

폴리올레핀에 대한 적니의 첨가효과

이근영 · 김정호

수원대학교 화학공학과

Effect of Red Mud Addition to Polyolefin

Keun Young Lee and Jeong Ho Kim

Department of Chemical Engineering, University of Suwon

요 약

적니(Red mud)를 폴리프로필렌(PP), 저밀도폴리에틸렌(LDPE) 및 PP/LDPE의 블렌드에 Filler로서 첨가한 후 적니첨가량 및 가공방법이 인장물성 및 내충격강도 등에 주는 영향에 대해 연구하였다. 특히 PP의 경우는 적니를 첨가한 후 압출을 1회이상 반복할 경우 인장강도, 신율 및 파단시까지의 흡수에너지 등이 증가하였다. 단순 반복 압출이 아닌 마스터 배치 이용시는 인장강도 등이 더욱 큰 폭으로 증가하였다. LDPE에 적니를 첨가할 경우는 10%첨가시 인장탄성율과 내충격강도가 증가하였으나 20% 첨가시는 다시 감소하였다. 이 경우 EVA를 내충격 보강제로 동시에 첨가하면 내충격강도는 다시 증가하였다. PP/LDPE 블렌드에 적니를 첨가할 경우 50/50 블렌드에 적니 20%가 첨가될 경우 내충격강도가 저하되었으나 PP와 LDPE의 상용화제인 EPR을 5% 첨가함에 의해 내충격강도는 다시 증가하는 것으로 관찰되었다. 따라서 적니를 PP 등에 Filler로서 첨가할 경우 가공방법이 기계적 물성에 중요한 영향을 주는 것을 확인하였으며 마스터 배치를 이용하는 것이 효율적인 가공방법의 하나인 것으로 관찰되었다.

ABSTRACT : Effect of amount of red mud and processing method on the tensile and impact properties of polymers were investigated when the red mud was added as a filler to polypropylene (PP), low density polyethylene (LDPE) and PP/LDPE blend. Especially in case of PP, increase in the tensile strength, elongation at break and absorbed energy was observed when extrusion was carried out more than two times. Tensile strength showed a very remarkable increase when master batch was used in comparison with simple multiple extrusion. In case of LDPE, 10% addition of red mud resulted in the increase of tensile modulus and impact strength, while 20% addition caused a decrease in the same properties. Addition of 5% EVA could reverse this trend. Addition of 20% red mud to PP/LDPE blend gave a decrease in impact strength but 5% EPR compatibilizer could improve the impact properties. Above results showed that the processing method is a very important factor in the utilization of red mud as a plastic fillers and master batch is one of the very effective way of red mud addition.

1. 서 론

알루미늄 생산시 부산물로서 나오는 적니(Red mud)는 현재로는 폐기물로서 방치되고 있는 실정으로서 이 적니의 처리는 알루미늄 제조공업에서 부딪히고 있는 큰 문제중의 하나이다. 따라서 많은 연구가 되어지고 있으나 적절한 처리 방법이 현재로서는 부각되지 않았고 또한 그대로 방치할 경우 환경문제가 될 가능성이 높다. 적니는 그 자체로 일종의 자원인데 이를 폐기한다는 것은 자원의 낭비라고 볼 수도 있어서 적니를 재활용 하기위한 연구가 활발히 진행되고 있는데 본 연구진에서 적니가 플라스틱 Filler로서 재활용 될 수 있음을 보고한바 있다(1). 적니의 주 성분은 Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 등으로서 이러한 성분을 고려한 재활용이 가능하다.

국내에서는 한국종합화학(주)의 알루미늄 제조공정 중 적니가 발생하고 있는데 적니를 이용한 전자제품들공장에 대한 연구가 되어졌으나 아직 생산까지는 이르지 못한 상태이다. 국외에서는 적니중에 함유되어 있는 원소를 이용한 도료, 안료, 플라스틱 Filler 또는 촉매로 활용하는 연구 등이 고려되고 있다. 적니의 플라스틱 Filler로서의 활용에 대한 연구는 거의 보고된 것이 없고 고무에 대한 첨가제로의 연구로는 적니를 산과 반응시켜 처리한 후 다시 암모니아수로 세척하는 과정을 거쳐 고무의 첨가제로 이용할 수 있다는 연구결과가 있고 또한 적니를 황산으로 처리한 후 가열 및 여과를 거쳐서 고무의 첨가제로 사용할 수 있다는 연구결과가 보고된바 있다.(2-8)

본 연구진에서는 플라스틱에 적니를 Filler로 첨가할 경우 플라스틱의 강도를 보강할 수 있고 또 첨가제가 무기물이므로 열변형 온도를 증가시킬 수 있으며 열팽창율이 작아서 Warpage도 줄일 수 있으므로 적니의 Filler로서의 사용에 대해 연구하여 오고있다. 적니를 여러 가지 플라스틱에 Filler로서 혼합 실험한 결과 적니가 HDPE, 폴리프로필렌에 대해 Filler로서 사용 가능한 것으로 나타났으며 또한 LDPE/HDPE/폴리프로필렌/폴리스티렌/ABS가 혼합된 혼합 페플라스틱에도 적니의 사용이 가능한 것을 확

인한 바 있다. 이 경우 기타 안료의 첨가 없이도 붉은 갈색의 재료를 얻을 수 있었으며 적니가 첨가될 경우 대부분의 경우 인장탄성율은 증가되나 내충격 강도가 저하하므로 내충격 강도를 증진시키기 위한 첨가제가 연구되어 HDPE의 경우에는 EVA가 효과적인 것으로 나타났고 PP의 경우에는 maleic anhydride로 변형된 변성PP를 일부 첨가하여 주면 내충격성이 상승될 수 있는 것으로 확인하였다. 적니를 플라스틱에 첨가할 경우 플라스틱 제품의 비용이 절감되는 효과는 물론이고 이외에 적니 자체가 주성분 중의 하나인 Fe_2O_3 의 붉은 색을 이용하여 다른 무기안료를 첨가하지 않고도 색상을 낼 수 있는 잇점도 있었다.

따라서 적니를 플라스틱에 Filler로서 첨가할 경우 위와 같은 여러 가지 장점이 있는데 다른 Filler의 경우와 마찬가지로 적니를 플라스틱에 혼합하는 공정에서 적니의 분산정도가 최종 제품의 기계적 물성에 영향을 주게 된다. 물론 플라스틱의 종류에 따라 적니가 Filler로 첨가되었을 경우 최적의 분산을 얻기 위하여 첨가제 등이 필요해지기도 하는데 이와는 다른 요인으로 가공조건도 중요한 요인이 되므로 본 연구에서는 이러한 요인들에 대해 연구 하였다. 기존 연구에서 PP에 대한 적니의 사용 가능성이 매우 높아 보였으므로 PP에 대한 적니의 가공조건으로 연구를 시작하였다. 특히 적니가 분체형태이므로 플라스틱과 혼합시 적니의 분산 등이 매우 중요한 요인이 되고 실제 현장에서 생산에 적용시 분체를 용융혼합할 경우 적니 분체가 공기중으로 날라 다니는 문제도 있고 또한 압출기의 오염문제 등이 발생할 수 있다. 따라서 적니의 효율적인 혼합 및 분체를 보다 용이하게 취급하기 위하여 먼저 고농도의 적니를 함유하는 마스터 배치를 제조한 후 이를 다시 원하는 함량으로 PP와 혼합하여 사용할 때의 물성에 대해 연구하였다.

2. 실험

2.1 원 료

적니는 짙은 붉은색 내지는 갈색의 미세한 분말 입자로 한국종합화학에서 입수하였으며 입수시 형태

는 습기로 인하여 뭉쳐진 덩어리상태이었다. 적니를 Filler로 사용하여 실험한 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)은 한화의 5301을 이용하였고 폴리프로필렌은 SK의 유프렌 730F를 사용하였다. 첨가제로 사용된 EVA는 Exxon사의 제품을 사용하였고 EPR은 금호고무의 KEP-070P로 propylene 함량 27%, 용융저수 0.6인 제품이였다.

2.2 실험방법

적니를 PP 또는 LDPE에 Filler로 첨가하기 전에 다음과 같이 건조하였다. 적니는 먼저 상온에서 방치하여 외관상 수분이 관찰되지 않는 상태까지 건조시킨 후 이를 다시 120℃의 강제순환식 열풍건조기에 5시간 이상 넣어 수분을 제거하였다. 이렇게 건조된 적니는 분쇄기를 이용하여 미세한 입자로 분쇄하였다. 이 적니 입자를 PP 또는 LDPE와 정해진 조성비로 섞어준 후 직경 30mm이고 L/D비가 25인 표준형 스크류를 가진 단축 압출기를 이용하여 용융 혼합하였다. 압출 혼합된 플라스틱/적니 혼합수지는 분쇄기에서 적절한 크기로 분쇄하였다. 단축압출을 반복하는 경우에는 이 분쇄된 입자를 다시 압출하였다. 다시 여기서 얻어진 펠렛을 압축 프레스에서 판 모양으로 압축성형 한 후 이 판에서 인장시험 및 내충격시험 시편을 만들어서 Lloyd사의 LR-10K UTM을 이용하여 인장강도, 인장탄성을, 신율 등을 측정하였고 진성정밀의 JS-303 내충격 시험기로 내충격강도 등을 실험하였다. 내충격 시험의 파단면도 JEOL사의 SEM을 이용하여 주사전자현미경 사진을 찍어 관찰하였다. 마스터 배치를 이용하는 가공실험에서는 고농도의 적니 혼합 펠렛을 제조한 후 이 펠렛을 순수한 PP 또는 LDPE와 혼합하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) 적용가능 Plastic재료

1) PP/적니 Filler 혼합시 가공방법의 영향

PP에 적니를 Filler로서 혼합하고 판모양으로 제조하였을 때 적니의 첨가에 따라 짙은 붉은 고동색

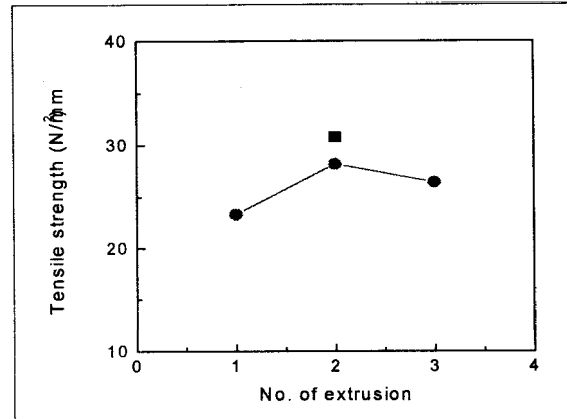


Fig. 1. Tensile strength of PP/Red mud(95/5) as a function of number of extrusion (■ ; master batch)

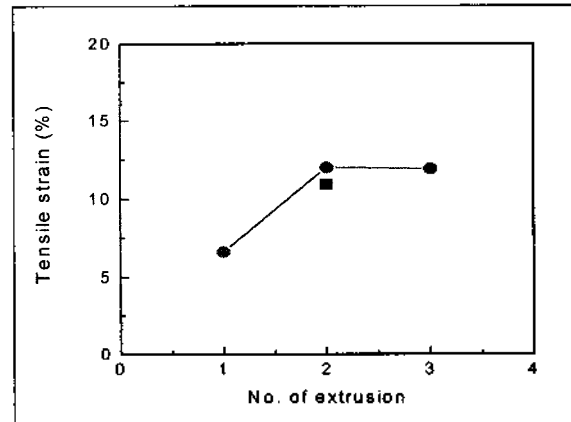


Fig. 2. Tensile strain of PP/Red mud(95/5) as a function of number of extrusion (■ ; master batch)

내지 갈색의 판이 얻어졌다. PP에 적니를 Filler로 5% 혼합시킨 재료의 물성을 가공방법에 따라 Figure 1부터 4에 나타내었다. 즉 적니를 PP에 첨가한 후 한번 압출한 경우와 두 번 압출한 경우 및 3번 반복압출을 한 경우의 물성을 Figure에 나타내었다. 마스터 배치를 이용하여 압출한 경우의 물성은 Figure에서 ■로 표시하여 2번 압출data와 함께 나타내었다. 마스터배치는 PP에 적니를 30% 첨가하여 압출제조한 후 이것을 순수한 PP와 다시 혼합 압출하여 5% 적니 첨가 PP를 제조한 것이다. Figure 1에서 볼 수 있는바와 같이 인장강도는 1번 압출과 비교하여 2번 압출시 약 30% 이상 증가하였고 3번 압출시는 2번 압출시보다는 약간 감소하였으나 1번 압출시보다는 높

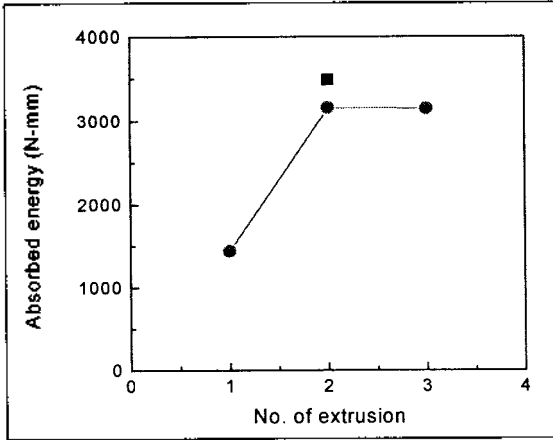


Fig. 3. Absorbed energy of PP/Red mud(95/5) as a function of number of extrusion (■ ; master batch)

았다. 또한 반복압출에 의해 신율이나 파단시까지의 흡수에너지도 Figure 2 및 Figure 3에 보인바와 같이 큰 폭으로 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 2번 압출시와 3번 압출시에는 큰 차이가 나타나지 않았다.

반면에 내충격강도는 Figure 4에서 보인바와 같이 압출 회수의 증가와 함께 약간 저하된 것으로 나타났다. 따라서 PP에 적니를 첨가할 경우 압출을 2번 이상 하는 것에 의해 인장강도가 약 30% 이상 증가하는 제품을 얻을 수 있었으나 다만 내충격강도는 위에서 본 바와 같이 적니의 첨가에 따라 저하되었다. 그러나 내충격강도의 저하는 크지 않아서 어느 정도 의 내충격성은 여전히 유지하고 있었다. 3번 압출시

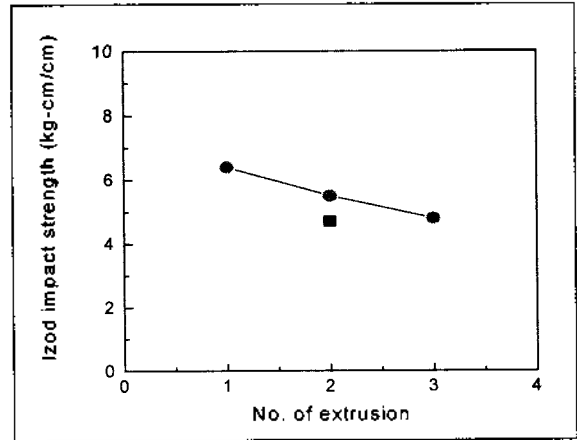
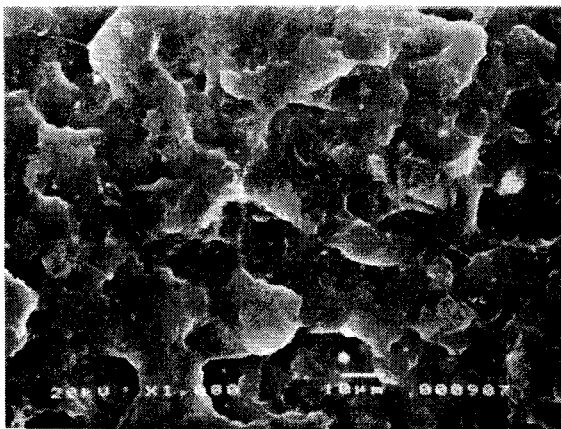


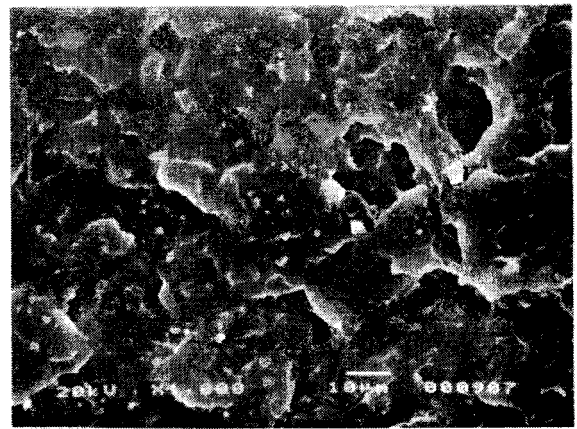
Fig. 4. Izod impact strength of PP/Red mud(95/5) as a function of number of extrusion (■ ; master batch)

2번 압출시와 거의 유사한 물성을 보였으나 약간 낮은 물성을 보인 것은 반복 가공에 의해 PP의 분해가 시작되기 때문인 것으로 보였으며 3번 압출의 필요성은 없는 것으로 나타났다.

마스터 배치를 이용하여 가공한 경우와 단순히 2번 압출한 경우를 비교하여 보면 Figure 1 과 3에 보인바와 같이 마스터 배치를 이용한 경우가 인장강도 및 흡수에너지가 더 큰 것으로 나타났다. 마스터 배치 이용시 인장강도는 Figure 1 에 보인바와 같이 단순 2회 압출 경우 보다 약 10% 증가하였고 흡수에너지도 Figure 2에 보인 것 같이 유사하게 증가하였다. 다만 신율과 내충격강도는 마스터배치 경우가 약



(a) by one step extrusion



(b) by master batch

Fig. 5. SEM pictures of PP/Red mud(95/5)

간 작았다. 따라서 인장강도 등 여러 가지 물성을 고려할 때 PP에 적니를 첨가할 경우 마스터 배치를 이용하여 가공하는 것이 가장 적절한 물성을 갖는 재료가 얻어질 수 있는 것으로 판단되었다. 이는 반복 압출 또는 마스터 배치 이용시 압출이 반복되면서 적니의 PP 내로의 분산이 더 좋아졌기 때문으로 생각된다. 따라서 적니를 Filler로서 PP에 첨가할 때 가공방법이 중요한 것이 확인되었고 특히 실제 현장 생산시 적니의 압출기 Hopper에서의 브리징 현상들을 고려할 때 마스터 배치의 효율성을 증명해 준 결과라고 할 수 있겠다. 반복 압출의 효과를 확인해 보기 위하여 내충격 시편의 파단면을 SEM을 이용하여 관찰하여 보았다.

PP에 적니를 5% 첨가하고 한번 압출한 경우의 파단면의 SEM사진을 Figure 5(a)에 보였고 마스터 배치를 이용한 경우의 파단면을 Figure 5(b)에 보였다. 여기서도 볼 수 있듯이 1번 압출한 경우는 파단면이 매우 여러 조각으로 보이고 있는 반면 마스터 배치를 이용한 시편의 파단면인 5(b)는 파단된 부분의 숫자가 상대적으로 작아진 것을 알 수 있어서 시편이 보다 강해진 것을 알 수 있었다.

2) LDPE/적니 Filler

LDPE에 적니를 Filler로서 혼합한 재료의 인장강도와 인장탄성율을 적니의 함량에 따라 Figure 6 와 7에 나타내었다. Figure 6에서도 볼 수 있듯이 LDPE에 적니의 첨가량이 10%에서 20%로 증가됨에 따라 인장강도는 감소한 후 다시 약간 증가하였다. 그러나 인장탄성율은 증가 후 다시 감소하였으나 순수한 LDPE보다는 높았다. 특히 적니를 10% 첨가하

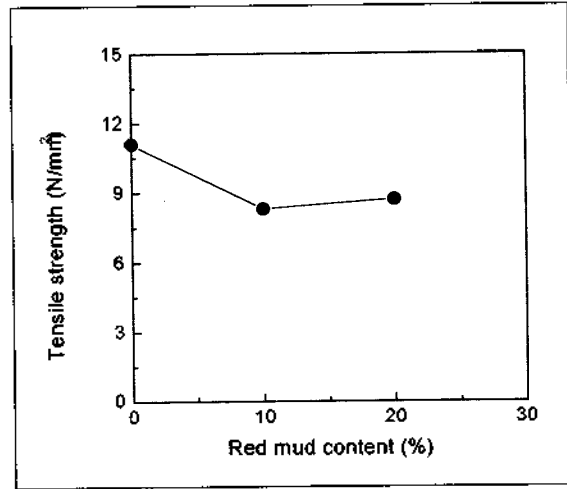


Fig. 6. Tensile strength of LDPE/Red mud as a function of red mud content

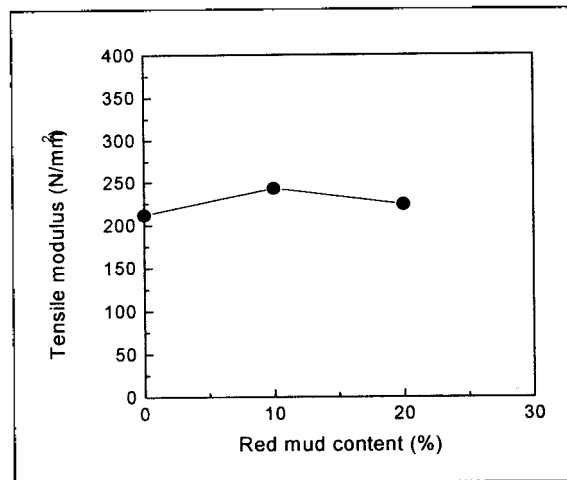


Fig. 7. Tensile modulus of LDPE/Red mud as a function of red mud content

였을 경우의 인장탄성율이 20% 때보다 높은 특이한 결과를 보여 주었다. Izod 내충격강도를 Figure 8에

Table 1. Mechanical Properties of PP/LDPE/Red Mud

PP/LDPE /Red Mud	Additives (EPR)	Tensile strength (N/mm ²)	Tensile modulus (N/mm ²)	Break strain(%)	Absorbed energy (N-mm)	Izod impact strength (kg-cm/cm)
50/50/0	0	13.9	389	8.4	1051	3.3
40/40/20	0	13.3	375	5.7	689	2.0
40/40/20	5	11.0	216	7.6	723	4.8

나타내었는데 역시 인장탄성율과 유사하게 10% 첨가 시 최대값을 보인 후 감소하였다. 적니가 20% 첨가 시에는 내충격강도가 20kgcm/cm 이하로 떨어지므로 이 경우에 대해 첨가제를 이용한 내충격강도 향상에 대해 실험하였다. LDPE에 5%의 EVA(Ethylene vinyl alcohol)를 첨가할 경우 내충격강도의 향상이 이루어졌다. 내충격강도 변화는 Figure 8에서 볼 수 있듯이 EVA의 첨가에 따라 약 30% 정도 증가하였다. 따라서 20%의 적니를 첨가할 때는 EVA 첨가로 내충격강도가 향상된 LDPE와 적니의 혼합재료를 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

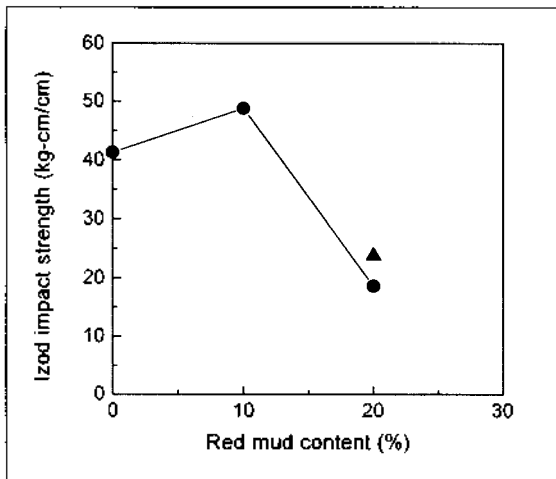


Fig. 8. Izod impact strength of LDPE/Red mud as a function of red mud content (▲; with 5 wt% of EVA)

3) PP/LDPE블렌드/적니 Filler

다음으로 PP에 LDPE가 50/50으로 혼합되어있는 블렌드에 적니를 20%첨가한 경우에 대해 실험하여 보았다. 그 결과는 Table 1에 보인바와 같이 적니를 첨가에 따라 인장강도 및 인장탄성율은 거의 유사한 수준을 유지하였으나 내충격강도는 감소하였다. 특히 적니가 20% 혼합될 경우 내충격강도는 2.0kgcm/cm 근처로 실제 제품으로 사용하기에는 너무 낮은 것으로 나타났다. 이는 PP와 LDPE 성분간의 비상용성에 기인한 것으로 보였다. 따라서 성분간의 상용성을 증진시키면서 내충격성을 증진시키기 위해서 상용화제로서 EPR(Ethylene propylene rubber)을 첨가하여 보았다. EPR을 5% 첨가하여 본 결과를 역시 Table 1에 보였는

데 적니가 20% 섞여 있는 경우 내충격강도가 2배 이상으로 증가하였다. 내충격강도는 2.0kgcm/cm 에서 4.8 kgcm/cm 이상으로 증가하였고 흡수에너지도 첨가제를 넣지 않은 경우보다 증가하였다. 따라서 PP/LDPE블렌드에 적니를 Filler로 첨가할 때는 상용화제로 EPR을 혼합하는 것이 필요한 것으로 관찰되었다.

4. 결 론

적니를 폴리프로필렌(PP), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 및 PP/LDPE의 블렌드에 Filler로서 첨가한 후 이로 인한 인장물성 및 내충격강도의 변화 등에 대해 연구하였다. 특히 가공방법에 따른 적니의 분산정도의 변화가 물성에 어떠한 영향을 주는가에 대해 조사하였다. PP의 경우는 적니를 첨가한 후 압출을 1회이상 반복할 경우 인장강도, 신율 및 파단시까지의 흡수에너지 등이 1회 압출시와 비교하여 증가하였고 단순 반복 압출이 아닌 마스터 배치를 이용할 경우에는 인장강도 등이 가장 큰 폭으로 증가하는 것을 알 수 있었다. LDPE에 적니를 첨가할 경우에는 10%첨가시는 인장탄성율과 내충격강도가 오히려 증가하였고 20% 첨가시는 다시 감소하였다. 적니 20%첨가시는 EVA를 내충격 보강제로 동시에 첨가하는 것에 의해 내충격강도를 향상시킬 수 있었다. PP/LDPE 블렌드에 적니를 첨가할 경우 내충격강도가 저하되었으나 PP와 LDPE의 상용화제인 EPR을 첨가하는 것에 의해 내충격강도는 다시 증가시킬 수 있는 것으로 관찰되었다. 따라서 적니를 PP 등에 Filler로서 첨가할 경우는 가공방법이 기계적 물성에 중요한 영향을 주는 것을 확인하였으며 마스터 배치를 이용하는 것이 효율적인 가공방법의 하나인 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 및 경기도에서 지원하는 지역협력연구센터(RRC)인 수원대학교 환경청정기술연구센터의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 김정호, 서영수, 김준형 : 청정기술, 5(2), 45(1999)
2. 배재흠, 김정식 : 한국환경공학회지 20 (4), 543 (1998)
3. Shamasuddin, M. : "Metal Recovery from Scrap and Waste, Journal of Metals, 24 (Feb. 1988).
4. Vachon, P. et al : Environ. Sci. Technol., 28(1), 26 (1994).
5. Shia, S. J. and Akachi, K. : Journal WPCF, 280 (Feb 1977)
6. Zonboulis, A. I. and Kychos, K. A. : Wat. Sci. Tech., 27, 83 (1993).
7. Apak, R. : Journal of Nuclear Science and Technology, 32(10), 1008 (1991).
8. Reisner, K. and Meyer, S. : German Patent, 67107 (1969)
9. Aramine, F., Horst, W and George, B : German Patent, 19854 (1960)