

## 폐석고를 활용한 PVC 복합체 수지의 기계적 물성 ( I )

김명열<sup>†</sup>, 하동수\*, 박영훈, 나재운, 최창용  
순천대학교 공과대학 고분자공학과, \*순천대학교 자연과학대학 화학과  
(2001년 7월 18일 접수, 2001년 10월 9일 수정, 2001년 10월 12일 채택)

### Mechanical Properties of PVC Complexes Using Waste-Gypsum ( I )

Myung Yul Kim<sup>†</sup>, Dong Su Ha\*, Young Hoon Park, Jae-Woon Nah,  
and Changyong Choi

Department of Polymer Science and Engineering, Suncheon National University,  
Jeonnam 540-742, Korea

\*Department of Chemistry, Suncheon National University, Jeonnam 540-742, Korea

(Received July 18, 2001, Revised October 9, 2001, Accepted October 12, 2001)

요약 : 본 연구에서는 PVC수지에 첨가되는 고가의 충격보강제(MBS) 대신에 Phosphate, CaO 등을 함유하고 있는 산업부산물인 부생석고(남해화학), Pb계의 복합안정제, CaCO<sub>3</sub> 등을 함유한 PVC복합체의 역학적 성질을 혼합 성분비에 따라 측정하였다. 그 결과 석고의 양이 8.46wt%일 때 기계적 물성이 향상되었다. 이는 PVC와 phosphate, CaO 등을 포함한 석고와의 상용성에 따른 결과로 생각된다. 열중량 분석(TGA)결과 약 275℃에서 열분해를 시작하였고, 열분해 후 잔존량은 첨가되는 석고의 양에 비례했으며, 시차주사 열량계(DSC) 측정결과 T<sub>m</sub>, T<sub>g</sub>는 석고의 양이 8.46wt%일 때 각각 가장 높은 값과 낮은 값을 보여 열안정성이 증가하였다. 역학적 물성과 열안정성 측정 결과를 비교하면 석고의 양이 8.46wt%일 때 역학적 물성과 열안정성이 모두 향상되었음을 알 수 있다. X-ray 회절 분석결과에서 석고와 PVC가 블렌드되어 있음을 확인하였다.

**ABSTRACT** : In this study, mechanical properties of PVC complexes containing the gypsum (Namhae Chemical Co.) which contains phosphate, CaO, etc., Pb-species stabilizer, and CaCO<sub>3</sub> were investigated as a function of the content.

As a result, mechanical properties increased when the gypsum was mixed with PVC at the extent of 8.46wt%. From this result, it is suggested that the gypsum containing phosphate and CaO is compatible with PVC. Thermogravimetric analysis(TGA) showed that pyrolysis started about at 275°C, and residual weight(%) increased with the amount of the gypsum, and differential scanning calorimetry (DSC) showed that T<sub>m</sub>, T<sub>g</sub> had the maximum and minimum value respectively when the gypsum was mixed with PVC at the extent of 8.46wt%. Comparing all the results, both mechanical and thermal properties of PVC complex were improved. The X-ray diffraction measurement also showed their blends and structures.

*Keywords* : PVC complexes, gypsum, properties, compatible, blends

<sup>†</sup>대표저자(e-mail : mykim@sunchon.ac.kr)

## I. 서 론

고분자의 발달사에 있어서 끊임없이 진행되고 있는 연구는 플라스틱의 성질을 보강하고자 하는 것으로서 이러한 성질의 변화는 일반적으로 첨가제를 사용하여 가소화시키거나 공중합과 블렌드 등의 방법이 사용된다.<sup>1,2</sup> 고분자 블렌드의 우수한 역학적 성질은 혼합된 2종이상의 고분자 물질이 두상으로 존재하여, 분산되어 있어서 단일상 고분자에 비해서 크게 향상된 내충격성과 절김성(toughness)을 나타낸다는 것은 Kato<sup>3</sup>에 의해 밝혀졌다. 그런데 고분자 블렌드에서 우수한 역학적 특성을 갖기 위해서는 각 성분이 상 분리가 일어날 정도의 상 불용성이거나 균일상으로 완전상용성이 아니여야한다. 현재까지 연구된 우수한 역학적 성질을 갖는 고분자 블렌드는 각 성분이 서로 약간의 혼합이 일어나는 정도의 상용성을 갖고 있어 분리된 상의 계면에서의 화학적 결합이 있다고 보고되어졌다.<sup>4</sup>

일반적으로 딱딱한 플라스틱의 경우 충격강도(impact strength)가 높으면 인장강도(tensile strength) 및 편평하중(flatting weight)이 낮고, 반대로 인장강도와 편평하중이 높으면 충격강도가 낮아지는 반비례 관계의 특성을 가지므로 열가소성 고분자 단일 물질 자체로서는 충격강도와 인장강도를 동시에 향상시키는데는 한계점이 있다.<sup>5-9</sup>

PVC는 저렴한 가격과 우수한 내약품성, 난연성, 내열성, 내한성, 강인성 및 전기절연성 등이 양호하다는 장점들을 갖고 있는 반면 100℃부터 열분해가 시작되고, 빛에 의해서도 분해되며, 기계적 물성이 우수하지 못하다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점에도 불구하고 많이 사용되고 있는 이유는 PVC수지가 지닌 내화학약품성, 난연성, 그리고 여러 첨가제들과의 상용성 등의 특성에 의하여 다양한 제품을 만들 수 있기 때문이다.

현재 PVC수지의 기계적 물성과 열적 안정성을 향상시키기 위하여 충격보강제나 충전제를 첨가하여 공중합을 하는 방법들이 사용되고 있으나 이것은 강인화(toughening)의 측면에서는 효과가 있는 반면 인장강도와 연화점등의 물성을 저하시킨다.

그리고 가소제를 사용함으로써 탄성계수의 감소 및 유리전이온도(glass transition temperature : Tg)의 저하로 제품의 가공성을 향상시킬 수 있다.<sup>10</sup> 또한, PVC수지는 열과 광에 불안정하여 가공시 쉽게 분해되므로 안정제나 기타 첨가제의 사용이 필요하다. 따라서 PVC수지 자체로는 구조적으로 내충격성, 가공유동성, 내열변형 등이 취약하기 때문에 상업화를 위해서는 첨가제 개발에 의한 물성 및 가공성 향상이 뒷받침되어야 한다.

PVC 파이프의 제조시 사용되고 있는 첨가제로는 충격보강제인 MBS(methylene-butadiene-styrene), 충전제인 CaCO<sub>3</sub>, 안정제 등이 있으나 이들은 제조가격과 물성에 한계가 있다.<sup>11-13</sup> 따라서 본 연구에서는 PVC 파이프에 첨가되는 첨가제를 토대로 남해화학에서 폐기되고 있는 부생석고를 사용하여 첨가제로써 부생석고의 사용 가능성을 조사하고자 한다.

석고(gypsum)는 천연에서는 이수화물 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O와 무수석고 CaSO<sub>4</sub>로 존재하며 인공적으로는 인광석을 황산으로 분해하여 습식인산을 얻는다.<sup>14</sup> 남해화학에서는 이러한 방법으로 습식인산을 얻고 있으며, 이 습식인산을 이용하여 인산질 비료를 생산하고 있다. 이 과정에서 발생하는 다량의 폐석고는 매립으로 폐기되고 있다. 폐기되는 석고의 성분 분석 결과 현재 가소제로 사용되고 있는 인산계 가소제인 tricresyl phosphate, triphenyl phosphate와 비슷한 phosphate가 다량 함유되어 있음을 알 수 있다. 또한 PVC수지에 대표적으로 사용되어 인장강도, 내충격성, 치수안정성, 내약품성 등에서 좋은 효과를 보이는 CaCO<sub>3</sub>와 비슷한 CaO 역시 상당히 많은 양을 차지하고 있음을 알 수 있다.<sup>15</sup>

석고의 이러한 유용한 성분으로 보아 현재 폐기되고 있는 석고가 PVC수지에 첨가되어 우수한 물성을 낼 수 있을 것으로 사료된다. 그리고 특별한 정제과정 없이 폐기되는 석고를 단순히 건조하여 사용하므로 현재 사용되는 고가의 첨가제에 비해 가격경쟁력에서 우수하고, 물성을 향상시킬 수 있는 첨가제로 사용이 가능하다고 생각된다.

현재 산업폐기물인 석고에 대해 독일과 일본등 선진국에서는 이를 재활용하려는 많은 연구가 진

행되고 있지만, 국내의 경우 석고보드용으로 이용은 되고 있으나 대부분의 양은 막대한 비용을 들여 대부분 해안 매립으로 폐기하고 있는 실정이다. 특히, PVC수지에 석고를 이용하여 제품의 기계적 성질과 물성을 연구한 예는 현재까지 전무하다. 또한 고분자 첨가제는 기존제품의 특허만으로 점차 범용화되는 경향을 보이고 있다. 이에 따라 상업성이 있는 품목의 선정 및 제조기술의 확보를 통한 제품의 특화를 시도해야 한다. 또 고분자제품의 고급화에 따라 고기능화 및 고성능화뿐만 아니라 저가의 첨가제가 요구되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 PVC수지에 첨가되는 고가의 충격보강제(MBS)대신에 TP-(total phosphate-), WS-P(water soluble phosphate), CaO 등을 함유하고 있는 남해화학에서 대량으로 발생하는 산업부산물인 200mesh 이하의 석고를 사용하여 첨가되어지는 석고와 기타 첨가제의 조성에 따른 물리적, 기계적 성질, 그리고 열적 안정성을 밝혀 PVC복합체의 최적 조성비를 구하고 이에 따라 첨가제로서 남해화학에서 대량으로 폐기되는 석고의 사용 가능성을 제시하였다.

## II. 실험

### 1. 실험재료

본 연구에 사용된 PVC수지는 중합도(degree of polymerization) 1,000(LS100)으로 MBS와 함께 LG 화학에서 생산되는 제품을 사용하였으며, 안정제는 (주)용진제품을, CaCO<sub>3</sub>는 광성상사 제품을 사용했다. 석고는 남해화학에서 폐기되는 석고 중 200mesh 이하의 것을 사용했으며 그 조성은 Table 1과 같다.

### 2. Blend 및 시편제조

PVC수지의 첨가제에 따른 역학적 물성 변화를 관찰하기 위해서 사용된 수지와 첨가제의 조성비는 Table 2와 같이 제조하였다. Table 2에서 PVC1은 현재 PVC 파이프 제조시 사용되는 조성을 그대로 사용한 것이며, PVC2~PVC5는 PVC1의 조성에서 MBS를 제거한 대신 남해화학에서 폐기되는

**Table 1. Chemical Composition of Gypsum. (wt%)**

	COM	AVG	STD	MIN	MAX
D-Gypsum	TP-	1.30	0.79	0.32	3.89
	WSP-	0.93	0.68	0.19	3.01
	CaO	33.70	10.37	29.00	36.30
	F-H <sub>2</sub> O	23.00	5.76	10.90	36.70
	C-H <sub>2</sub> O	17.60	2.65	9.60	20.40

- D : Dry,
- WSP- : Water Soluble Phosphate,
- F-H<sub>2</sub>O : Free-H<sub>2</sub>O,
- COM : Composition,
- STD : Standard,
- MAX : Maximum.
- TP- : Total Phosphate,
- C-H<sub>2</sub>O : Combined-H<sub>2</sub>O,
- AVG : Average,
- MIN : Minimum,

**Table 2. Sample Code and Composition of Blend. (wt%)**

Com. No.	PVC	CaCO <sub>3</sub>	Stabilizer	MBS	Gypsum
PVC1	87.57	4.38	2.80	5.25	-
PVC2	84.60	4.24	2.70	-	8.46
PVC3	78.00	3.90	2.50	-	15.60
PVC4	72.36	3.61	2.32	-	21.71
PVC5	67.48	3.38	2.14	-	27.00

석고를 첨가한 것이다.

각 시료는 roll mill(Nishimura, KR-250, JAPAN)을 사용하여 200℃에서 3분간 혼합하였고, press(wabash, G302H-BCLX, USA)를 이용하여 190℃, 10ton/cm<sup>2</sup>에서 시편을 제조하였다.

### 3. 실험방법

#### 3.1 인장강도와 연신을 측정

시편의 인장강도와 연신을 측정하기 위하여 UTM(Instron, series IX automated materials testing system, USA)을 사용하여, 제조된 시편에 인장력을 가하여 인장속도 50mm/min으로 각 시편에 대하여 다섯 번 측정하여 평균값을 구하였다.

#### 3.2 충격강도 측정

시편의 충격강도를 측정하기 위하여 충격강도시험(Izod impact, tinus olsen willow, GROVE, PA, USA)을 하였다. 충격강도시험은 제조된 시편 중간에 "V"형 Notching 후 53.233kg-cm의 힘으로 한쪽

면을 충격 하여 각 시편에 대하여 다섯 번을 측정하여 평균값을 구하였다.

3.3 열적 안정성 측정

열적 안정성을 측정하기 위하여 열분석(TGA/DSC, Dupont 2000, USA)을 사용하여, 질소분위기(N<sub>2</sub>: 120ml/min)에서 가열속도 20°C/min으로 측정하였다.

3.4 블렌드 및 성분 확인

각 시편의 블렌드 및 성분을 알아보기 위하여 X-ray 회절분석 (Rigaku, geiger flex, JAPAN)을 사용하여, 특성파장 λ=1.5405 Å(Cu-K α), Ni-filter, 35kV-15mA, scanning speed 4°/min의 조건으로 확인하였다.

III. 결과 및 고찰

PVC복합체의 인장 및 충격강도에 가장 큰 영향을 미치고 있는 MBS와 대표적인 무기 충전제로 열경화성 수지의 충격강도를 유지하기 위해 사용된 CaCO<sub>3</sub>대신 남해화학 폐기물인 석고를 이용하여, 이때의 역학적 거동과 물성을 조사하고자 인장강도, 충격강도, strain, modulus와 열적 안정성 및 결정구조의 거시적 현상을 관찰하였다.

Table 3 과 Fig. 1은 폐석고의 양에 따른 각 시편에 대한 물리적 성질에 대해 나타낸 것이다. Fig. 3의 a는 석고의 양에 따른 PVC복합체의 인장강도의 측정 결과이다. Table 3과 Fig. 3에서와 같이 석고가 포함되지 않고 MBS만이 함유된 경우는 PVC복합체의 인장강도가 480.45Kg/cm<sup>2</sup>인데 비하여 충격보강제인 MBS대신에 부생석고를 첨가한

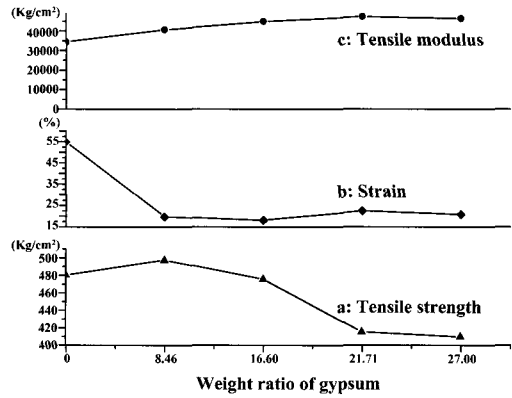


Figure 1. Mechanical properties of PVC complexes containing various amounts of gypsum. (a: Tensile Strength, b: Strain, c: Tensile Modulus)

결과 석고의 양이 8.46wt%일 때 인장강도가 497.60 Kg/cm<sup>2</sup>로 다섯 개의 시편 중 가장 높은 값을 보인 후, 석고의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 감소하였다. 이는 석고의 함량이 8.46wt%일 때 PVC수지와 블렌드 및 상용성이 가장 양호하여 나타난 결과로 사료된다.

Fig. 1의 b는 석고의 함량에 따른 각 시편의 strain을 나타낸 것으로써 석고가 첨가되었을 때 strain이 감소하는 것을 알 수 있는데 석고의 함량이 15.60wt%일 때 다섯 개의 시편 중에서 가장 낮은 작은 값을 보인다. Strain은 변형을 나타내는 척도로서 strain이 작다는 것은 변형이 작음을 뜻한다.

Fig. 1의 c는 각 시편의 Tensile Modulus의 결과로서 석고의 양이 증가할수록 증가하는 것을 볼 수 있다. Modulus 또한 Strain과 함께 변형의 척도가 된다. Modulus가 크다는 것은 변형을 일으키는데 큰 힘이 필요함을 의미한다. 따라서 Fig. 1의 b, c에서 보는 것처럼 석고의 양이 증가함에 따라 PVC복합체의 변형이 적음을 알 수 있다. 이는 또한 충격강도와 인장강도의 보완성에 잘 일치한 것으로 석고의 양이 8.46wt%일 때 보편적인 PVC복합체에 비하여 물성이 좋아진 결과이다.

Fig. 2는 석고의 양에 따른 TGA 분석결과로 각 시편은 약 275°C 부근에서 1차 열분해가 시작되었으며 이때 PVC중 58wt%를 차지하는 염화수소가

Table 3. Mechanical Properties of PVC Complexes.

Com. No.	Tensile Strength (Kgr/cm <sup>2</sup> )	Strain (%)	Tensile Modulus (Kgr/cm <sup>2</sup> )
PVC1	480.45	54.90	34480.00
PVC2	497.60	19.83	40726.67
PVC3	475.70	18.15	44900.00
PVC4	415.53	22.55	47346.67
PVC5	409.90	20.85	46443.33

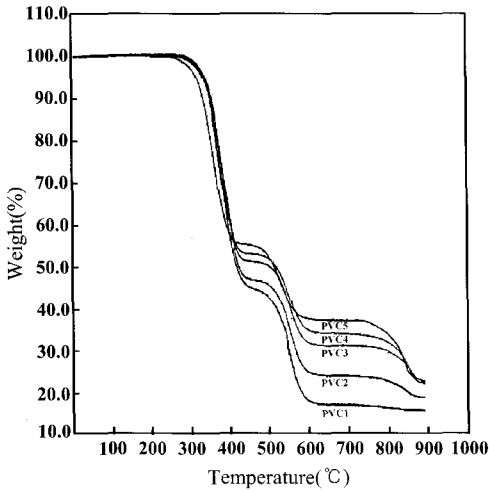


Figure 2. TGA diagram of PVC complexes containing various amounts of gypsum.

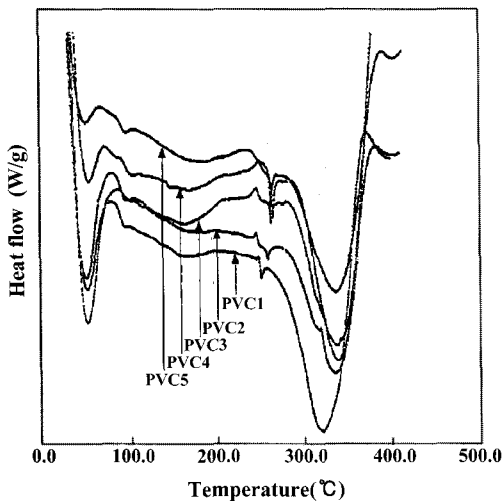


Figure 3. DSC diagram of PVC complexes containing various amounts of gypsum.

발생하고, 약 460°C에서 2차 분해를 시작하였다. 열분해 후의 잔존량은 각각 13.3%, 18.8%, 22.4%, 22.8%, 23.7%로 석고의 첨가량에 비례하여 나타났다.

Fig. 3과 Table 4는 DSC결과로 약 89°C 부근에서 Tg를 보이고, 약 325°C 부근에서 Tm을 보였다. Tg를 낮추기 위해서 가소제가 첨가되는데 이러한 가소제는 고분자와의 상용성이 우선되어야 하고 냉

Table 4. Thermal Properties of PVC Complexes.

No.	Tg (°C)	Tm (°C)
PVC1	88.97	321.61
PVC2	87.29	326.47
PVC3	90.00	326.07
PVC4	88.98	325.28
PVC5	87.50	325.27

각 후 상분리가 일어나지 않아야 한다. Table 4에서와 같이 석고의 양이 8.46wt%일 때 다섯 개의 시편 중 가장 낮은 Tg(87.29°C)를 보인다. 그 이유는 본 연구에 사용된 석고의 성분 중에서 phosphate가 가소제 역할을 하고, PVC수지와외 상용성이 좋아 균일상을 이루고 있기 때문이다. 또한 적정량의 가소제가 첨가되었을 때 인장강도가 증가하게 되는데 석고의 양이 8.46wt%일 때 가장 높은 인장강도를 보인 결과와도 일치하고 있다. 일반적으로 가소제가 첨가됨에 따라 Tg, Tm이 동시에 낮아지나 Table 4에서 보는 것처럼 Tm은 석고가 첨가되었을 때 증가하였으며, 석고의 양이 8.46wt%일 때 다섯 개의 시편 중에서 가장 높은 Tm(326.47°C)을 보인 후 감소를 보이는데, 그 이유는 석고의 성분 중 phosphate를 제외한 나머지 성분이 충전제로서 Tm을 상승시키기 때문이다.

TGA와 DSC의 결과에서 볼 수 있듯이 석고가 8.46wt%첨가되었을 때 PVC복합체의 열적 안정성이 향상되었으며, 기계적 물성과 열안정성을 고려할 때, 석고의 양이 8.46wt%에서 보편적인 PVC 복합체에서보다 좋은 물성과 열적 안정성을 보였다.

Fig. 4는 각 시편에 대한 X-ray 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 34° (2θ) 부근에서 PVC의 특성 peak를 관찰할 수 있으며 19° (2θ) 부근에서 석고의 특성 peak를 볼 수 있다. 이 결과는 석고와 PVC가 블렌드 형식으로 존재함을 보여준다. 그리고, 석고의 특성 peak는 석고의 양이 증가함에 따라 커지는 것을 볼 수 있는데, 이것은 TGA의 결과인 열분해 후 잔존량과도 일치하였다.

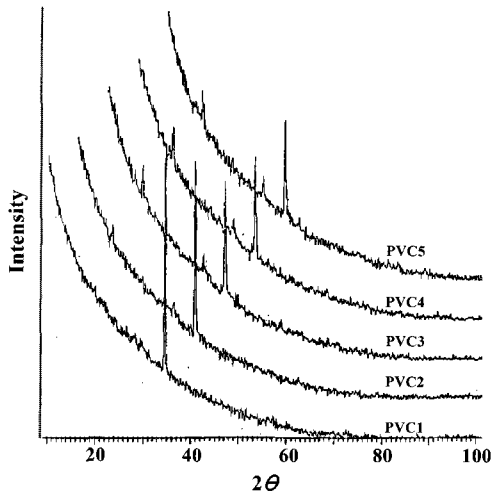


Figure 4. X-ray diffraction diagram of PVC complexes containing various amounts of gypsum.

#### IV. 결 론

본 연구에서 PVC 수지에 첨가되는 고가의 충격보강제(MBS)대신에 TP-(total phosphate-), WS-P(water soluble phosphate), CaO 등을 함유하고 있는 남해화학에서 대량으로 발생하는 산업부산물인 200mesh 이하의 석고를 사용하여 첨가되어지는 석고와 첨가제의 조성에 따른 물리적, 기계적 성질, 그리고 열적 안정성을 밝혀 PVC복합체의 최적 조성비를 구하고 이에 따라 첨가제로서 남해화학에서 대량으로 폐기되는 석고의 사용 가능성을 제시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 석고의 함량이 8.46wt%일 때 PVC복합체의 보강성이 향상되어 다섯 개의 시편 중에서 가장 높은 인장강도(497.60 kg/cm<sup>2</sup>)를 보였다.

2) 변형의 척도가 되는 strain은 석고가 첨가됨에 따라 감소하였으며, tensile modulus는 증가하였다. 인장강도를 고려할 때 석고의 양이 8.46wt%일 때가 다섯 개의 시편중에서 재료의 최적 조건임을 알 수 있다.

3) 충격강도는 석고가 첨가되었을 때, 석고가 첨가되지 않았을 때보다 감소하였으나, 충격강도를 요하지 않는 제품에서는 인장강도와 strain과 같은

기계적 물성으로 보완할 수 있다.

4) 열적 안정성은 DSC와 TGA의 결과에서 알 수 있듯이 석고의 양이 8.46wt%일 때 Tg가 87.29℃로 가장 낮은 값을 보였으며, T<sub>m</sub>은 326.47℃로 가장 높은 값을 보여 열적 안정성과 가공성이 향상되었다.

마지막으로 해안매립으로 폐기되는 석고를 PVC 수지에 첨가한 결과 이와 같은 우수한 기계적 물성 및 열적 안정성을 갖는 PVC복합체를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 폐기물을 이용함으로써 환경문제를 해결할 수 있다.

남해화학에서 폐기되는 석고가 8.46wt% 첨가되었을 때 다섯 개의 시편 중 최적 조건임을 알 수 있었다. 이와 같은 결론은 남해화학에서 대량으로 폐기되는 석고가 충격강도를 크게 요구하지 않고 내열성이나 인장강도를 요구하는 충전제나 플레이트용 첨가제로서 사용 가능하다는 것을 보인다.

#### 감사의 글

본 연구를 위해 도움을 주신 중소기업청과 순천대학교 공과대학 학술재단의 지원에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. L.H. Sperling, "Physical Polymer Science", p. 39-51, John Wiley & Sons, Inc. USA, 1986.
2. H. J. Cantow, Freiburg I. Br., G. Dall'Asta, J. D. Ferry, Madison, and H.Fuita, "Advance in Polymer Science (29)", p. 88-156, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 1978.
3. A. V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers" John Wiley and Sons, New York, 1962
4. Myung Yul Kim and Jae Won Nah, *Elastomer*, **33(5)**, 370 (1998).
5. Yong Jin Shin, Kyung Seung Rayang, and Sung Hyun Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10(5)**, 711 (1999).
6. Yuji Higuchi, Yoshihiro Sato, Hirosuke and Matsui, *Proceedings of the ANTEC*, **3(3)**, 4212 (1995).

7. James E. Mark, Adi Eisenberg, William W. Graessley, and Leo Mandelkern, "Physical Properties of Polymers(second edition)", p. 193-198, ACS Professional Reference, Washington, DC, 1993.
8. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", p. 423-435, Elsevier, New York, 1990.
9. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", p. 705-708, Elsevier, New York, 1990.
10. Dong Hyun Lee and Sang Done Kim, *Hwahak Konghak*, **33(3)**, 463 (1994)
11. Ho Youn Won and Il Won Kim, *Polymer Science and Tech.*, **6(2)**, 101 (1995)
12. J.C. Lim and K. E. Min, *Polymer(Korea)*, **20(4)**, 558 (1996)
13. Lane G. Shaw, and Albert R. DiLuciano, *Proceedings of the ANTEC*, 41st Annual Technical Conference, 569 (1983)
14. 설수덕, 김학준, 박대운, 김병관, "無機工業化學", p. 293~294, 大英社, 서울, 1998.
15. Seung Yup Kwak, N. Nakajima, and Byoung Chul Kim, *Journal of Korean Fiber Society*, **29(11)**, 23 (1992).