와 효과적인 화학결합을 통하여 수지와 충전제 사이의 높은 계면 접착효과를 얻을 수 있다. 그러나 농도 2 wt% 이상에서는 실란 커플링제가 자체의 부반응이 작용하여 충전제의 표면과 결합하지 못하고, 또한 미반응 실란이 충전제의 표면

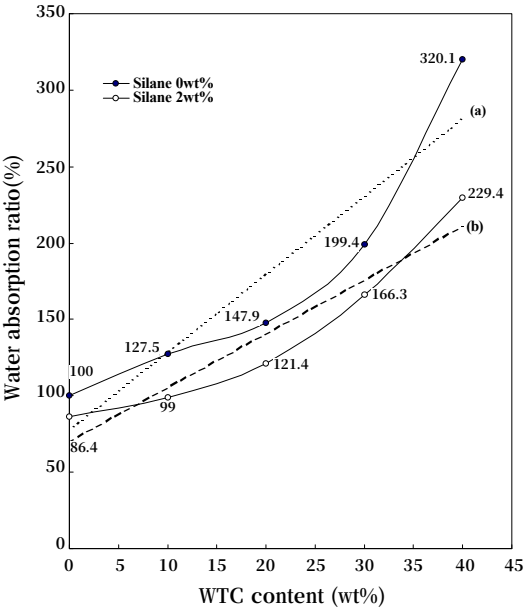


Figure 8. Water absorption ratio for WSP-WTC/polyester with WTC content (Regression lines: (a), (b)). (a) Y= 5.121X + 76.56, R^2 = 0.8688 and (b) Y = 3.533X + 69.84, R^2 = 0.9190.

에 가수분해 작용을 함으로써 계면에서 윤활작용을 하여 기계적 물성을 저하시키기 때문으로 사료된다.[17]

흡수성 시험. Figure 8은 여러 조건으로 제조된 WSP-WTC/polyester 복합재료의 흡수성 실험 결과를 나타낸 것이다. 실란 표면처리가 되지 않은 폐석분 충전제로 만든 복합재를 기준으로 WTC 함량에 따라, 그리고 실란 표면처리 후의 흡수율을 그래프로 나타내었다. Figure 8에서 표면처리를 하지 않은 경우 WTC의 함량이 30 wt%까지는 흡수율이 완만하게 증가되나 40 wt%에서는 처음의 3배 이상으로 급격하게 증가한다. 그러나 표면처리를 한 경우에는 WTC 함량에 따른 흡수율의 증가가 전체적으로 둔화되는 경향을 보인다. 이와 같은 현상은 무기 충전제의 소수성을 실란 표면처리를 통하여 친수성으로 개질하므로써 매트릭스와의 결합력을 증가시켜 매트릭스와 충전제 사이 또는 무기-유기 충전제 사이의 공극을 감소시켜 전반적인 흡수율을 둔화시킨 것으로 사료된다. 흡수율 곡선의 회귀직선 기울기로 판단한다면 표면처리를 하지 않은 경우가 표면처리시 보다

약 1.5배 정도 흡수율이 더 크게 나타남을 알 수 있다.

결 론

폐타이어와 폐석재를 이용한 WSP-WTC/polyester 혼성 복합재료의 제조에서 폐기물 충전제를 실란 커플링제로 표면 처리하여 복합재료의 특성에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 충전제 함량과 무관하게 350 ℃ 부근에서 극심한 열중량손실이 나타나지만, 실란 커플링제로 표면처리를 한 경우 초기 열분해 온도의 상승과 중량감소율이 감소하였다.

2. 유기 충전제의 증가는 전체적인 복합재의 기공도를 증가시키지만, 표면처리를 통해 이를 감소시킬 수 있으며, 유기 충전제 함량에 따라 기공크기 분포도 변하게 된다.

3. 미세구조분석 결과 유기 충전제 및 커플링제의 증가에 따라 충전제와 매트릭스간의 계면결합력이 향상되었고, 충전제를 균일하게 분산시킬 수 있음을 알 수 있었다.

4. 충전제를 실란 커플링제로 표면처리할 경우 미처리된 경우보다 높은 복합재료의 물성을 얻었으며 실란농도 2 wt%에서 매트릭스 및 WTC의 함량에 관계없이 굴곡강도, 굴곡탄성률, 충격강도 등이 최대값을 나타내었다.

5. 커플링제로 충전제 표면을 처리한 경우 미처리된 복합재보다 낮은 흡수율을 나타내었으며 이는 복합재료 내부의 공극의 함유율과 관련된다.

참 고 문 헌

1. S. Tonogai, K. Hasegawa, and M. India, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 608 (1980).
2. S. Tonogai, K. Hasegawa, and A. Fukuda, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 985 (1980).
3. A. Fukuda, K. Hasegawa, and H. Horiuchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 2395 (1984).
4. R. Burlet, *Rubber Tech. Int'l. '96*, 171 (1996).
5. C. G. Astafan and R. Koler, *Proc. 148th Rubber Division Meeting,* ACS, 40 (1995).
6. F. J. Stark and D. Wagner, *Proc. 130th Rubber Division Meeting*, ACS, 65 (1986).
7. W. C. Warner, *Rubber Chem. Tech.*, 67, 559 (1994).
8. M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, 13, 59 (1973).
9. J. S. Jang and H. S. Kim, *Polymer(Korea)*, 19, 595 (1995).
10. L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press, New York, 1948.
11. M. Motovalli, M. Farshad, and P. Flueler, *Proc. Int'l. RILEM Workshop*, Tokyo, 181 (1995).
12. R. Yamamoto, *Proc. Int'l. RILEM Workshop*, Tokyo, 189 (1995).
13. T. Ulrich, B. Tucker, A. Odinak, and A. A. R. Sayigh, U.S. Patent 3,709,440 (1973).
14. J. S. Jang, S. J. Kim, and B. C. Kim, *Polymer(Korea),* 18, 93 (1994).
15. T. Li, G. Liu, and K. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 1227 (1998).
16. R. J. Huang, T. Demirel, and T. D. McGee, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 399 (1972).
17. H. Ishida and J. D. Miller, *SPI; 38th Ann. Conf. Reinf. Plast. Comp.*, 4-E (1983).