

## 제철 분진을 함유한 PVC 복합체 수지의 기계적 성질

김 명 열<sup>†</sup> · 나 재 운  
순천대학교 공과대학 고분자공학과  
(1998년 12월 23일 접수)

### Mechanical Properties of PVC Composite Containing Iron Dust

Myung Yul Kim<sup>†</sup> and Jae Woon Nah

Dept. of Polymer Science and Engineering, College of Engineering,  
Suncheon National University, Chonnam 540-742, Korea

(Received December 23, 1998)

**요약 :** 고로와 전로분진(광양제철)을 함유한 PVC복합체 수지의 역학적 성질을 혼합 성분비에 따라 측정 하였다. 그 결과 인장강도는 혼합될 때의 고로 분진량이 8.83wt% 일 때 증가했으나 충격강도는 큰 변화를 나타내지 않았다. 이는 PVC와 CaO, SiO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 금속입자들을 포함한 분진과의 상용성에 따른 결과로 생각된다. 열중량분석(TGA) 결과 600°C 이상에서의 잔존량(wt%)은 첨가되는 분진의 량에 비례했으며 시차주사열량계(DSC) 측정 결과 역시 고로분진의 첨가량이 8.83wt% 일때 열적 안정성은 증가했다. X-ray회절 분석 결과는 블렌드 상태와 구조를 나타냈다.

**ABSTRACT :** Mechanical properties of PVC[poly(vinylchloride)] composites containing the dust from blast and converter (Kwangyang Iron Co.) were investigated as a function of dust content. Tensile strength is increased, when the blast dust is mixed with PVC to the extent of 8.83wt% and impact strength is not significantly changed. From these results, it is suggested that blast dust containing CaO, SiO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and metallurgical particle is compatible with PVC. Thermogravimetric analysis(TGA) showed that residual weight(%) at temperature 600°C increased with the amount of blast dust and differential scanning calorimetry(DSC) showed that the thermal stability of PVC composite was increased when the weight ratio of blast dust was 8.83wt% . X-ray diffractometry measurement also showed their blends and structures.

*Keywords :* PVC composite, blast and converter dust, blend, compatibe

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

### I. 서 론

플라스틱의 성질을 보강하고자 하는 연구는 고분자의 발달사에 있어서 끊임없이 진행되고 있다.<sup>1</sup> 이러한 성질의 변화는 일반적으로 첨가제를 사용하여 가소화 시키거나 공중합과 블렌드등이 있다.<sup>2,3</sup> Kato<sup>3</sup>에 의해 밝혀진 고분자 블렌드의 우수한 역학적 성질은 혼합된 2종이상의 고분자물질이 두상으로 존재하여, 분산되어 있어서 단일상 고분자에 비해서 크게 향상된 내 충격성과 질감성(toughness)을 나타낸다. 그런데 고분자 블렌드에서 우수한 역학적 특성을 갖기 위해서는 각 성분이 상 분리가 일어날 정도의 상 불용성이거나 균일 상으로서 완전 상용성에도 문제가 된다고 보고되었다.

현재까지 연구된 우수한 역학적 성질을 갖는 고분자 블렌드는 각 성분이 서로 약간의 혼합이 일어나는 정도의 상용성을 갖고 분리된 상의 계면에서의 화학적 결합이 있다. 또 가소제를 사용하면 탄성계수의 감소 및 유리전이온도(Glass Transition Temperature : Tg)의 저하로 제품의 생산에 있어서 유리하다. 유리 전이현상을 관찰하기 위해서는 주로 열 분석(DSC)이 응용되고 있으며 가소제의 사용시 분자의 혼합과 물성에 관해서 보고되어졌다.<sup>4,5</sup>

범용수지의 하나인 PVC[Poly(vinyl chloride)]는 현재 전 세계적으로 약 2,000만 톤 이상의 생산능력을 가지고 있으며, 가소제에 따라 경질과 연질로 구분되며 62.5wt%가 염소로 구성되어 있고 비중이 크고 난연성의 우수한 재료로서 건축용 자재, 수도용 파이프, 창틀, 전선용 피복재, 산업용 완구, 벽지, 바닥재, 포장용 필름에 이르기까지 널리 이용되며 건축용 자재로 60% 이상 소비되고 있다. 이러한 PVC paste resin 으로는 중합도 (degree of polymerization : 750~1,800), 입도(20 $\mu$ m이하, 90% 이상), 유화제 함량(4% 이하)에 따라 사용되며, 첨가제의 함량과 종류에 따라 발포특성, 점도특성, 전기적 특성, 흡습성 등과도 밀접한 관계가 있으며, 가공특성에

따라 가소제, 안정제, 충격보강제와 충전제, 착색제, 발포제 등으로 원가절감, 점도조절, 물성 보완 등을 위해서 사용되고 있다.<sup>6,7</sup>

PVC 수지에 가소제를 첨가하여 블렌드 및 가소성을 부여하는 일반적인 방법은 PVC의 상용성에 따라 1차와 2차 가소제로 나뉘는데 1차 가소제는 가소화 효율이 뛰어나며 2차 가소제는 가소화 효율은 떨어지나 최종제품의 특성을 부여하기 위해 소량 사용된다. 이는 경제성·간편함 등에서 유리하므로 보편적으로 사용된다. PVC는 분자 상호간에 작용력을 갖고 있어 사슬의 Brown 운동이 방해받고 있기 때문에 변형되기 힘든 딱딱한 형태를 가지고 있다. 그러므로, 가공성 및 유연성 향상을 위해 이들 결합을 약하게 할 필요가 있다. PVC는 C-Cl 결합의 쌍극자에 의한 강한 배양효과로서 Fig. 1에서와 같은 분극 된 결합으로 되어있다. PVC를 가열하면 분자 사슬의 간격이 넓어져 이곳에 가소제가 들어가 사슬의 분극 부와 가소제의 극성부가 강하게 배향 함으로써 냉각 후에도 가소제는 PVC의 사슬 접근을 방해하여 사슬의 Brown 운동 공간을 확보하여 PVC에 유연성을 주게된다.<sup>8~10</sup>

PVC 수지의 충격보강제로 가소제를 첨가하거나 공중합을 하는 방법들은 강인화(toughening)의 측면에서는 효과가 있으나 반면 인장강도와 연화점등의 물성

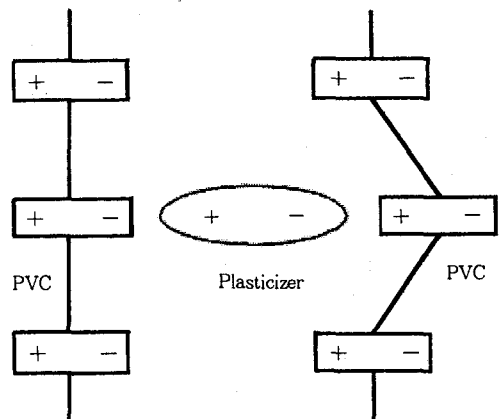


Fig. 1. Reaction Scheme of PVC Resin with Plasticizer.

을 저하시킨다. 특히 PVC 파이프의 제조시 사용되고 있는 첨가제로는 충격보강제인 MBS, 충진제인 CaCO<sub>3</sub>, 안정제 등을 포함하고 있으나 제조 가격과 물성에 한계가 있다.<sup>8,11,12</sup>

한편 제철소에서 대량 발생하는 산업폐기물인 분진에 대해 선진국에서는 이를 재활용하려는 많은 연구가 진행되고 있지만 국내의 경우 막대한 비용을 들어 대부분 해안 매립으로 폐기되고 있는 실정이다. 광양제철소에서 생산되는 산업부산물에는 고로와 전로 분진이 있는데 이들 각각의 화학성분에 대한 결과를 Table 1에 나타냈다. 분진은 여러 원인으로 성분상 많은 차이를 보이고 있다. 이러한 성분상의 차이를 규명하기 위해서 입도 분포에 따른 성분상의 변화를 조사한 바 입자가 적어질수록 CaO, MgO, C성분의 양이 뚜렷하게 증가되었다. 또 X-ray 회절분석 결과에 따르면 철 산화물과 CaO의 상이 확인되었다. 표에서와 같이 각각의 성분은 PVC파이프 제조시 첨가되는 CaCO<sub>3</sub>와 유사한 CaO와 금속 및 비금속 성분이 다양으로 함유되어 있음을 보여주었다. 이들 분진은 독일과 일본을 비롯한 여러 선진국에서도 재료로 널리 활용하고 있으며 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>13~16</sup>

또한 제철 폐기물인 분진의 경우 대부분의 성분이 금속류로 구성되어 있기 때문에 PVC파이프 제조에 사용되는 충격 보강제나 충진제로써 MBS와 CaCO<sub>3</sub> 등을 감안한다면 분진을 PVC파이프 제조에 응용할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 이에 대한 기초적인 연구는 현재 보고된 바 없다.

따라서, 본 연구에서는 PVC에 첨가되는 충격보강제인 MBS와 CaCO<sub>3</sub>대신에 광양제철폐기물인 전로와 고로 분진의 양에 따른 역학적 성질을 조사하였고 이에 영향을 주는 물성에 관하여 밝히고자 한다.

Table 1. Chemical Composition of Dust(wt%)

Composition Classification	Composition (wt%)							
	CaO	SiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	FeO	f-CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Converter Dust	47.2	12.5	5.6	5.5	13.2	2.3	12.2	1.9
Blast Dust	41.8	9.9	3.6	9.0	20.0	-	-	9.0

## II. 실험

### 1. 실험재료

본 연구에 사용된 PVC수지는 중합도(degree of polymerization) 1,000으로 MBS (Methylene Butadiene Styrene)와 함께 LG화학에서 생산되는 제품을 사용하였으며 안정제는 (주) 용전제품을, CaCO<sub>3</sub>는 광성상사 제품을 사용했다. 분진은 광양제철의 부산물로 300 mesh 이하의 고로와 전로 분진을 사용했다.

### 1. 블랜드 및 시편제조

PVC수지의 첨가제에 따른 역학적 물성 변화를 관찰하기 위해서 실험에 사용된 수지와 첨가제의 조성비를 Table 2에 나타냈다. 각 시료는 24hr 이상 건조하여 전기 roll mill(Nishimura, KR-250, JAPAN)을 사용하여 140℃에서 3분간 혼합하였고 press(wash, G320H-BCLX, USA)를 이용하여 200℃, 150kg/cm<sup>2</sup>에서 시편을 제조하였다.

### 3. 실험방법

제조된 시편으로 인장강도와 연신율(Instron

Table 2. Sample Code and Composition of the Blend

Sample Code	Composition (wt%)					
	PVC	MBS	Stabilizer	CaCO <sub>3</sub>	Blast Dust A	Converter Dust B
PVC-Pipe	87.57	5.25	2.80	4.38		
PVC-MA5	83.90	5.03	2.68	4.19	4.19	
PVC-MA10	80.51	4.83	2.58	4.03	8.05	
PVC-A5	92.42		2.96		4.62	
PVC-A10	88.34		2.83		8.83	
PVC-A15	84.60		2.71		12.69	
PVC-A20	81.17		2.60		16.23	
PVC-MB5	87.57	5.25	2.80			4.38
PVC-MB10	83.90	5.03	2.68			8.39
PVC-B5	92.42		2.96			4.62
PVC-B10	88.34		2.83			8.83
PVC-B15	84.60		2.71			12.69
PVC-B20	81.17		2.60			16.23

4466Hm England : ASTMD-638)은 인장력을 가하여 파괴될 때까지 인장속도 50mm/min으로 측정하였으며, 충격강도시험(Izod Impact, Toyoseike, Japan)은 제조된 시편 중간에 "V"형 Notching 후 10kg-cm 힘으로 한쪽면을 충격한 후 4개의 시편을 측정하여 평균값을 구했다.

열 분석(TGA/DSC, Dupont 2000, USA)은 제조된 시편의 열적 안정성을 조사하기 위해 질소분위기(N<sub>2</sub> rate : 120ml/min)에서 heating rate 20°C/min으로 측정하였고, X-ray 회절분석은 제조된 시편의 결정성을 알기 위해서 Rigaku사제 Geiger flex로 특성파장 λ=1.5405Å(Cu-Kα), Ni-filter, 35Kv-15mA, scanning speed 4°θ/min의 조건으로 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

PVC 수지에서 인장 및 충격강도에 가장 큰 영향을 미치고 있는 MBS와 대표적인 무기 충전제로 열 경화성 수지의 충격강도를 유지하기 위해 사용된 CaCO<sub>3</sub> 대신 광양제철소 폐기물인 전로와 고로 분진을 이용하여 이때의 역학적 거동과 물성을 조사하고자 인장강도, 충격강도, 연신 비와 열적 안정성 및 결정구조의 거시적 현상을 관찰하였다.

Table 3과 Fig. 2는 광양제철소의 전로와 고로 분진의 양에 따른 PVC 수지의 인장강도의 측정 결과이다. 그림에서와 같이 분진이 없는 경우는 PVC 파이프수지의 인장강도가 540.8Kgf/cm<sup>2</sup>인데 비하여 충격보강제인 MBS와 충전제인 CaCO<sub>3</sub> 대신에 제철분진을 이용한 결과 고로 분진(A)의 경우 분자량이 4.62, 8.83wt% 일 때까지 인장강도는 큰 변화를 나타내지 않았으나 분진함량이 더 증가함에 따라 인장강도의 감소를 나타낸 반면, 전로분진(B)의 경우는 분진 함량 증가에 따라 연속적인 인장강도 하락을 나타내었다. 이는 고로 분진(A)의 양이 8.83wt% 일 때 PVC 수지와와 블렌드 및 상용성이 가장 양호하여 나

Table 3. Mechanical Properties of PVC Resin

Sample Code	Tensile Strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	Impact Strength (kgf·mm)	Draw Ratio (%)
PVC-Pipe	540.8	3.0	18.5
PVC-MA5	525.3	4.2	20.8
PVC-MA10	540.2	3.8	30.1
PVC-A5	541.3	3.3	25.5
PVC-A10	548.9	3.4	20.0
PVC-A15	502.8	3.6	17.3
PVC-A20	502.5	3.7	13.5
PVC-MB5	430.2	2.8	18.2
PVC-MB10	459.3	2.4	30.0
PVC-B5	480.6	4.3	13.0
PVC-B10	481.2	4.2	13.5
PVC-B15	458.8	4.6	11.3
PVC-B20	443.4	4.9	10.6

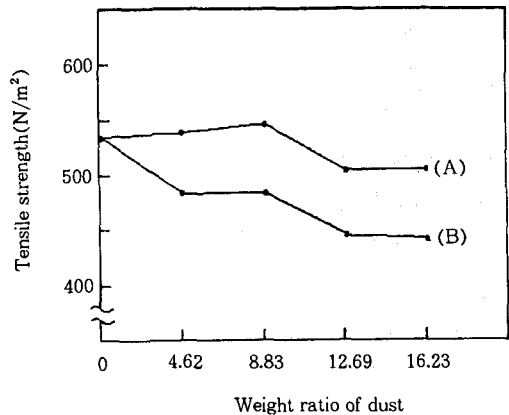


Fig. 2. Tensile strength vs weight ratio of dust in PVC resin.

(A) Blast dust (B) Converter dust

타난 결과로 사료된다.

또 광양제철소의 전로 분진 양에 따른 PVC 수지의 인장강도의 측정결과는 고로 분진의 경우에 비하여 인장강도는 PVC 파이프수지의 경우에 비하여 낮았다. 이는 전로 분진의 경우 PVC 수지와 블렌드 및 상용성이 양호하지 않은 결과이며 또 고로 분진과 전로 분진의 성분과 입자의 크기에 따른 차이로도 생각할 수 있어 더 깊은 연구가 필요하다고 생각된다.

하지만 고로 분진의 경우 분진의 양이 10g일 경우

인장강도가 가장 큰 것은 Fig. 2에서와 같이 이때의 분진 양이 PVC 수지와 상용성이 가장 좋은 결과로 잘 일치함을 보여준다.

Table 3에서와 같이 MBS, CaCO<sub>3</sub>와 함께 제철분진의 양을 4.62, 8.83wt%으로 첨가한 PVC 수지의 경우(PVC MA5와 PVC MA10) 인장강도에 큰 영향을 미치지 않았다.

Fig. 3은 광양제철소에서 얻어진 고로와 전로 분진의 양에 따른 충격강도의 측정 결과이다. 그림에서와 같이 분진함량이 증가함에 따라 충격강도는 감소하였다.

또한 인장강도가 전로 분진보다 높았던 고로 분진의 경우 충격강도는 상대적으로 낮은 결과를 보였고, 전체적인 충격강도가 PVC 파이프수지에 비하여 커진 결과는 분진 중의 포함된 안정제 효과와 제철 분진의 입자와 성분에 따른 결과로 사료된다.

Fig. 4는 분진의 함량에 따른 각 성분의 연신 비의 결과를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 고로 분진이 전로 분진보다 더 큰 연신 비를 보였고, 인장강도가 클수록 연신 비는 낮았다. 이는 또한 충격강도와 인장강도의 보완성에 잘 일치한 것으로 보편적인 PVC 파이프수지에 비하여 물성이 좋아진 결과이다.

Fig. 5는 고로 분진의 양(4.62, 8.83, 12.69wt%)에 따른 TGA 분석결과이다. 유리전이온도(Tg)가

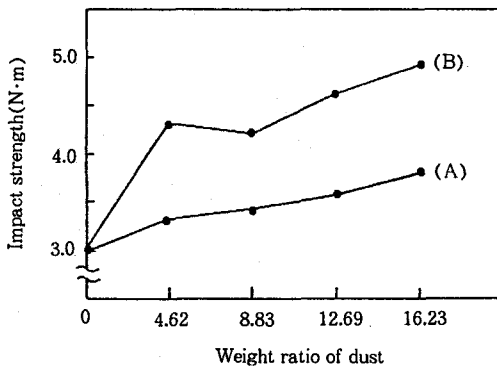


Fig. 3. Impact strength vs weight ratio of dust in PVC resin. (A) Blast dust (B) Converter dust.

90℃, 용융 온도(Tm)가 220℃ 부근인 PVC 수지에 비하여 제철분진을 첨가한 량이 많음에 따라 열적인 안전성은 낮았으며 600℃ 이상에서 잔존 량이 4.83%, 11.31%, 14.94%로써 첨가된 제철 분진의 양에 비례하였고, 이는 열적인 안정성과 PVC 수지의 상용성에 따른 역학적 거동과도 잘 일치함을 보였다.

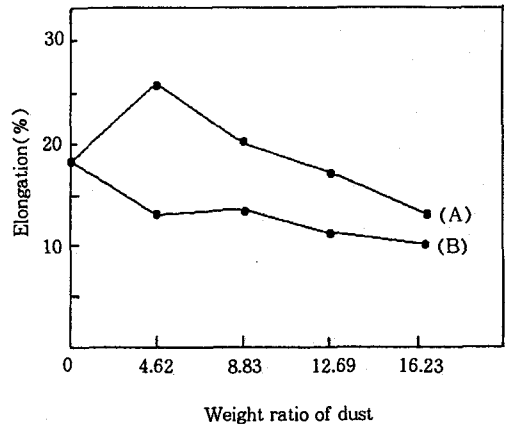


Fig. 4. Elongation vs weight ratio of dust in PVC resin. (A) Blast dust (B) Converter dust

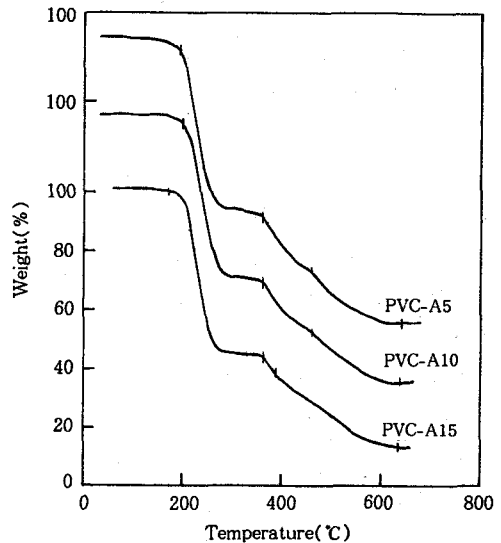


Fig. 5. TGA diagram of PVC resins containing various amounts of blast dust.

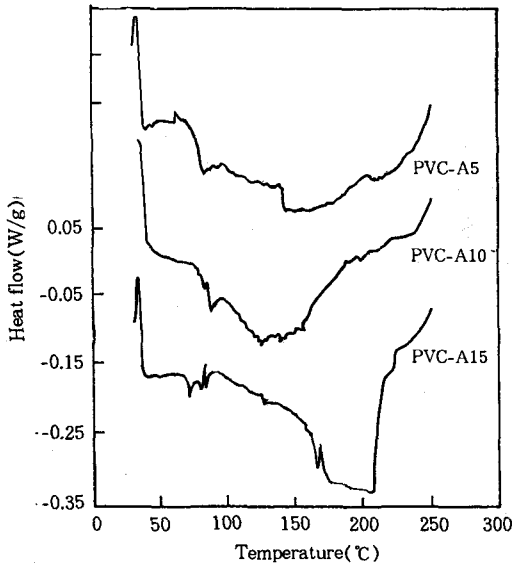


Fig. 6. DSC results of PVC resins containing various amounts of blast dust.

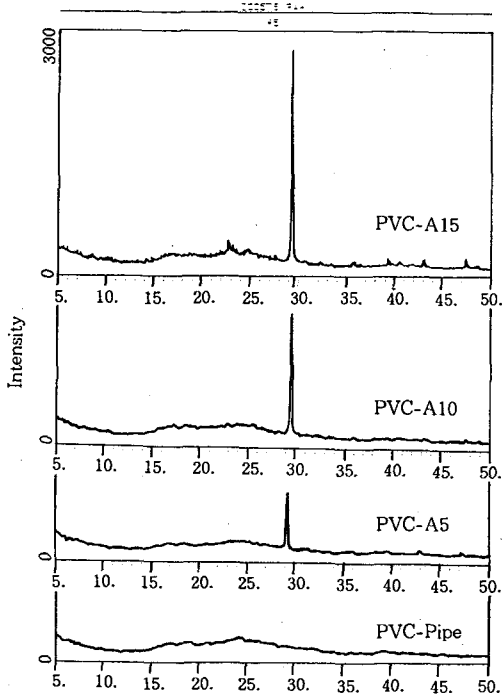


Fig. 7. X-ray diffractograms of PVC resins containing various amounts of blast dust.

Fig. 6은 TGA 분석결과와 같은 성분의 DSC결과이다. 그림에서와 같이 유리전이온도( $T_g$ )의 경우 85.97, 92.03, 77.92°C를 나타냈고, 용융 온도( $T_m$ )의 경우 204.02, 195.94, 168.63°C를 나타내어 상용성과 TGA 및 역학적 거동과도 잘 일치하였다. 또한 유리전이온도가 몇 개의 영역에서 나타내고 있는 것은 가소제의 영향 및 분진에 함유된 성분의 결과로 추측된다.

Fig. 7은 각 성분의 X-ray 회절분석 결과이다. 그림에서와 같이 PVC의 특성 peak는 25°( $2\theta$ ) 부근에서 극대를 나타냈고 광양제철 고로 분진은 양에 따라 29°( $2\theta$ )에서 특성 peak를 보였다. 이들은 서로 블렌드 형식으로 존재하고 있음을 알 수 있으며 고로 분진의 양이 많을수록 특성 peak는 커졌는데 이는 Fig.6에서 보여준 열 중량분석 결과와도 잘 일치하고 있음을 나타냈고, Fig.2에서 보여준 PVC 수지와 상용성에 대한 제철분진의 중량 분율과 밀접한 관계가 있음을 나타냈다.

#### IV. 결 론

본 연구는 첫째, PVC 수지의 물성을 강화하고 둘째, 산업폐기물인 제철 분진의 재활용에 있다. PVC 파이프 제조시 첨가되는 충격보강제인 MBS와  $CaCO_3$  대신에 광양제철 부산물인 전로와 고로 분진으로 대체한 결과 다음의 결론을 얻었다.

가. 고로 분진의 경우 첨가량이 8.83wt% 정도에서 보강성이 향상되어 가장 높은 인장강도(548.9Kgf/cm<sup>2</sup>)를 나타냈다.

나. 충격강도의 경우 PVC 수지에 비하여 분진을 첨가 하므로써 일반적으로 높은 값을 보였다.

다. 연신비는 전로 분진이 함유된 PVC가 고로 분진이 함유된 PVC에 비해서 증가하였다.

라. 열적 안정성은 제철분진의 함량에 따라 큰 변화를 보였는데 보강성이 향상된 고로 분진의 량 8.83wt%에서 유리전이온도가 가장 높았다.

### 감사의 글

본 연구를 위해 도움을 주신 LG화학(여천공장) PVC연구팀과 순천대학교 공과대학 학술재단의 지원에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. F. Rodriguez, "Principles of Polymer Systems," McGraw-Hill, New York, 1970.
2. H. J. Park and K. J. Lee, *KICHE*, **21**, 2, 59 (1983).
3. A. V. Tobolsky, "Properties and Structures of Polymers," John Wiley and Sons, New York, 1962.
4. R. G. Stacer, D. M. Husband and H. L. Stacer, *Rubber Chem. Tech.*, **55**, 967 (1982).
5. D. H. Lee and S. D. Kim, *KICHE*, **32**, 463-468 (1994).
6. D. H. Lee, D. Y. Kim, Y. M. Choi and T. I. Min, *KICHE*, **34**, 721-726 (1996).
7. H. Y. Won and I. W. Kim, *Polymer Sci. and Tech.*, **4**, 263 (1993).
8. H. Y. Won and I. W. Kim, *Polymer Sci. and Tech.*, **6**, 101 (1995).
9. D. R. Paul, In *Polymer Blends*, D. R. Paul and S. Newman, Eds., Academic, New York, 1978.
10. T. D. Traugott, D. R. Paul and J. W. Barlow., *J. Appl. Polymer Sci.*, **28**, 2947 (1983).
11. J. C. Lim and K. E. Min, *Polymer(Korea)*, **20**, 558 (1996).
12. E. W. J. Michell, *J. Vinyl. Tech.*, **8**(2), 55 (1986).
13. Auth. R. et al, *Stahl Und Eisen.*, **107**, 55 (1986).
14. Anon, *Stahl Und Eisen*, **103**, 9 (1983).
15. Maczek. H et al, *Stahl Und Eisen*, **96**, 24 (1976).
16. Handbook on Properties of Liquid Iron and Slag, Iron and Steel Inst. of Japan, Tokyo (1972).