접착 및 계면 제22권 제3호, 2021년
〈연구논문(Original Article)〉

Journal of Adhesion and Interface Vol.22, No.3, 2021
https://doi.org/10.17702/jai.2021.22.3.106

부산 석고를 충전한 고밀도폴리에틸렌 복합재료 제조 및 물성 연구

진우석[1] · 문준호[1] · 공태웅[2] · 김향태[3] · 최상환[3] · 오정석[1†]

[1]경상국립대학교 나노신소재융합공학과 항공기부품기술연구센터
[2]전남테크노파크 우주항공 첨단소재센터
[3]이폴리텍㈜

(2021년 08월 20일 접수, 2021년 09월 08일 수정, 2021년 09월21일 채택)

A Study on the Manufacturing and Properties of High Density Polyethylene Composites Filled with Waste Gypsum

Woo Seok Jin[1], Junho Moon[1], Tae Woong Kong[2], Hyang Tae Kim[3], Sang Hwan Choi[3], Jeong Seok Oh[1†]

[1]Department of Materials Engineering and Convergence Technology, RECAPT, Gyeongsang National University, 501 Jinju-daero, Jinju 52828, Korea
[2]Space-Aeronautics & Advanced Non-Metal Material Center, Jeonnam Technopark, 1448-345 Goheungman-ro, Goheung 59532, Korea
[3]Epolytech Co., Ltd, 1122-23 Hwayang-ro, Hwayang-myeon, Yeosu-si, Jeollanam-do 59779, Korea

(Received August 20, 2021, Revised September 08, 2021; Accepted September 21, 2021)

요 약 : 최근 친환경 소재, 특히 부산물을 활용한 연구가 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 비료 제조 시 발생하는 공정 부산물인 석고($CaSO_4$)를 고밀도 폴리에틸렌(High density polyethylene, HDPE)에 충전한 복합재료의 물성을 조사하였다. Co-rotating twin screw extruder를 이용하여 석고의 함량을 0～20 wt% 충전하여 복합재료를 제조하고 이의 기계적, 유변학적, 열적 특성을 평가하였다. 그 결과 인장강도는 미충전 HDPE 대비 4.1% 이하로 물성 저하가 크지 않다. 석고의 함량이 증가할수록 열적 안정성이 향상되었고 석고의 함량이 복합재료의 점도 특성에 거의 영향을 끼치지 않는 것을 확인하였다.

Abstract: Recently, research using waste among eco-friendly materials has been attracting attention. In this study, we investigated the physical properties of blends in which high density polyethylene (HDPE) was filled with waste gypsum ($CaSO_4$) generated during fertilizer manufacturing. Composites were prepared by adding the gypsum content 0～20 wt% using a twin screw extruder. The mechanical, rheological, and thermal properties of the composites were evaluated. It was found that the tensile strength of the composites was less than 4.1% compared to that of unfilled HDPE, so there is no significant deterioration in physical properties. The thermal stability of the composites was improved as the gypsum content increased and the gypsum content had little effect on the viscosities of the composites.

Keywords: *Polyethylene, Gypsum, Recycling, Waste*

1. 서 론

전 세계적으로 더욱 심각해진 환경 문제를 해결하기 위해 국내외적으로 급속도의 움직임을 보이고 있다. 환경 문제에 대응하기 위한 세계 주요 국가들의 엄격한 환경 규격 기준, 규제, 인증마크 동향에 맞춰 바이오매스, 생분해성 플라스틱, 재활용 소재 등의 연구가 활발히 진행되고 있다[1].

전통적인 플라스틱을 대체하기 위해 바이오매스 기반의 플라스틱과 쓰레기 처리 등 환경부하저감을 위한 생분해성 플라스틱에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다[2,3].

† Corresponding author: Jeong Seok Oh (ohjs@gnu.ac.kr)

하지만 친환경 산업으로서 공업용 부산물 재활용에 대한 연구는 상대적으로 다소 미흡하였으나 최근 이에 대한 연구가 주목받고 있다. 경제성장으로 산업 규모가 대량생산, 대량소비 형태로 바뀌면서 부산물로서 필연적으로 발생되는 폐기물은 매년 10% 이상 증가율을 보이고 있어 이를 활용할 수 있는 기술 개발이 필요하다. 자원들의 관점에서 공정 중 발생하는 부산물의 재활용은 자원 이용의 효율성 증대, 원가 경쟁력 강화 등에 기여할 수 있다. 산업 부산물 중 하나인 석고는 비료 제조 시 부산물로써 많이 발생되고 있다[4]. 그러나 비료 제조 과정 중 인산의 수율 등을 중요시하고 석고의 품질은 고려하지 않아 이에 대한 재활용 연구는 대부분 시멘트 분야에 국한되어 있다. 하지만 정화 공정을 통해 무수 석고와 이수 석고의 형태로 재활용할 경우 우수한 물성과 난연 특성을 가진 것으로 보고되었다[5, 6]. 석고를 충전제로 활용한 플라스틱 복합재료에 대한 연구가 보고되었다. 일반 석고를 충전제로 한 PP(Poly propylene)와 LDPE(Low density polyethylene) 복합재료의 물성을 연구하였다[7,8]. Pluta 등은 공정 부산물로 생성되는 석고를 바이오 플라스틱인 PLA(Poly lactic acid)와 혼합하여 연구하였다[9]. 최근 Kong 등은 공정 부산물인 석고를 석유계 생분해성 소재인 PBAT(Polybutylene adipate terephthalate)에 충전하여 기존의 탄산칼슘을 대체하고 사용 후 분해 가능한 필름을 개발하였다[10]. 또한 석고를 Malic acid등으로 처리하여 물성을 향상시켰다[11]. 석고가 충전된 생분해성 필름은 농업용 멀칭 필름 등에 사용 가능할 것으로 기대된다. EPDM(Ethylene-Propylene-Diene Rubber) 고무에 충전하여 플라스틱 외에 탄성 소재 적용 가능성을 연구하였다[12].

고밀도폴리에틸렌(HDPE)은 가장 많이 사용되는 열가소성 플라스틱 중의 하나로 낮은 원가와 우수한 물성과 가공성을 가지고 있기 때문에 농업용 필름 또는 그 밖에 사출, 압출 코팅 등 여러 산업 분야에서 사용되는 소재이다[13].

본 연구에서는 부산 석고의 활용성 확대를 위해 고밀도 폴리에틸렌에 충전하여 복합재료를 제조하고 기계적, 유변학적, 열적 물성을 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용된HDPE는 LG케미칼에서 생산된 Luthene-H-ME2500를 구매하여 사용하였다. 석고는 인산 제조 공정 중 부산물로 나오는 부산 석고를 무기산으로 처리한 후 물로 씻어 불순물을 제거하고 건조시켜 수분을 제거한 무수 석고를 남해화학㈜에서 공급받아 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 컴파운드 제조

무수 석고와 HDPE를 진공 오븐에 70°C, 24 h 건조시켰다. 석고를 함량별로 혼합한 후 마스터뱃치(Masterbatch, MB)를 제조하고 Co-rotating twin screw extruder (BA-19, 바우테크)를 통해 컴파운딩하였다. 석고의 함량은 Table 1에 나타내었다. 스크류 속도는 80 rpm이고 hopper에서 die까지 존의 온도는 150/ 160/ 170/ 180/ 180/ 190/ 190°C로 용융 가공하였다. 압출되어 나온 PE컴파운드를 물이 담긴 수조에서 식혀 펠렛 형태로 가공하였다. 마지막으로 펠렛 형태의 Gypsum/PE 복합재료들을 사출 성형기(WLHV-80, 원일유압)를 통해 사출 성형하여 인장 시편을 제작하였다.

Table 1. Compositions of Gypsum and HDPE composites

Sample No.	HDPE contents (wt%)	Gypsum contents (wt%)
Virgin	100	0
HDPE-1	95	5
HDPE-2	90	10
HDPE-3	85	15
HDPE-4	80	20

2.2.2. 특성 분석

Gypsum/HDPE 복합재료들의 기계적 물성은 인장 시험기(Tensometer 2000, 명지테크)를 사용하여 측정하였다. 인장 시편의 규격은 ASTM D638이며 모든 테스트는 500 mm/min의 크로스헤드 속도에서 측정하였다. 복합재료들의 열 특성은 TGA (Thermogravimetric analysis)와 DSC (Differential scanning calorimetry)를 사용하여 측정하였다. TGA의 경우 질소 대기 상태에서 20°C/min의 속도로 600°C까지 가열하여 측정하였다. DSC는 10°C/ min의 속도로 200°C까지 가열하여 열 이력을 제거한 후 10°C/min의 속도로 0°C까지 냉각해주었다. 그 후 다시 10°C/min의 속도로 220°C까지 가열하여 측정하였다. Gypsum/PE 복합재료들의 점도는 capillary rheometer (RH7, 네취코리아㈜)를 사용하여 온도는 170°C, shear rate는 200～4000 s^{-1}로 설정한 후 측정하였고 고분자 내 석고의 분산성을 관찰하기 위해 인장 시편을 -50°C 냉동시킨 후 분쇄하여 파단면을 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy)을 통해 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 석고 함량에 따른 Gypsum/HDPE 복합재료 들의 기계적 물성

제조된 Gypsum/HDPE 복합재료들의 인장강도와 신장율을 Fig. 1에 나타내었다. 석고 함량이 높아지면 인장강도는 Virgin 대비 최대 4.1% 감소로 미세하게 변화하였다. 신장율은 석고 함량 15 wt% 미만에서는 미세하게 낮아지다 15 wt% 이상이 되면 급격하게 저하됨을 확인하였다. PE-3과 PE-4시료는 Virgin 대비 각각 15.7%, 33.1%의 신장율 감소가 발생하였는데 석고 함량이 15 wt% 이상 되면 신장율이 급격히 감소된다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 석고의 함량이 증가될수록 상용성이 감소되어 기계적 물성에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이에 대한 원인은 파단면을 FE-SEM을 통해 촬영하여 확인할 수 있다. Fig. 2(a), (b) (c)는 각각 Virgin,

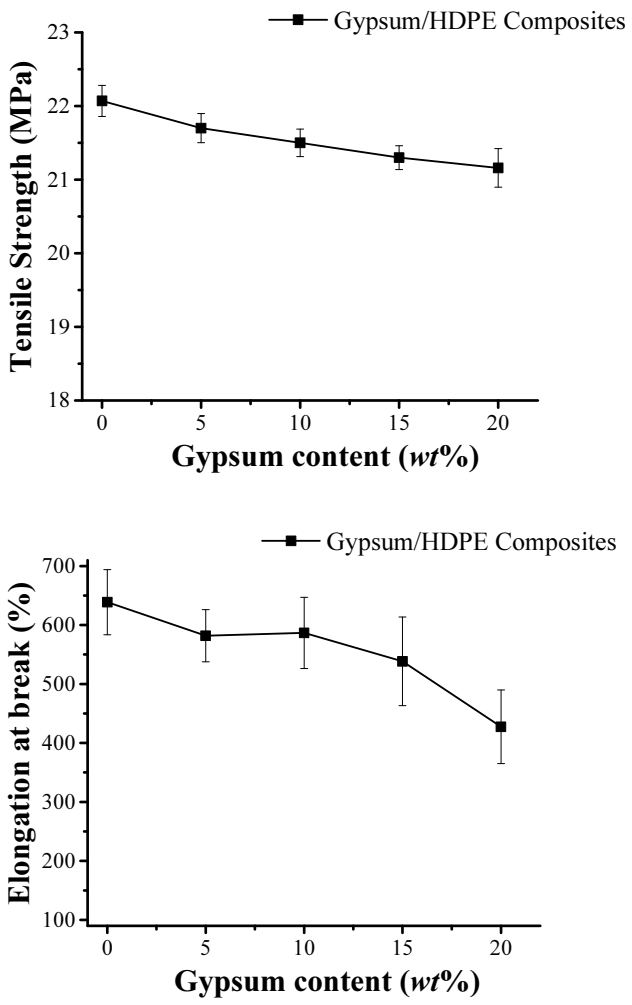

Figure 1. Tensile strength and elongation at break of composites as a function of gypsum content.

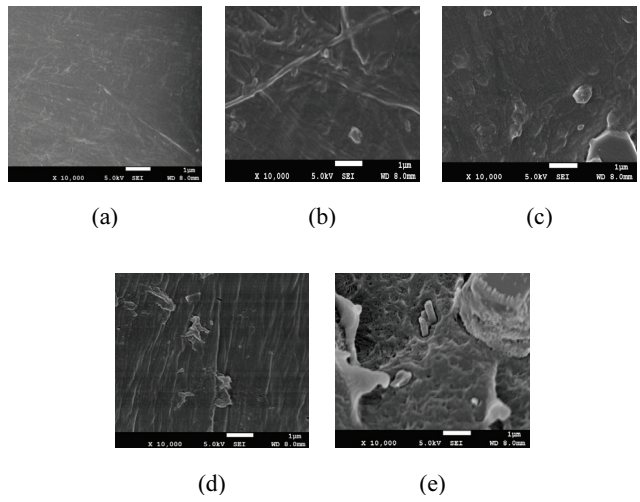

Figure 2. FE-SEM images of (a) Virgin (b) HDPE-1 (c) HDPE-2 (d) HDPE-3 (e) HDPE-4.

HDPE-1, HDPE-2로 석고의 뭉침이 거의 없이 골고루 분산되어 있는 것을 확인할 수 있지만 Fig. 2(d), (e)의 경우 석고 덩어리가 발견되었고 함량이 높아질수록 뭉침의 빈도수가 증가되는 것을 확인할 수 있다. 즉, 석고의 함량이 15 wt% 이상부터는 상용성이 낮아지게 되어 석고가 고분자 matrix 안에 골고루 분산되지 않고 뭉치게 되고 이는 기계적 물성의 약화로 연결되는 것으로 판단된다. 결국 석고의 함량이 15 wt% 미만인 경우 기계적 물성에 큰 영향을 끼치지 않지만 그 이상에서는 상용성으로 인해 고분자 matrix내 석고가 골고루 분산되지 않고 신장율에 큰 영향을 끼치는 것을 알 수 있다.

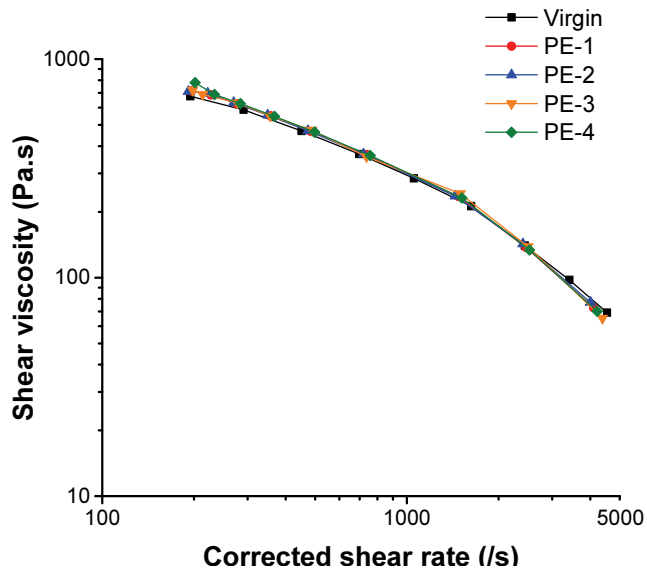

Figure 3. Viscosities of Gypsum/HDPE composites.

3.2. Gypsum/HDPE 복합재료들의 유변학적 물성 분석

Entrance pressure drop effect 보정을 위해 Baglely-correction을 사용하였고 Non-new tonian 보정을 위한 Rabinowitsch-correction을 사용하였다[14,15]. Fig. 3은 두 보정 효과를 통해 Gypsum/HDPE 복합재료들의 점도를 도시한 그래프이다. 점도는 고분자 가공에서 중요한 공정 조건으로 점도가 낮을 경우 용융조, 열분해조 운전 및 공정 간 용융고분자의 이송을 효과적으로 만들어 가공을 용이하게 하지만 높은 점도는 가공성을 떨어뜨리는 문제점을 야기시킨다. 석고 함량에 따라 점도의 차이가 거의 없다. 따라서 Gypsum/HDPE 복합재료의 가공성을 저하시키지 않을 것이라 판단된다.

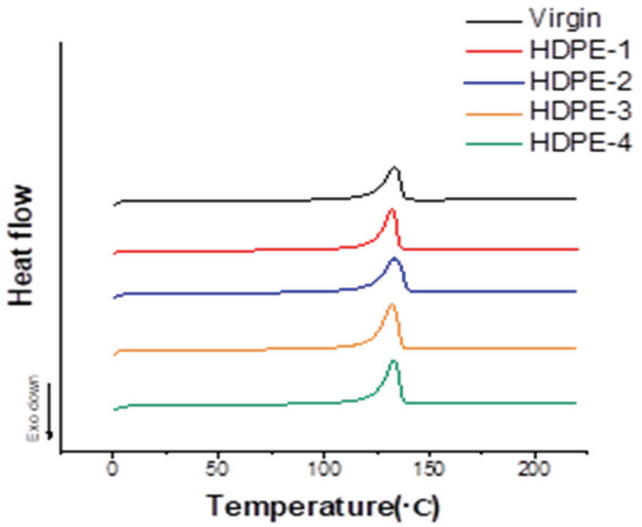

Figure 4. DSC thermograms of Gypsum/HDPE composites.

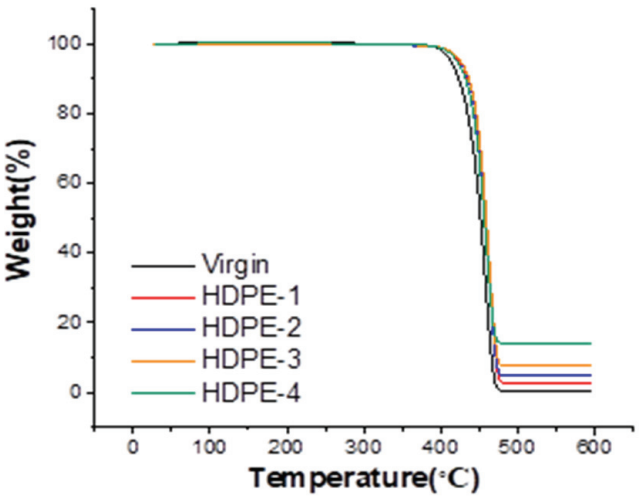

Figure 5. TGA thermograms of Gypsum/HDPE composites.

3.3. 석고 함량에 따른 Gypsum/HDPE 복합 재료들의 열 특성 분석

Gypsum/HDPE 복합재료들의DSC 열 곡선을 Fig. 4에 도시하였다. Table 2에서 보이는 바와 같이 석고를 첨가하여도 미충전 HDPE의 용융 온도와 비슷하다는 것을 알 수 있다. 이를 통해 석고가 PE의 고유한 열 특성에 영향을 끼치지 않는다는 것을 알 수 있다. Fig. 5는 Gypsum/HDPE 복합재료들의TGA 분석 결과를 나타낸 것이다 모든 복합체에서 1단계로 열분해되는 것이 관찰되었다. 2단계로 열분해되지 않는 것으로 보아 HDPE와 석고 중 하나의 물질만 열분해된다는 것을 알 수 있다. 모든 복합재료들이 400°C 구간에서 열 분해 온도가 미세하게 높아지는 현상이 관찰되었는데 무기물인 석고는 600°C까지 열분해되지 않으므로 해당 구간에서 HDPE만 열분해되는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 난연 특성의 석고가 PE의 분해 거동을 방해하여 열적 안정성이 다소 향상되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서 공정 부산물인 석고를 이용하여 HDPE 복합재료를 제조하였다. 기계적 물성의 큰 저하가 없었다. 유변학적 물성의 변화가 없어 공정의 수정 없이 기존 공정을 그대로 사용 가능할 것으로 판단된다. 열적 안정성을 확인하였다. 향후 농업용 필름 등의 다양한 분야에서 활용 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 재단법인전남테크노파크의 지역수요맞춤형 연구개발사업의 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. Y. S. You, Y. S. Oh, U. S. Kim, and S.W. Choi, *Clean Technology*, **21**, 1 (2015).
2. Masashi Nishiyama, *Korea Packaging Association INC*, **56**, 152 (1997).
3. W. K. Park, Y. J. Song, J. M. Lee, G. S. Lee, Y. C. Kim, S. K. Ho, S. A. Yoon, and C. H. Park, *KIRR* **27,** 215 (2012).
4. W. K. Park, Y. J. Song, J. M. Lee, G. S. Lee, Y. C. Kim, K. H. Shin, S. N. Yoon and C. H. Park, *KIRR*, **15**, 58 (2006).
5. R. Kh. Mukhametrakhimov, L. V. Lukmanova, and I. R. Gilmanshin, *Mater. Sci. Eng.*, **570,** 1 (2019).
6. A. Erbs, A. Nagalli, V. Mymrin, F. H. Passig, K.

Q. de Carvalho, and W. Mazer, *J. Clean. Prod.*, **183**, 1314 (2018).
7. E. Kowalska, Z. Wielgosz*, J. Reinf. Plast. Compos.,* **21**, 1013 (2002).
8. S. Wang, W. Xu, Z. Zhou, and F. Ren, *J. Appl. Polymer Sci*, **111**, 532 (2009).
9. M. Pluta, M. muraiu, A. L. Dechief, L. Bonnaud, A. Galeski, and P. Dubois, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 4302 (2012).
10. T. W. Kong, I. T. Kim, J. H. Moon, Trdib Kumar Sinha, D. H. Kim, I. S. Kim, K. Y. Na, K. W Choi, and J. S. Oh*, Polym. Korea*, **45**, 119 (2021).
11. T. W. Kong, I. T. Kim, Tridib Sinha, J. H. Moon, D. H. Kim, I. S. Kim, K. Y. Na, M. W. Kim, T. Y. Hyeong, and J. S. Oh, *Elast. Compos*., **55**, 347 (2020).
12. I. T. Kim, T. K. Sinha, J. Moon, T. W. Kong, and J. S. Oh, *J. Elastomer Plast.,* published in online (2021).
13. M. Gilbert, "Brydson's plastics materials", Butterworth-Heinemann, Elsevier Ltd., 321 USA. (2017).
14. E. Mitsoulis, S. G. Hatzikiriakos, *RheoI. Acta,* **42,** 309 (2003).
15. C. S. Bringas, O. I. Lekang, and R. B. Schuller, *Annual Transactions of the NRS*, **18,** 1 (2010).