J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 17, No. 3, 2008, 10-20

≫ 研究論文 ≪

無機 充鎭材 添加에 따른 再生 廢비닐의 特性 分析 (I)
-중탄과 칼펫의 添加에 따른 影響-†

✞安泰光* · 孫相晋** · 金慧泰*** · 金明浩*** · 周恭明**** · 陳德珍****

*彗田大學 醫療材料科, **韓國環境資源公社 戰略經營팀
***韓國環境資源公社 有害物質檢査팀, ****中國 同濟大學 環境工學科

A Study on the Behaviors of Inorganic Fillers in Recycling of the Waste Agricultural Plastic Films (I)
-Effects on the Addition of Calcium Carbonate and Calpet-†

✞**Tae-kwang Ahn*, Sang-jin Son**, Hea-tae Kim***, Myoung-ho Kim***, Gong-ming Zhou**** and De-zhen Chen****

**Dept. of Medical Material, Hyejeon College, Korea, **Strategic Management Team, ENVICO, Korea*
****Hazardous Substances Examination Team, ENVICO, Korea, ****Dept. of Environ. Eng., Tongji University, China*

요 약

농업용 폐비닐의 재활용에 대한 무기충진재의 거동을 연구하기 위하여 한국환경자원공사 시화 및 정읍공장에서 세척된 PE fluff들을 각각 사용하였다. 먼저 PE 플러프에 무기충진재인 탄산칼슘과 칼펫을 배합비율별로 혼합하여 용융 압출을 통한 시험용 펠렛들을 제조한 후 프레스 몰딩을 거쳐 시료별로 시험용 시트들을 제작하였다. 이들 무기충진 복합재의 기계적 특성인 인장, 굴곡, Izod 충격시험을 실시하였고, 열적 특성인 열변형온도, vicat 연화온도, 용융흐름지수(MFI)를 시험 및 분석을 하였다. 또한 플라스틱 내부에서 무기충진재의 분산성 및 wetting 정도를 확인하기 위하여 SEM을 통해 모폴로지를 조사하였다. 이들 결과로부터 물리적인 측면과 경제적인 관점에서 재생 PE와 무기충진재의 최적 배합비들을 얻었다.

주제어 : 농업용 폐비닐, 재활용, 무기충진재, 중탄, 칼펫, 복합재료

Abstracts

In order to study the behaviors of inorganic fillers in recycling of the waste agricultural plastic films, the washed PE fluffs from Shihwa and Jungeup Plant belonging to ENVICO were used respectively. First of all, the test pellets were manufactured by adding of inorganic fillers suchlike calcium carbonate and calpet by certain portions to PE fluffs and then the tested sheets were formed. The mechanical and thermal properties of the samples were measured and compared with others. The items measured were tensile, flexural, Izod impact, HDT, MFT, and so on. Morphologies were also investigated for various samples using the SEM. Finally, optimum ratios between recycled PE and inorganic additives were found out for the best products in physical condition as well as in economic point of view.

Key words : waste agricultural plastic films, recycling, inorganic filler, calcium carbonate, calpet, composite

1. 서 론

산업 발전과 대량 소비로 인한 천연자원 고갈에 대한 경각심이 전 세계로 확산되고 있는 가운데 생태계 교란, 지구온난화 등 자연환경 파괴에 따른 재앙을 우려하여 국제사회에서는 기후변화협약, 몬트리올 협정 등 초국가적인 환경 규제를 제정하여 강화시켜 나가고 있으며, 에너지와 자원의 이용에 있어서도 효율을 극대화하고 폐기

† 2005년 4월 26일 접수, 2008년 3월 24일 수리
✞ E-mail: atk5223@hj.ac.kr

물을 자원화 시킬 수 있는 재활용기술과 같은 친환경적인 산업기술에 대한 관심이 고조되고 있다. 우리나라 또한 재활용에 대한 기술혁신과 제도 보완을 통해 인간과 자연이 공존하는 지속가능한 발전을 구현하기 위해 정부와 산업계가 다양한 노력을 기울이고 있다.

우리나라는 급속한 경제 성장과 산업의 발달로 국민들의 생활수준은 향상되었지만 이로 인해 생활 및 산업 폐기물이 급격히 증가하고 있다. 따라서 다른 선진국들이 유해물질의 경우나 전처리 비용의 상승으로 재활용이 불가능한 경우에만 소각, 매립 등의 방법으로 폐기물을 처리하고 있는 것처럼 환경부에서도 폐기물의 감량화와 재활용의 활성화를 정책의 우선 순으로 두고 있다. 이와 함께 재활용과 관련된 기술개발 지원이나 생산자책임재활용제도 등과 같은 선진제도의 도입으로 생활 및 산업폐기물(전자제품, 폐플라스틱, 전지류, 폐타이어, 폐유 등)의 상당 부분이 재자원화에 성공하여 환경오염 문제의 해결은 물론, 자원의 절약에도 크게 기여하고 있다. 그러나 아직도 많은 품목들은 재자원화 기술이 개발·정착되지 않아서 야적, 방치, 불법 소각, 매립 등의 방법으로 처리되고 있으며 대기 오염이나 침출수의 발생 등과 같은 심각한 환경 문제를 야기하고 있다. 폐기물의 자연환경 파괴의 측면에서 뿐 아니라 귀중한 자원의 낭비라는 관점에서도 시급히 해결해야 할 문제이다. 농업용 폐비닐과 필름류 플라스틱 폐포장재 문제는 그 대표적인 당면과제라 할 수 있다.

현재 농촌에서 사용되고 버려지는 폐비닐은 2003년 기준으로 연간 261,000톤에 달하고 있으나 농촌 인구의 고령화와 수익성이 떨어지는 재활용 현실 등 여러 요인 때문에 수거되지 않고 경작지에 그대로 방치됨으로써 자연 생태계 파괴의 주범이 되고 있다. 농업용 폐비닐은 단위 질량에 비해 표면적이 넓어 농촌에 버려질 경우, 토양의 공기 유통을 차단하여 토양 생태계를 파괴하는 등 심각한 부작용을 초래하고 있다. 이에 환경부에서는 산하기관인 한국환경자원공사를 통하여 농업용 폐비닐을 정책적으로 수거하여 처리하고 있다. 한국환경자원공사는 1980년부터 폐비닐 처리시설을 설치·운영하기 시작하여 현재는 4개 폐비닐처리공장에서 연간 21,000톤을, 그리고 7개의 폐비닐중간가공시설을 통하여 연간 43,100톤의 폐비닐을 재활용하고 있다. 여기에 기타 중소기업체에서 재활용하는 양을 합치면 2002년 기준으로 재활용된 폐비닐은 84,302톤에 달하지만 그 발생량에 비하면 재활용되어지는 양은 아주 미미하다. 농업용 폐비닐은 처리 시설의 부족과 경제성·생산성을 갖춘 기술의 부재로 전국에 엄청난 양이 방치되어 있고 이들 폐비닐의 경우 많은 오염원의 문제들을 안고 있다[1-3]. 또한 이미 수거된 폐비닐의 경우에도 한국환경자원공사 사업소에만 394,393톤이 적체되어 있다. 또한 농작물 보온용 비닐하우스나 잡초 성장억제를 위한 멀칭용 비닐 사용량은 지속적으로 증가하고 있어 영농 후 발생되는 농업용 폐비닐의 적정 재활용 처리는 앞으로도 매우 중요한 과제로 남아 있다.

농업용 폐비닐 재활용에 있어서 가장 큰 문제는 폐비닐의 수집이 어렵고, 수집된 폐비닐에 토양과 수분이 다량 포함되어 있어 물류비용이 과다하게 발생할 뿐 아니라 PE 순도도 낮아 재활용 비용이 많이 소요된다. 따라서 폐비닐의 순도를 높이기 위해 습식 전처리를 하게 되면 경제성이 낮아지게 되고, 불순물을 다량 함유한 원료를 사용하면 제품의 기계적 특성 등의 물성이 취약해지는 딜레마에 빠지게 된다. 또한 폐비닐을 재활용한 제품의 수요처가 제한적인 상황에서 폐비닐 공급을 무작정 확대할 수만도 없는 실정이므로 전처리기술 개발이 성과를 얻기 위해서는 생산된 중간원료를 적용할 수 있는 제품의 수요처 개발도 함께 이루어져야 한다.

이들 재생 폐비닐 중간제품의 수요처 확대를 위한 응용성의 연구를 위하여 시흥사업소와 정읍사업소에서 생산되는 습식 재생수지에 기계적 특성의 향상, 치수안정성 및 원가절감효과를 목적으로[4-6] 무기 충진재인 중탄과 칼펫을 비율별로 혼합하여 복합재료화 하였을 때의 특성을 분석하였다. 이들 특성분석은 기계적 특성 분석으로 무기 충진재의 배합비에 따른 인장시험, 굴곡시험, Izod 충격시험을 그리고 열적 특성으로 열변형온도(HDT) 및 비커트 연화온도의 변화를 살폈다. 또한 유동성으로써 용융흐름지수(MFI)를 비교하였다. 마지막으로 재생수지 내에서의 충진재의 분포를 살피는 현상학적 측면의 SEM 사진을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 및 장치

본 연구에서 사용된 농업용 폐비닐은 1차 처리품을 정읍사업소와 시화사업소로부터 fluff형태로 채취하여 사용하였으며, 이들 사업소들로부터 수거된 상태의 혼합수지는 정읍사업소 1차 처리품은 주로 LDPE의 함량이 다소 많으며, 일부의 HDPE, LLDPE, EVA가 포함되어 있다. 시흥사업소의 혼합수지에는 주성분은 LDPE에 30%의 HDPE와 기타 성분으로 LLDPE, EVA가 혼합

되어 있어 시흥사업소에서 채취한 재생 fluff의 인장 및 굴곡강도가 크게 나타나고 있다. 이들 사업소에 유입되는 수지는 대체적으로 유사한 경향성을 보이고 있다. 확보된 fluff들은 용융압출기(L/D 32, vent line, mixing zone)를 사용하여 충분한 양의 재생 칩을 제조하여 시료로 사용하였다.

제조된 두 사업소의 재생 칩을 사용하여 두 가지 무기충진재를 사용하여 복합재료를 제조하였다. 사용된 충진재 중에서 중탄($CaCO_3$)은 OMIYA 사의 5 μm 코팅 제품을 사용하였으며, 칼펫은 일반 중탄($CaCO_3$, 5 μm) 85%+LDPE 15%의 배합비에 시중에서 판매하고 있는 grade의 Zn-stearate 1phr 및 Ba-stearate 2phr, 그리고 산화안정제 Liganox 1010 0.2phr을 혼합, 수퍼믹서기를 이용한 배합, single screw extruder(mixing zone, L/D 32)를 사용하여 compounding하여 칼펫으로 사용하였다.

Fig. 1에 실험과정을 도식화하였다. 두 사업소로부터 확보된 농업용 폐비닐 플러프의 절단, 세척 및 건조, 용융압출을 거쳐 농업용 폐비닐 칩을 제조하였다. 제조된 재생 칩에 무기충진재를 분산제 및 산화안정제와 함께 슈퍼믹서로 dry mixing하여 압축성형을 통해 시트를 제조한 후 시험편을 제작하여 시험하였다. 이때 재생 수지 칩을 100으로 하였을 때 무기 충진재의 배합비는 50 wt.%까지 배합하였고, 이때의 배합에 사용된 분산제 및 산화안정제는 위의 배합비와 동일하게 적용하였다. 배합 후 압출기를 이용하여 무기충진재 배합비별 복합재료 컴파운드를 제조하였다. 그 다음 이들 컴파운드를 이용하여 hot press mold를 이용하여 3 mm 두께의 sheet를 제조하여 시험 및 분석에 필요한 시험시편을 제작하여 사용하였다.

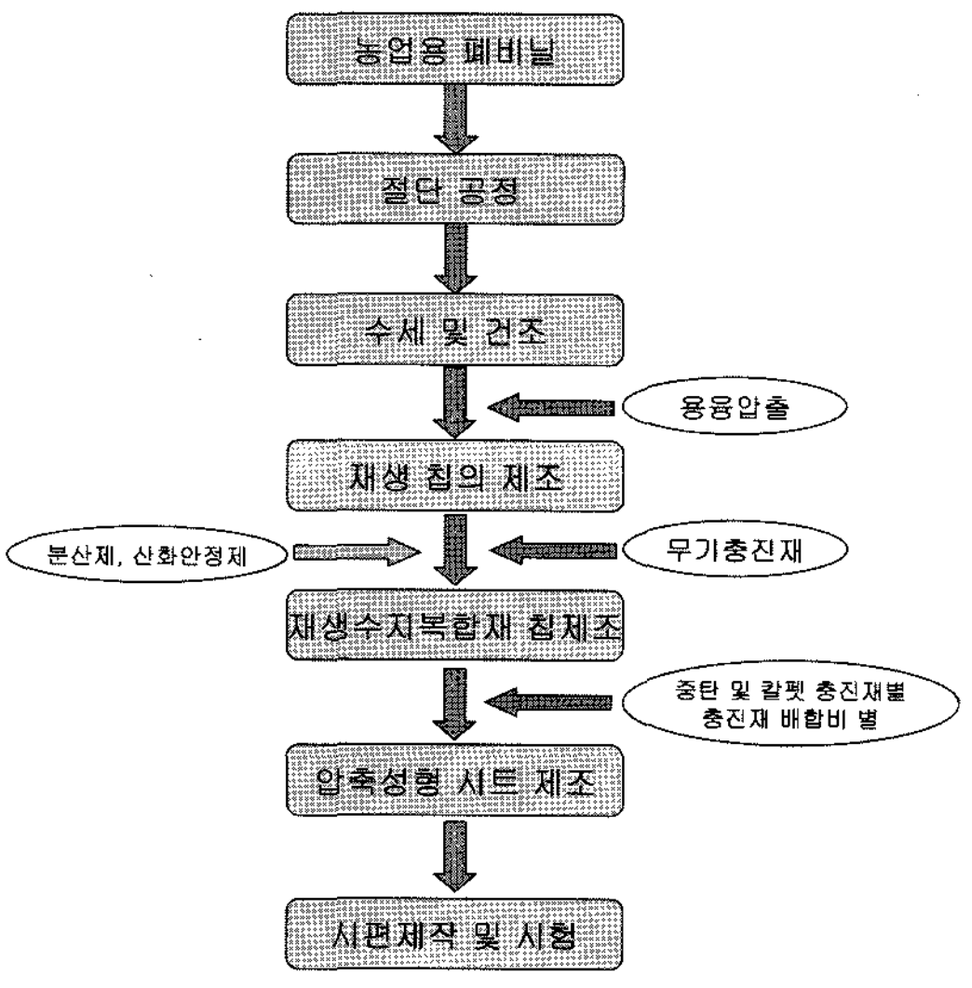


Fig. 1. Sample preparation procedures using the waste agricultural films and inorganic fillers.

2.2. 무기충진 복합재료 chip 제조 및 시험편 제작

시흥재생 및 정읍재생수지에 두 가지 무기충진재인 중탄 및 칼펫을 각각 10~50 wt.%까지 수퍼믹서기를 이용하여 혼합 후, single screw extruder(L/D 32, mixing zone screw)를 이용하여 180°C에서 compounding을 실시하여 시화사업소와 정읍사업소 플러프에 두가지 무기충진재 배합 복합재료 chip을 제조하였으며, 이들 chip을 hot press를 통해 3 mm 두께의 sheet를 제조하였다. rotor가 장착된 sample cutting machine을 이용하여 인장시험용, 굴곡시험용, 충격시험용, 열변형온도 및 vicat 연화온도시험용 시험편을 각각 제작하여 시험에 사용하였다.

2.3. 시험 및 분석

2.3.1. 인장시험(Tensile Test)

Instron 사 UTM(Instron 4400 series)을 사용하여 인장시험 및 굴곡시험을 제조하였고, 이때 사용된 load cell은 50 kgf을 사용하여 시험하였다. 인장시험은 KSM 3006의 2호형 시험편을 제작하여 시험을 실시하였다. 이들 시험조건은 23°C에서 50 mm/min의 cross head speed로 하였으며, 각각의 시료별 시험편을 10개씩 시험하여 5%이내의 값들을 평균 처리하여 data로 사용하였다. 이들 시험으로부터 인장강도(Tensile strength, kgf/cm^2), 인장탄성율(Tensile modulus, kgf/cm^2), 그리고 파단신율(%)을 얻어 data로 사용하였다. 재생수지의 유형별, 무기충진재의 유형 및 배합비 변화에 따른 인장 특성 값들을 비교하였다.

2.3.2. 굴곡시험(Flexural Test)

두 사업소의 플러프에 배합된 두 가지 무기충진재를 배합한 복합재료에 대해서 압축성형으로 제조된 sheet를 sample cutting machine으로 KSM 3008 규격 시험편을 제작하여 span distance를 50 mm로 하고, cross head speed를 2.5 mm/min의 속도로 시험하여 재생수지의 유형, 무기충진재의 유형 및 함량비의 변화에 따른 굴곡강도(flexural strength, kgf/cm^2) 및 굴곡탄성율(flexural modulus, kgf/cm^2)을 각각 시험하였다.

2.3.3. Izod 충격시험(Izod Impact Test)

네 가지 유형의 무기 충진 복합재료들의 압축성형으

로 sheet 제조, sample cutting을 통해 KSM 3055 규격에 의한 충격시험편을 제작하였고, sample size는 64 mm×12.7 mm×3 mmT로, 그리고 노치깊이를 2.5 mm, v-cutting을 45°로 제작하여 시험하였다. 충격시험은 Resil Impact Tester(Ceast Co., Model No. 6957, Italy)을 사용하여 조사하였다. 이들로부터 Izod 충격강도(kgf·cm/cm^2)를 조사하였고, 무기충진재의 유형 및 함량비의 증가에 따른 Izod 충격강도의 변화를 조사하였다.

2.3.4. 열변형온도(Heat distortion Temperature, HDT)와 Vicat 연화온도 시험

유형별로 KSM 3065에 의한 시험편은 width 3 mm, height 12.7 mm, sample length 120 mm로 제작하였다. HDT는 HDT/VICAT Tester(Ceast Co., Model No. 6911, Italy)를 사용하여 span distance를 100 mm, load를 18.5 kgf, 승온속도는 50°C/hr로 시험하였다. HDT Tester의 전열매체는 200cSt(mm^2/s)의 silicone 오일을 사용하였다. 시험을 통하여 재생수지의 유형, 무기충진재의 유형 및 배합비의 변화에 따른 열변형온도의 거동을 살폈다. 이때 data로 사용할 때에는 3개의 시편결과 중에서 1°C 이상의 deviation을 보이는 결과 값들에 대해서는 재연성을 보기 위해 재시험을 거쳐 평균 처리하여 data로 사용하였다.

둘째로 Vicat 연화온도 역시 동일기종의 시험기기를 사용하여 시험하였으며, KSM 3076 규격대로 시험편의 제작, load 10N, heating rate 50°C/min의 조건하에서 시험하였다. 이들 역시 재생수지의 유형, 무기충진재의 유형 및 배합비의 변화에 따른 vicat 연화온도의 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 인장시험 결과

제조된 각 시험편을 사용하여 인장시험을 실시하였다. 이들 인장시험편은 KSM 3006의 규격에 의하여 실시하였고 사용된 시험편은 2호형으로 통일하였다. cross head speed는 50 mm/min으로 하여 시험하였다. 이들 결과로부터 인장강도, 인장탄성율, 그리고 파단신율 값들을 얻어 재생수지의 유형, 무기충진재의 유형 및 배합비율별 특성값들을 비교하였다. 먼저, 무기충진재의 배합비에 따른 인장강도 값들을 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 시화사업소와 정읍사업소 재생칩의 인장강도는 각각 168.6 kgf/cm^{2}와 149.8 kgf/cm^{2}을 보이

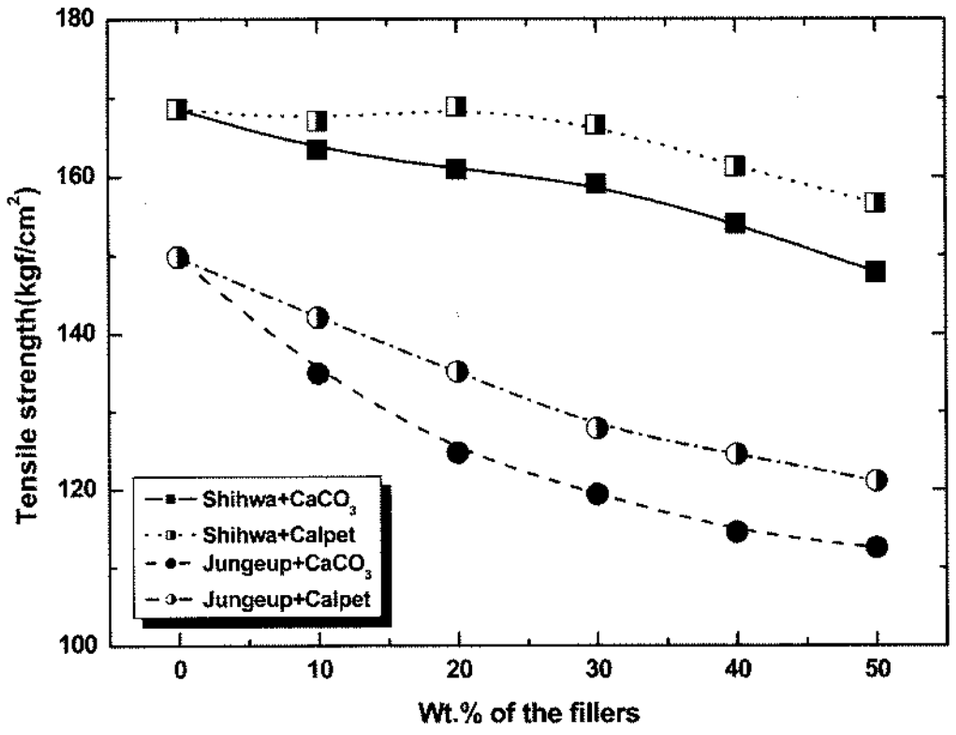


Fig. 2. Tensile strength behaviors with the calcium carbonate and calpet : ■; recycled PE from the Shihwa plant, ●; recycled PE from the Jungeup plant.

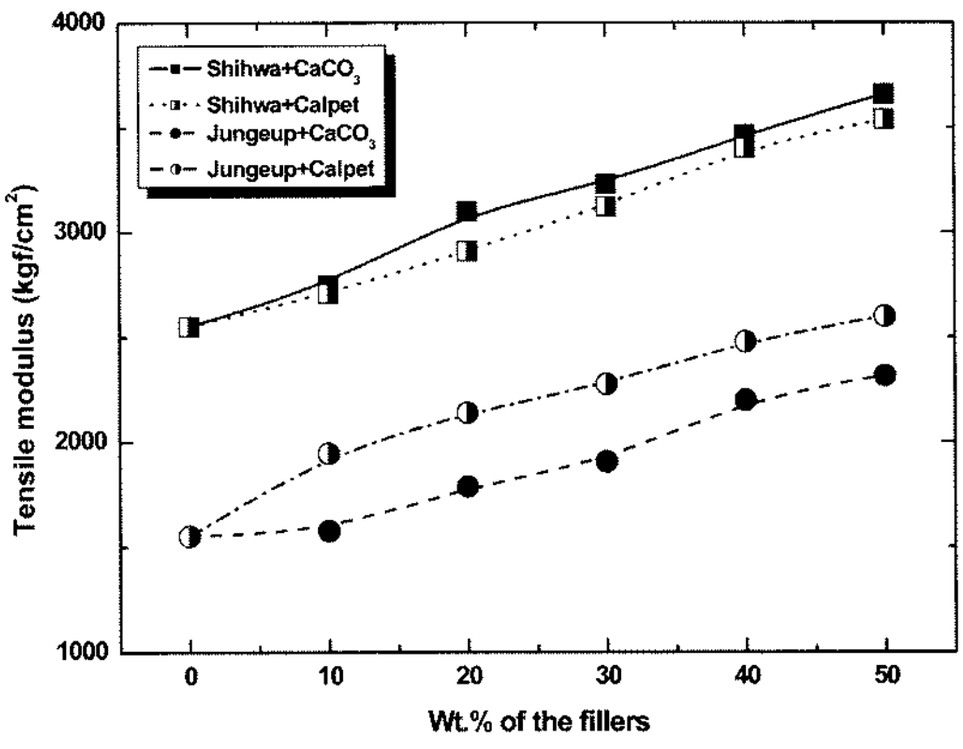


Fig. 3. Tensile modulus behaviors with the calcium carbonate and calpet: ■; recycled PE from the Shihwa plant, ●; recycled PE from the Jungeup plant.

고 있으며, 두 사업소의 재생수지에 두 가지 무기충진재의 배합비가 증가함에 따라 공히 인장강도는 감소하는 경향을 보였다. 동일 재생수지에 무기충진재를 배합하였을 때 칼펫을 배합하였을 때의 인장강도가 중탄을 배합하였을 때보다 큰 값들을 보였다. 이는 칼펫을 제조할 때 이미 LDPE, wax 등의 배합으로 무기충진재의 충분한 표면코팅으로 큰 분산효과를 보인 결과로 사료된다.

두 가지 유형의 재생수지를 이용하여 서로 다른 무기충진재를 배합하였을 때의 인장탄성율 값의 변화를 Fig. 3에 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 시화 및 정읍사업소의 재생수지에 대한 인장탄성율 값이 각각 2551.8 kgf/cm^{2}과 1551.4 kgf/cm^{2}을 보였으며, 시화재생수지의 경우는 칼펫보다는 중탄을 배합하였을 때 더 큰 값의 인장탄성율 값들을 가짐을 알 수 있었다. 이는 칼펫을 제조

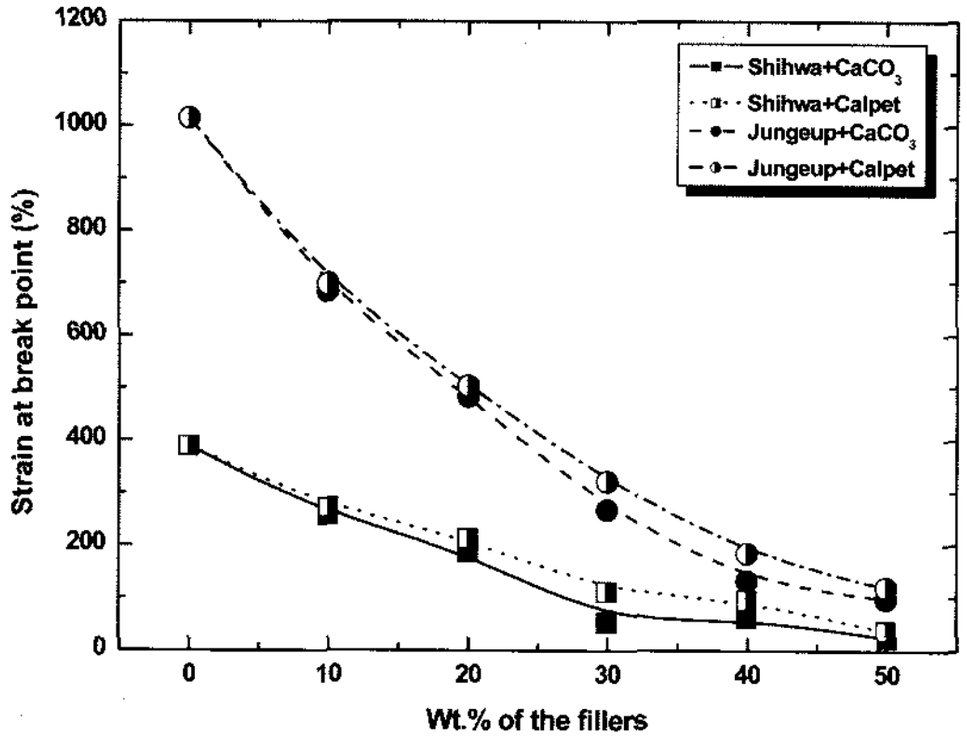


Fig. 4. % Strain at break point behaviors with the calcium carbonate and calpet : ■; recycled PE from the Shihwa plant, ●; recycled PE from the Jungeup plant.

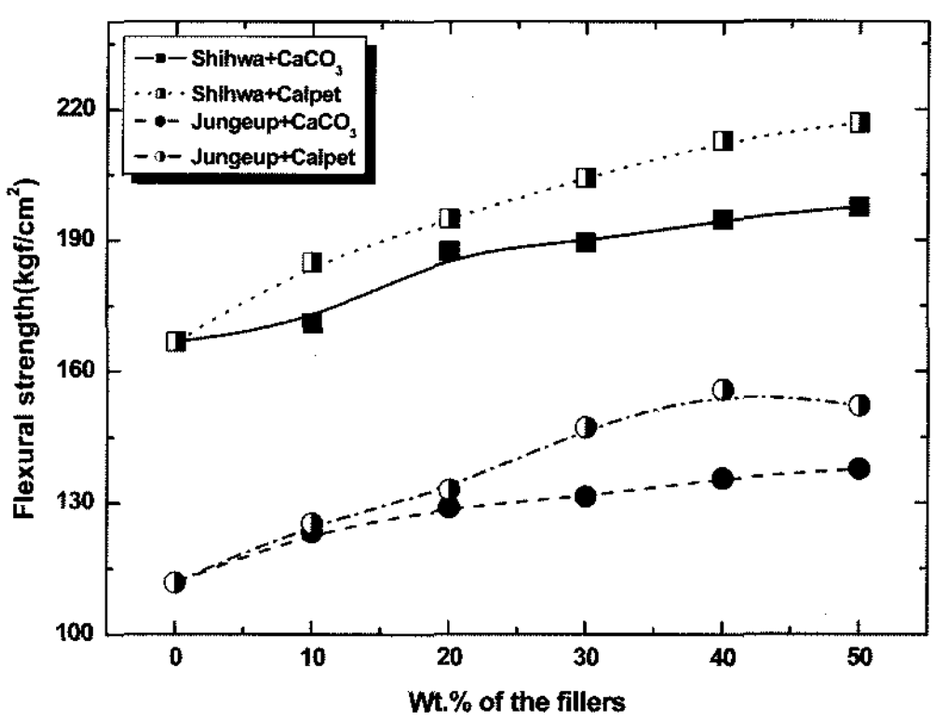


Fig. 5. Flexural strength behaviors with the calcium carbonate and calpet : ■; recycled PE from the Shihwa plant, ●; recycled PE from the Jungeup plant.

할 때 LDPE를 15 wt.% 투입하여 시화사업소 재생수지에 연질화를 가져왔다고 사료된다. 반면에 정읍사업소 재생수지는 중탄보다 칼펫을 배합했을 때 인장탄성율 값이 큰 값들을 가짐을 보였다. 정읍사업소 폐비닐의 경우 주성분이 LDPE이고, 칼펫을 제조할 때 사용되는 수지 역시 동일 LDPE이기 때문에 무기충진 효과가 크게 기여한 것으로 판단된다[12].

셋째로 파단신율의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이들 결과로부터 알 수 있듯이 시화재생수지와 정읍재생수지의 파단신율은 각각 388.8%와 1015.5%를 보여 시화사업소의 재생수지의 파단신율이 상당히 작음을 알 수 있다. 시화재생과 정읍재생수지 모두 무기충진재의 함량이 증가함에 따파단신율이 급격하게 떨어지는 결과를 보였고, 동일한 무기충진재 배합비에서 중탄보다는 master batch로 제조된 칼펫을 무기충진재로 사용하였을 때 더 큰 값의 파단신율을 보였다. 이에 대한 설명 역시 인장강도나 인장탄성율에서 언급한 이유와 동일하다고 사료된다.

3.2. 굴곡시험 결과

재생수지에 무기충진재의 첨가에 따른 기계적 특성의 보강효과 및 치수안정성, 그리고 원가 절감을 목적으로 사용하여 굴곡특성을 조사하였다. 굴곡시험은 KSM 3008의 규격으로 실시하였으며, cross head speed를 2.5 mm/min의 속도로 시험하였다. 이때 한 시료당 5개의 시험편을 사용하여 시험하였고, 이들로부터 얻은 값들을 평균 처리하여 data로 사용하였다. 먼저 Fig. 5에 수지의 유형, 무기충진재의 유형에 따른 굴곡강도 값의

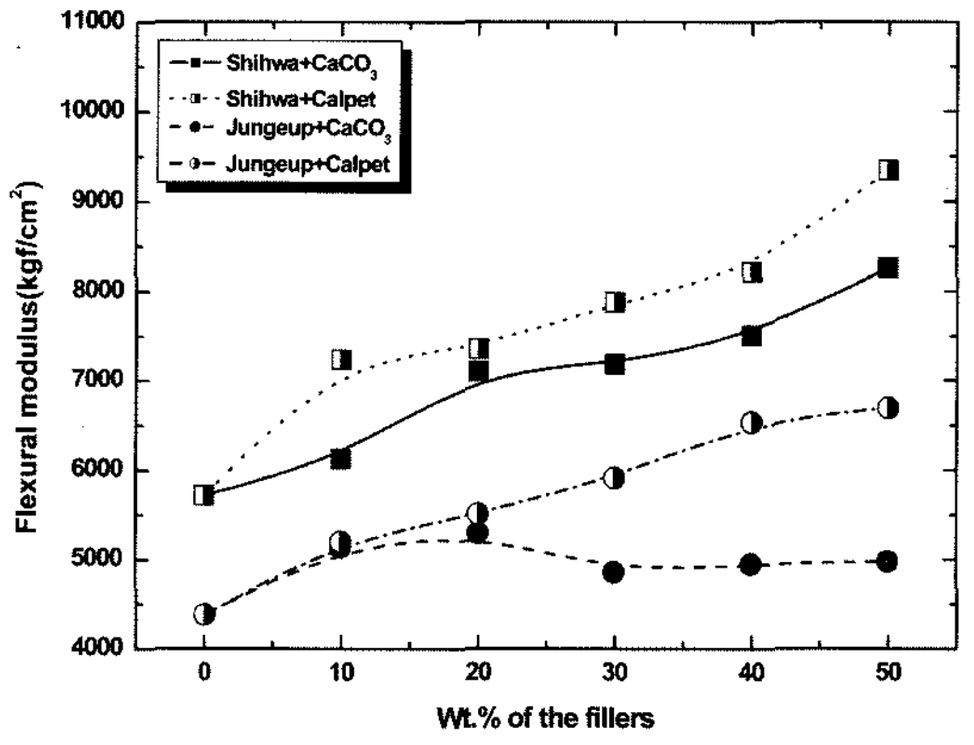


Fig. 6. Flexural modulus behaviors with the calcium carbonate and calpet : ■; recycled PE from the Shihwa plant, ●; recycled PE from the Jungeup plant.

변화를 도식화하였다. 이때 시화사업소 및 정읍사업소 재생수지의 굴곡강도는 각각 166.7 kgf/cm^{2}과 111.7 kgf/cm^{2}을 보여 시화사업소의 재생수지 굴곡강도가 더 큼을 알 수 있다. 무기충진재로 칼펫을 사용하였을 때 중탄을 사용하였을 때보다 더 큰 값들의 굴곡강도 값들을 보이고 있으며, 이미 인장강도의 결과와 유사함을 보였으며, 전체적으로 재생수지에 무기충진재 배합비의 증가에 따라 굴곡강도 값들이 커짐을 알 수 있다[12].

둘째로 수지의 유형별, 무기충진재의 유형 및 함량 변화에 따른 굴곡탄성율 값들의 변화를 Fig. 6에 보였다. 전체적으로 보면 시화 및 정읍사업소의 재생수지에 대해서 무기충진재의 함량증가에 따른 굴곡탄성율의 값들은 굴곡강도와 유사하나 정읍재생에 탄산칼슘을 배합하였을 때 무기충진재인 중탄의 증가에 따라 20%까지

는 굴곡탄성율이 증가하나 그 이상의 함량이 증가함에 따라 그 값들이 감소하다가 정읍재생수지 자체의 굴곡탄성율 값과 유사해지는 경향성을 보이고 있다. 이는 중탄을 이용하여 컴파운딩을 실시함에 있어 무기충진재의 함량이 증가함에 따라 수지 내에서 수지와의 충분한 분산을 이루지 못하고 aggregation되어 굴곡특성의 한계성을 보인 것으로 사료된다.

3.3. Izod 충격시험 결과

두 가지 유형의 재생수지에 두 가지 무기충진재 배합비의 증가에 따른 충격강도 값들의 변화를 Fig. 7에 보였다. 시화 사업소와 정읍사업소의 각 izod 충격강도는 각각 49.2 kgf · cm/cm^{2}와 36.4 kgf · cm/cm^{2}를 보인다. 먼저 그림에서 보는 바와 같이 시화사업소로부터 제조된 재생수지의 경우 무기충진재의 배합비 증가에 따라 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있어 파단신율의 경우와 유사한 경향을 보이고 있다. 또한 이때 동일한 배합비에서 칼펫이 중탄보다 높은 값들을 보이고 있다. 이 역시 전술한 바와 같다[12]. 그러나 정읍사업소의 재생 수지에 대한 무기충진 효과는 다소 다른 경향성을 보이고 있다. 무기충진재의 배합비가 20%까지는 재생수지보다 높게 유지되다가 그 이상의 배합비에서는 급격하게 감소하는 경향을 보이고 있다. 이때에도 마찬가지로 무기충진재인 동이배합비에서 칼펫이 중탄보다 큰 값들을 보이는데 이는 칼펫 제조시에 15%의 동종의 LDPE를 배합함으로써 ductility가 유지된 결과라고 사료된다. 원래 고분자-충진재 상호관계는 크게 네 가지로 나뉘며, 첫째 비극성고분자매트릭스에 충진재 입자의 단순 물리적 첨가, 둘째로 마스타뱃치화하여 고분자 매트릭스에 충진재를 첨가하는 경우로써 이때에는 stiffness가 커져서 기계적 특성은 커지나 파단신율이나 충격강도 값들의 저하를 초래한다. 셋째로 명확하게 고분자와 충진재 입자의 표면사이의 물리적 접착 특성으로 이때에는 전체적인 강도의 증가효과가 크다. 넷째로 고무에 카본블랙 충진재를 넣었을 때와 같이 고분자와 분말상의 충진재 사이의 실제 화학결합에 의한 보강효과로 나뉘는데[7-11], 대부분의 두 번째의 충진재 첨가를 실시하는 경우가 대부분이다. 이 연구에서도 두 번째와 같은 방법으로 무기충진재의 wetting을 위해 무기충진재를 첨가하였다. 정읍재생의 경우 izod 충격강도 값은 40 wt.%의 배합시까지는 증량효과에 무리가 없을 것으로 사료된다.

3.4. 열변형온도 및 연화온도 시험 결과

이들 재생수지의 유형, 무기충진재 유형에 따른 함량 변화에 따른 열변형온도 값을 Fig. 8에 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 무기충진재를 중탄으로 사용하였을 때 칼펫보다 동일한 배합비에서 다소 큰 값들을 보이고 있다. 이는 이미 칼펫을 제조하는 과정에서 저분자량의 분산제 투입이 이루어진 상태에서 재생수지와의 분산을 위한 분산제가 다시 투입되어 발생된 결과로 보여 진다. 이들 결과는 위의 기계적 특성에서 우수한 분산효과로 인한 결과에서도 이를 알 수 있다.

다음은 재생수지이 유형, 무기충진재 유형 및 배합비 증가에 따른 vicat 연화온도의 거동 결과를 Fig. 9에 보였다. vicat 연화온도는 위에서와 같이 시흥사업소의 연화온도 값이 정읍재생수지보다 큼을 알 수 있으며, 이

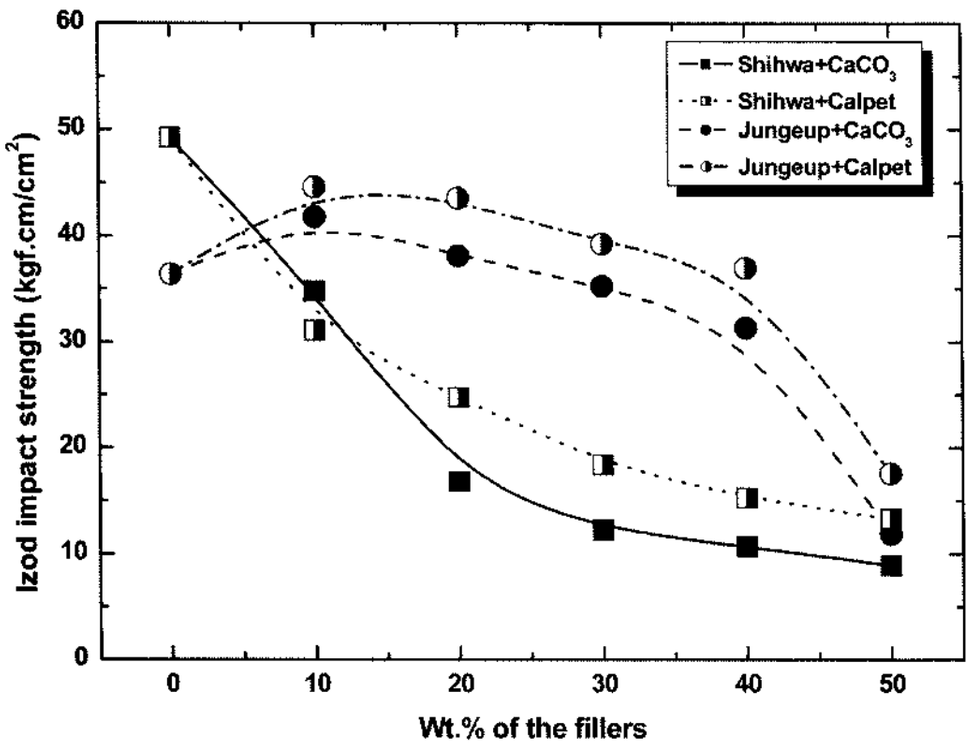


Fig. 7. Izod impact strength behaviors with the calcium carbonate and calpet : ■; recycled PE from the Shihwa plant, ●; recycled PE from the Jungeup plant.

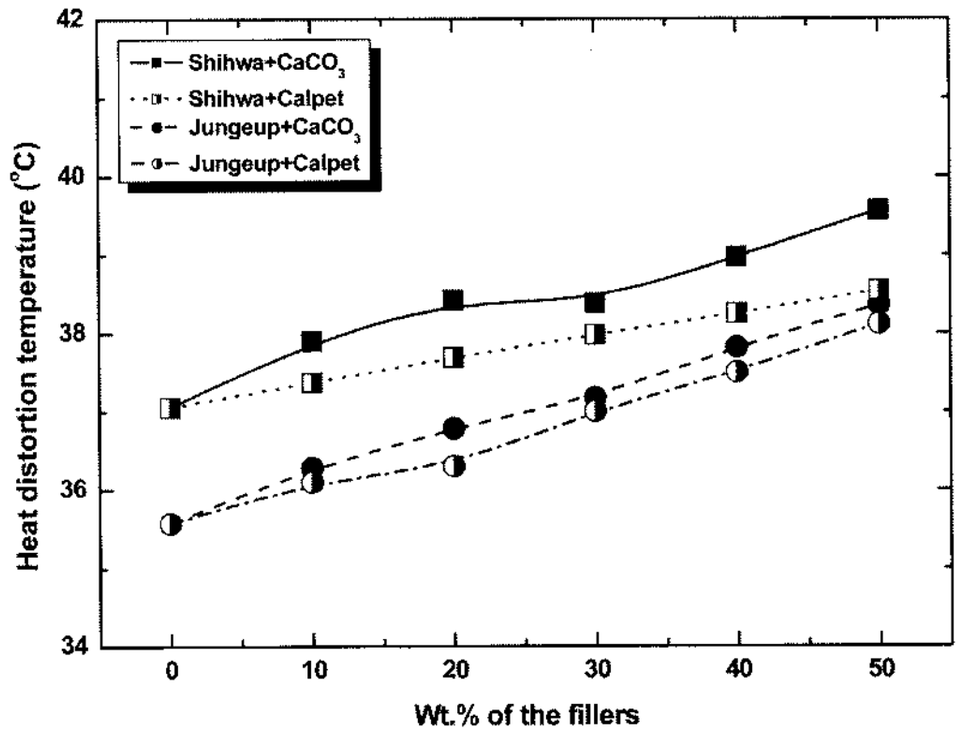


Fig. 8. Heat distortion temperature behaviors with the calcium carbonate and calpet : ■; recycled PE from the Shihwa plant, ●; recycled PE from the Jungeup plant.

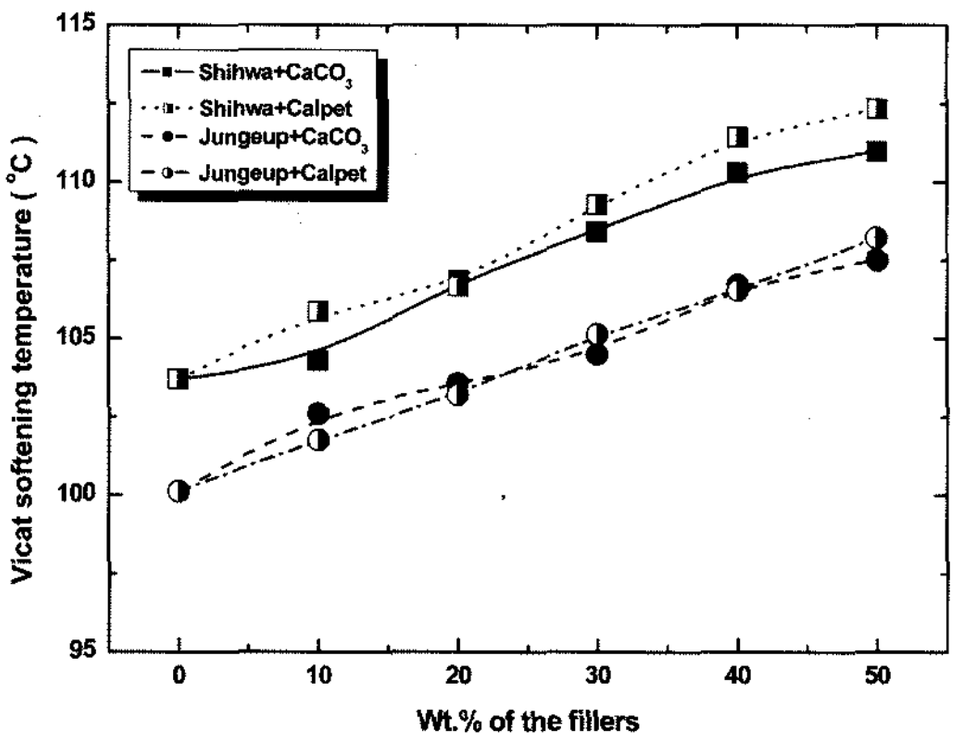


Fig. 9. VICAT softening temperature behaviors with the calcium carbonate and calpet : ■; recycled PE from the Shihwa plant, ●; recycled PE from the Jungeup plant.

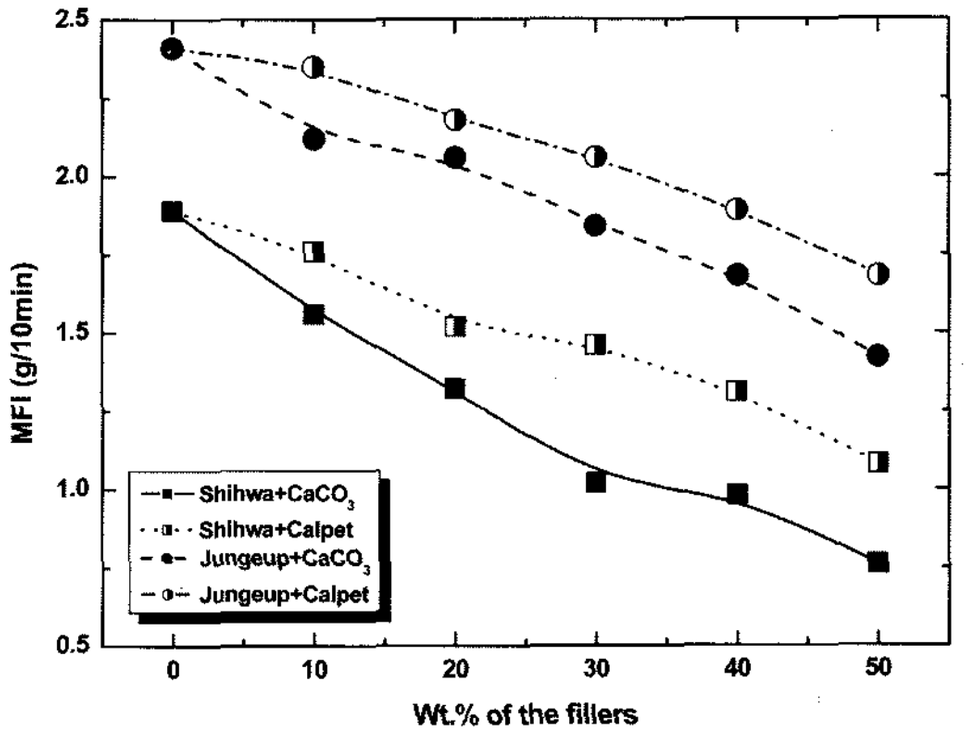


Fig. 10. Melt flow index behaviors with the calcium carbonate and calpet : ■; recycled PE from the Shihwa plant, ●; recycled PE from the Jungeup plant.

는 시화사업소의 혼합재생수지 내의 멀칭용 비닐로써 대체적으로 높은 비중의 HDPE에 의한 영향으로 간주된다. 그러나 무기충진재의 유형에 따른 vicat 연화온도는 1~2°C의 근소한 변화는 보이나 유사한 경향성을 보일뿐이고, 무기충진재의 함량이 50%까지 증가함에 따라 연화온도는 최대 약 6~8°C의 증가를 보이고 있다.

3.5. 용융흐름지수 (MFI) 시험 결과

Fig. 10에 재생수지의 유형, 무기충진재의 유형 및 함량의 증가에 따른 MFI 거동을 보이고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 우선 정읍재생수지가 시화재생수지의 MFI는 각각 2.41, 1.89 g/10 min로 유동성이 큼을 보이고 있으며, 동일한 비율의 무기충진재를 배합했을 때 칼펫이 중탄을 배합 하였을 때보다 큰 값의 MFI 값들을 보이고 있으며, 이는 이전의 열변형온도(HDT)의 결과에서 본 바와 같이 칼펫을 제조하는 과정에서 이미 분산제 등의 저분자량 물질이 함유되었기 때문에 나타나는 결과로 사료된다. 따라서 예상된 바와 같이 무기충진재의 함량비가 증가함에 따라 MFI 값은 감소함을 볼 수 있었다.

3.6. SEM 조사 결과

3.6.1. 무기충진재 첨가에 따른 시화재생수지의 SEM 사진 결과

시화사업소의 재생수지에 무기충진재인 중탄과 칼펫을 배합하였을 때의 morphology를 조사하였다. SEM 사진을 보기 위해 시험편의 단면을 제조하는 방법으로는 첫째 액체 질소 통에 담갔다가 꺼내어 파쇄하여 얻은 단면을 사용하여 5,000배의 배율로 SEM 사진을 조사하였다. 우선 중탄의 배합비에 따른 시화사업소 재생수지에 무기충진재인 중탄과 칼펫을 배합비별 SEM 사진을 Fig. 11과 12에 각각 나타내었다. 먼저 시화사업소 재생수지에 중탄의 배합비별 SEM사진을 볼 때 의 Fig. 11에서 수지내의 충진재 입자들이 계면을 이루고 있어 수지와 무기충진재의 분산이 이루어지지않고 있음을 알 수 있다. 반면에 Fig. 12에서의 칼펫을 배합한 경우에 대한 SEM사진을 보면 50 wt.%의 칼펫을 배합하였을 때를 제외하면 충진재의 계면이 뚜렷하지 않고 있음을 보여 분산이 잘 이루어졌음을 볼 수 있다. 이러한 차이는 분말상태의 중탄을 분산제, 활제와 함께 수지와 dry mixing 후 용융압출 함에 있어 양호한 분산을 일으키지 못하였다고 판단되며 이들의 결과는 앞에서의 기계적 특성의 취약성을 보인 것으로부터도 알 수 있었다. 이는 수지에 이미 master batch화 된 칼펫을 배합하였을 때와는 대비되는 결과를 보인다고 할 수 있다.

3.6.2. 무기충진재 첨가에 따른 정읍재생수지의 SEM 사진 결과

정읍사업소 재생수지에 무기충진재인 중탄과 칼펫을 배합한데 따른 SEM 사진을 조사하여 Fig. 13와 14에 보였다. Fig. 13은 정읍사업소의 재생수지에 중탄의 배합비별 SEM 사진을 보이고 있으며, 중탄 30 및 50 wt.%를 보이는 시료에서 약간의 충진재가 뭉쳐 있으나 그 외의 배합비에 시료에 대한 SEM 사진은 계면의 뚜렷한 경계면을 보이지 않고 분산이 이루어 졌음을 볼

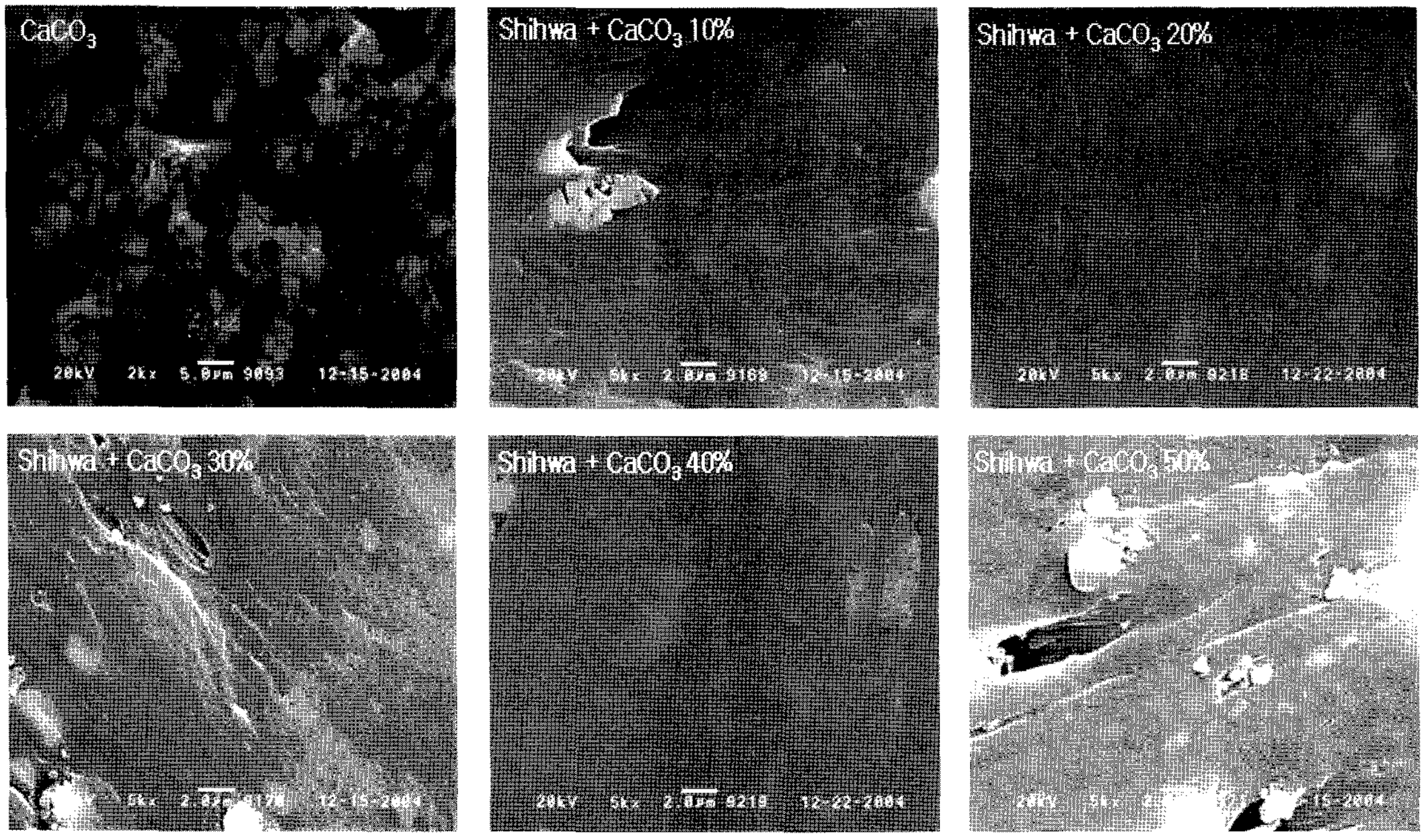


Fig. 11. SEM photographs of the agricultural films recyclate from the Shihwa plant mixed with the contents of the calcium carbonate.

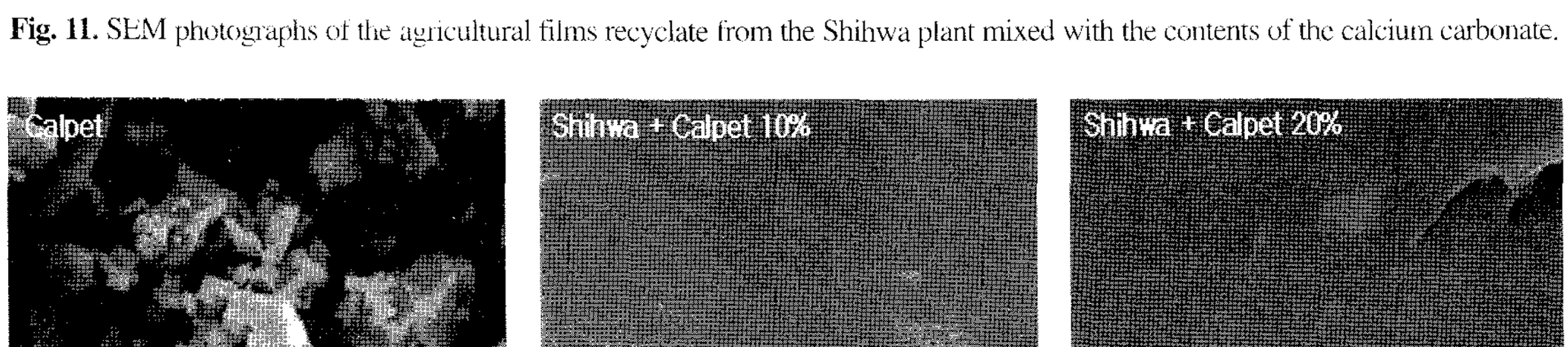


Fig. 12. SEM photographs of the agricultural films recyclate from the Shihwa plant mixed with the contents of the calpet.

수 있다. 반면에 칼펫을 배합한 시료들의 SEM사진에서는 극히 일부 영역에서만 큰 입자의 충진재가 수지와의 계면과 뭉침 현상을 보였을 뿐 중탄보다 양호한 분산성을 보이고 있다.

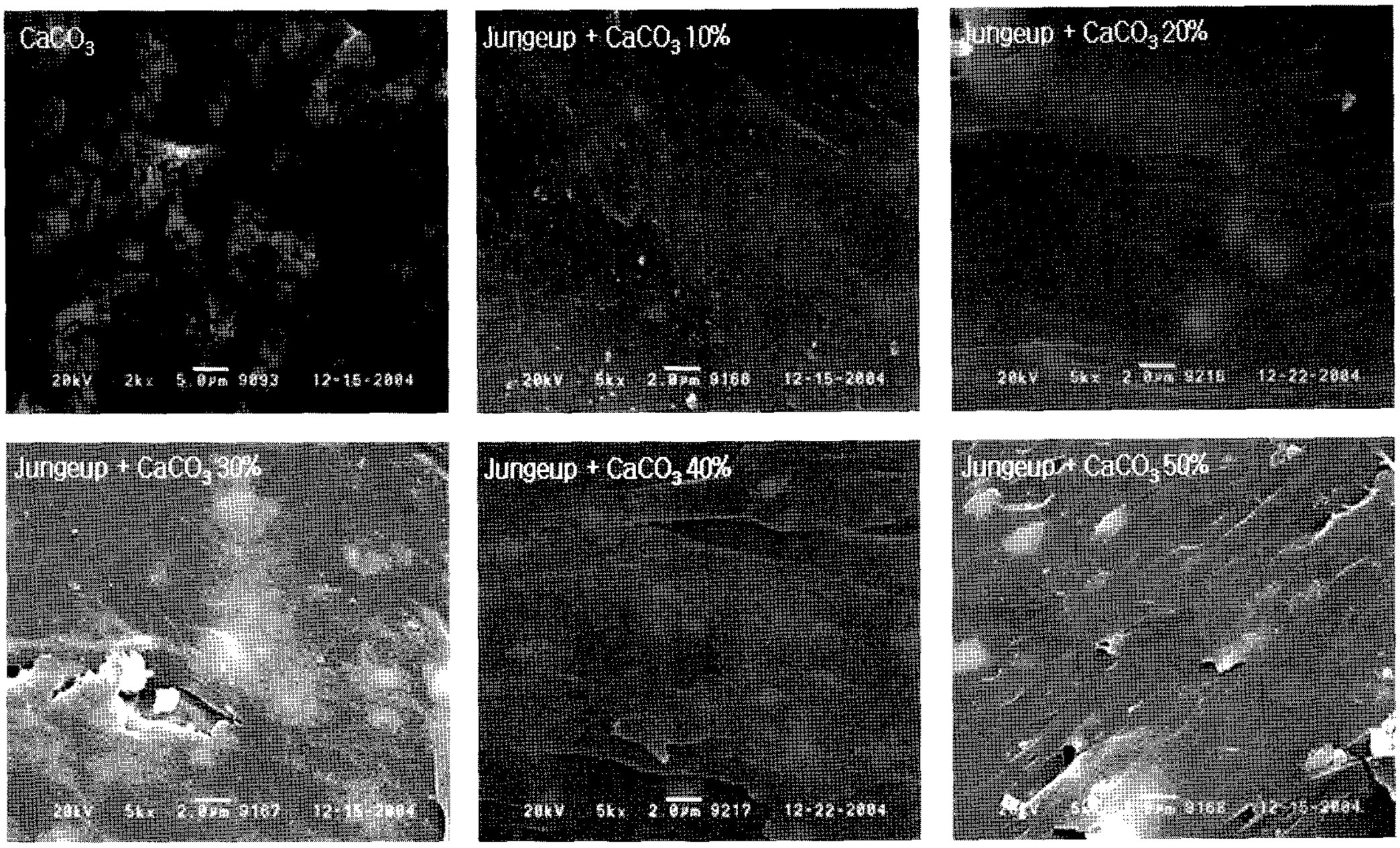


Fig. 13. SEM photographs of the agricultural films recyclate from the Jungeup plant mixed with the contents of the calcium carbonate.

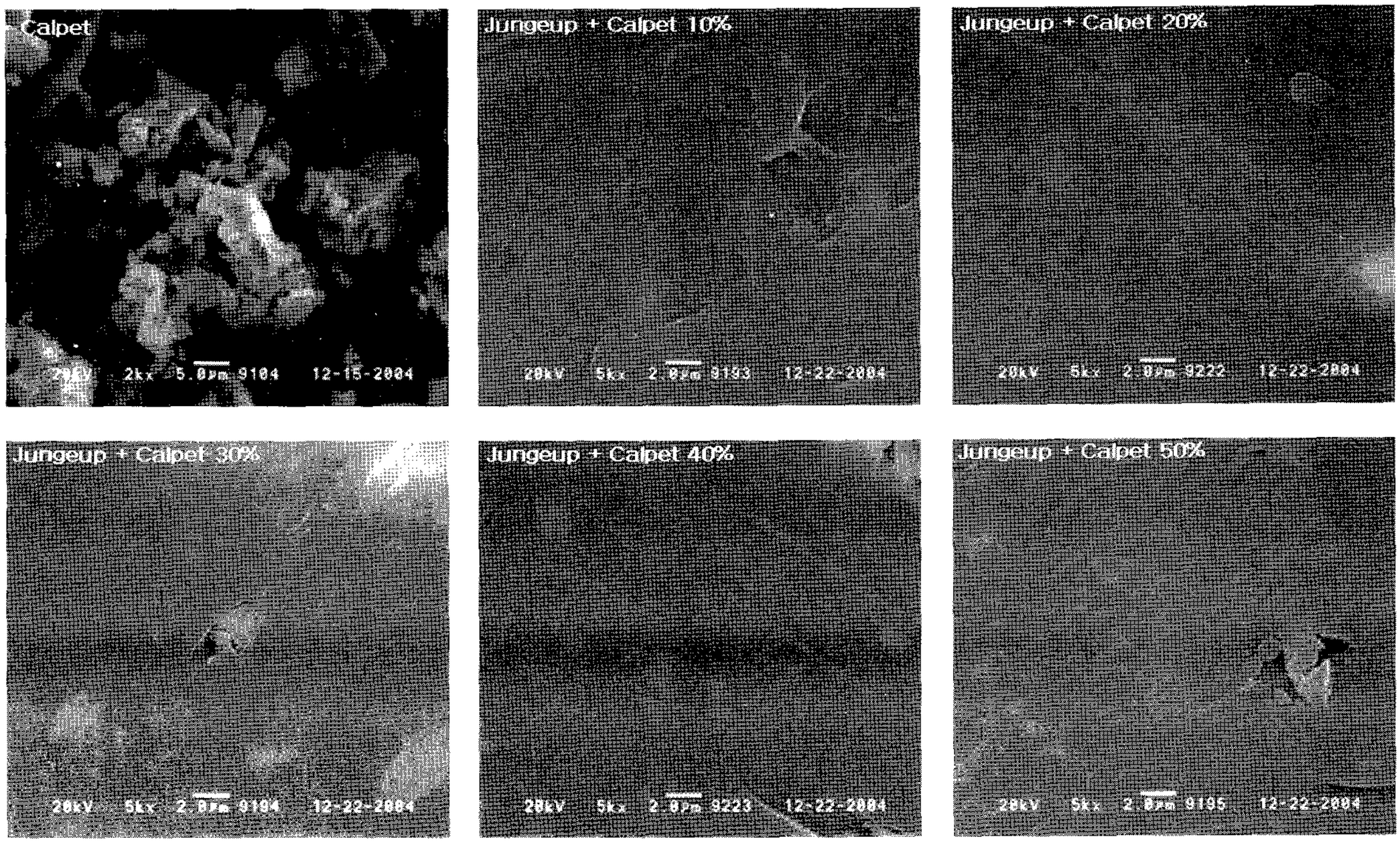


Fig. 14. SEM photographs of the agricultural films recyclate from the Jungeup plant mixed with the contents of the calpet.

4. 결 론

한국환경자원공사 시화사업소와 정읍사업소로부터 습식처리 공정으로부터 처리된 플러프에 두 종류의 무기충진재인 중탄 및 칼펫을 중량비로 배합하여 압출을 통한 복합재료들을 제조하였다. 이들 시료에 대하여 기계적 특성인 인장, 굴곡, Izod 충격시험을 실시하였고, 열적 특성으로써 열변형온도와 vicat 연화온도, 그리고 용융흐름지수(MFI) 시험을 실시하였고, 마지막으로 이들 무기복합제 제품 내에서의 무기충진재의 분산성을 보기 위하여 SEM사진을 조사하였다.

기계적 특성의 조사로부터 시화사업소 재생수지가 정읍사업소의 인장특성 및 굴곡특성, 충격강도 시험으로부터 큰 값들을 보였다.

무기충진재의 동일 배합비에서 수지의 유형에 관계없이 중탄보다는 칼펫을 배합하였을 때 그 기계적 특성 값들은 인장탄성율 값들을 제외하고는 모두 큰 값들을 가짐을 알 수 있었다. 이는 무기충진재의 배합비 증가에 따라 인장탄성율, 굴곡강도, 굴곡탄성율 값은 증가하고 인장강도, 충격강도와 파단신율은 감소함을 보였다.

열적특성 조사로부터 재생수지의 유형, 무기충진재의 유형 및 함량 증가에 따른 열변형온도 및 vicat 연화온도의 변화를 살핀 결과 칼펫보다는 중탄을 무기충진재로 배합했을 때 다소 큰 값들을 보였다. 융용흐름지수 변화는 전체적으로 충진재의 배합비 증가에 따라 MFI 값이 감소함을 보였으며, 중탄보다는 칼펫을 배합하였을 때 유동성이 다소 큰 값들을 보였다.

SEM 사진을 조사한 경우에 대해서도 재생수지에 칼펫을 배합하였을 때 중탄을 배합했을 때보다 양호한 분산성을 보였다.

사 사

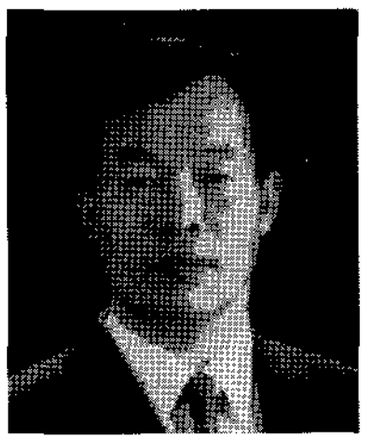
이 논문은 2004년도 환경부 차세대 핵심환경기술개발사업 연구사업비 지원을 받아 연구되었음(2004. 6-2006. 5).

참고문헌

1. Scheirs, J. 1996 : *Polyethylene Recycle*, The Polymeric Materials Encyclopedia, (Ed. Salamone, J.) CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, p. 6063-6080.
2. Llop, C. and Perez, A., 1992 : Die Makromol. Chem., Makromol. Sym., (Ed. Heitz), **57**, pp. 115-126.
3. Scheirs, J., Bigger, S. W., and Delatycki, O., 1991 : *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **29**, pp. 79-91.
4. 우복균 역, 1998 : *충진재*, 최신플라스틱재료, 대광서림, 서울, p. 236-238.
5. Scheirs, J., 1998 : Recycling of Polyolefins, Polymer Recycling, John Wiley and Sons, p. 183-217.
6. Lutz, J. T., 1989 : *Inorganic fillers*, Thermoplastic Polymer Additives, Marcel Dekker Inc., pp. 255-280.
7. Leigh-Dugmore, C. H., 1961 : *Practice and Technology of Reinforcement,* in Naunton, W. J. S., Ed., The Applied Science of Rubber, Edward Arnold, Ltd., London, pp. 475-505.
8. Blanchard, A. F., 1961 : *Theoretical and Basic Principles of Reinforcement*, in Naunton, W. J. S. ed., The Applied Science of Rubber, Edward Arnold, Ltd., London, pp. 414-474.
9. Alter, H., 1965 : *Filler Particle Size and Mechanical Properties of Polymers,* J. Appl. Polymer Sci. **9**, pp. 1525-1531.
10. Guth, E., 1945 : *Theory of Filler Reinforcement*, J. Appl. Phys. **16**, pp. 20-32.
11. Sato, Y. and Furukawa, J., 1962 : *A Molecular Theory of Filler Reinforcement Bascd on the Concept of Internal Deformation*, Rubber Chem. Technol. **35**, pp.857-877.
12. Lutz, J. T., 1989 : *Reinforcing fibers and fillers,* Schweizer, R. A., Thermoplastic polymer additives, Marcel Dekker, New york, pp. 417-436.

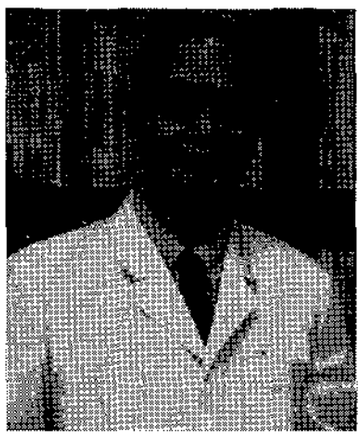
安 泰 光

- 1988. 2. 인하대학교 화학공학과 학사
- 1990. 2. 인하대학교 화학공학과 석사
- 1996. 2. 인하대학교 화학공학과 박사
- 2008. 3. 현재 혜전대학 의료재료과 학과장



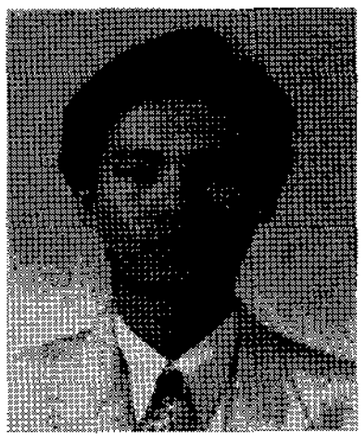
孫 相 晋

- 2007년 서울시립대학 법학과 대학원 수료 (박사과정)
- 현재 한국환경자원공사 전략경영팀 팀장



金 慧 泰

- 1998년 건국대학교 환경공학과 대학원 졸업 (공학박사)
- 현재 한국환경자원공사 PCBs검사팀 팀장



金 明 浩

- 1993년 숭실대학교 기계공학과 졸업 (공학사)
- 현재 한국환경자원공사 PCBs검사팀 대리

周 恭 明

- 同濟大學 環境工學科 학사
- 同濟大學 環境工學科 석사
- 同濟大學 環境工學科 박사

陳 德 珍

- 同濟大學 熱工學科 학사
- 同濟大學 熱工學科 석사
- 同濟大學 熱工學科 박사

學會誌 投稿 安內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解說	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解說, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調査의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解說하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外의 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隋霜 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 揭載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.