


Review

고분자 복합재료의 기계적·열적 성질 강화를 위한 플라이 애쉬 활용 동향

김용하 · 심상은[†] 

인하대학교 화학공학과

(2021년 8월 25일 접수, 2021년 9월 7일 수정, 2021년 9월 7일 채택)

Review on Utilization of Fly Ash for Improvement of Mechanical and Thermal Properties of Polymer Composites

Yongha Kim and Sang Eun Shim[†] 

Department of Chemical Engineering, Inha University, 100 Inha-ro, Michuhol-gu, Incheon 22212, Korea

(Received August 25, 2021; Revised September 7, 2021; Accepted September 7, 2021)

초록: 최근들어 플라이 애쉬의 환경 문제가 대두되며 이의 경제적 활용에 대한 연구가 꾸준히 증가하고 있다. 다양한 용도 중에서, 플라이 애쉬는 저가이며 고유의 안정적인 물리화학적 성질로 인하여 고분자 재료에 충전제로 사용하여 기계적 및 열적 성질을 증가시키는 연구들이 수행되고 있다. 하지만 충전제로 사용함에 있어 플라이 애쉬와 고분자 매트릭스와의 낮은 젖음성으로 인하여 활용은 제한되어 있다. 본 논문에서는 플라이 애쉬 자체의 물성을 정리하였으며, 고분자와의 상호인력을 증가시키기 위한 플라이 애쉬의 다양한 표면 개질방법을 요약하였다. 또한 처리되지 않거나 표면처리된 플라이 애쉬가 포함된 고분자 복합재료의 다양한 물성들을 정리하였다.

Abstract: Recently, as environmental problems of fly ash emerge, the need for the useful utilization of fly ash continues to increase. Among various applications, fly ash is being studied as a filler for the improvement of mechanical and thermal properties of polymers due to its low cost as well as stable physical and chemical properties. However, due to the poor wettability with polymer matrices, the use of fly ash as a filler has been considerably limited. In this review, properties of fly ash are introduced and various surface modification methods of fly ash to improve the interaction with polymers are summarized. Finally, the mechanical and thermal properties of raw and modified fly ash-containing polymer composites are reviewed.

Keywords: fly ash, polymer composites, filler, surface modification, mechanical properties.

서 론

최근 사회가 발전하면서 산업 폐기물에 대한 환경적 문제가 점차 증대됨에 따라 산업 폐기물 처리에 대한 필요성이 증가하고 있다. 그중 플라이 애쉬(fly ash, FA)는 석탄 발전소에서 석탄 연소 시 발생하는 산업 폐기물이다.¹ FA의 생산량은 매년 500만 톤으로 추정되는데, 전 세계적으로 FA의 사용률은 16%에 그친다. 사용되지 못한 FA는 여전히 매립되고 있고, 이에 따른 경제적, 환경적 문제가 상당하다.² 특히 FA는 높은 정도의 수용성 염과 중금속을 함유하고 있어 European Waste Catalog에서는 FA를 위험한 물질로 분류하고 있다. 게다가 FA에 있는 석회는 높은 염기성을 부여하여, 심각한 토양 오염을 일으킬 수 있다.³ 그러므로 현재 많은 연구자가 FA

를 매립시키기보다는 다양한 분야에서 활용하기 위해 노력하고 있다. 또한 경제적인 측면에서도 FA를 활용하면 추가적인 매립지 사용에 대한 비용을 줄일 수 있고, 다른 제품으로의 원재료 값을 절감할 수 있기 때문에 상당히 연구적인 가치가 높은 분야이다.⁴ 현재 대부분의 FA는 화학적 조성, 입자의 형상, 낮은 가격 등 때문에 시멘트 및 콘크리트의 첨가제와 같은 건축 소재로 활용되고 있다.⁵⁻⁷ 뿐만 아니라 FA는 건축 재료 이외에도 다양한 분야에 이용되고 있는데,⁸ 폐수 안에 함유되어 있는 중금속,⁹⁻¹¹ 유기물^{12,13} 등의 흡착이나, 제올라이트 합성,¹⁴⁻¹⁶ CO₂ 흡착^{17,18} 등 다양한 응용에 대한 연구가 진행되고 있다. 그러나 더욱더 저렴한 전력 생산에 대한 요구는 점차 증가하고 있고, 따라서 FA의 생산량이 점차 증가할 것으로 예상되기 때문에 FA의 이용에 대한 선택권을 더욱 넓히려는 연구가 계속해서 요구되고 있다.¹⁹

그중 복합 소재 분야에서는 FA를 고분자의 기계적 및 열적 성질 등을 증가시키는 충전제로 사용하고 있다.²⁰⁻²² FA

[†]To whom correspondence should be addressed.
seshim@inha.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-3678-6856
©2021 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

는 이상적인 크기 분포와 낮은 밀도, 입자 형상에 따른 좋은 분산성 때문에 고분자 충전제로서 많은 장점을 보유하고 있다.²³ 또한, 복합체의 가장 큰 문제는 원재료의 가격인데, FA의 사용은 비용적인 측면에서 상당한 이점을 제공한다.²⁴ 하지만, FA의 충전제로의 활용은 또한 제한적인데, FA 표면의 낮은 마찰력과 표면의 화학적 성질에 의해 FA와 고분자 사이의 낮은 젖음성(wettability)을 가지기 때문이다. 이는 FA를 첨가한 고분자 복합체의 물성을 많이 증가시키지 못하는 결과를 일으킬 수 있다.²³ 따라서 혼한 표면 변형 기술로는 커플링 에이전트나 계면 활성제를 사용하거나 또는 염기나 산 용액을 사용하여 FA의 표면 특성 및 형상을 크게 변화시키는 방법 등이 보고되어 왔다.²⁵⁻²⁸ 하지만, 이러한 염기나 산 등을 사용하면 폐수 처리가 어려운 추가적인 문제 등이 발생하고,²³ 추가로 이러한 방법들은 성능을 목표하는 수치까지 많이 증가시키지 못하는 경우가 있어 연구자들의 지속적인 연구가 필요한 분야이다. 따라서, FA의 고분자 복합체의 다양한 활용을 위해서는 표면의 화학적 특성과 표면 구조 등을 더욱더 친환경적이며 경제적이고, 효율적인 방법으로 변화시킬 표면 처리 방법에 관한 연구가 필수적으로 진행되어야 한다.

따라서, 본 논문에서는 FA의 고분자 복합체에서의 다양한 활용에 대해서 소개한다. 또한 본 논문의 목적은 고분자 복합체에서 FA의 사용에 대한 여러 문제점에 관해서 기술하고, 또한 이에 대한 적절한 방법 및 기술에 대해서 조사하는 것이다. 또한 현재까지 가장 가능성 있는 FA의 표면 처리 기술 및 복합체 제조 기술을 제시하여 FA가 첨가된 복합체의 향후 발전 가능성에 대해 의논할 것이다.

FA의 물리적 및 화학적 성질

FA의 조성, 결정성, 표면 화학 및 반응성은 FA의 다양한 응용 및 개발에 중요한 부분을 차지한다. 따라서 본 논문에서는 FA 복합체에 대한 응용에 앞서, FA의 물리적 및 화학적 성질을 조사하였다.

FA의 물리적 성질. 먼저 FA는 1-500 μm 크기의 분말 입자 형태를 가지고 있으며, 대개 구형의 무정형 구조를 가지고 있다.²²⁹ 비중은 2.1에서 3.0의 범위를 가지고 있으며, 표면적은 0.2에서 10 m^2/g 으로 매우 다양하다.² 또한 분말의 색깔은 주로 다 타지 못한 탄소와 철의 함량에 의존하며 철에 의해 붉은 갈색을 띄거나 탄소에 의해 회색 또는 검은색을 띌 수 있다.⁴

FA의 화학적 성질. FA의 화학적 조성은 사용된 석탄의 종류와 운전 및 보관 기법에 따라 다른데, 대체로 실리카(SiO_2), 알루미늄(Al_2O_3), 산화철(Fe_2O_3), 칼슘, 마그네슘, 황 등으로 구성되어 있다.³⁰ 일반적으로 FA는 시멘트 산업에서의 산업적 응용에 따라 Class C와 Class F, 두 종류로 분류될 수 있다. American Society for Testing Materials Standard(ASTM)

C618에 따라 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 70 wt% 이상이면 Class F로 분류하고, 50과 70 wt% 사이이면 Class C로 분류할 수 있다.³¹ 또한 ASTM C618에 따르면, Class C FA는 전형적으로 15 wt% 이상의 CaO를 함유하고 있고, Class F FA는 5 wt% 이하의 CaO를 포함하고 있는 것으로 알려져 있다.³⁰ FA의 결정성 같은 경우는 대개 30-84%의 무정형 구조와 17-63%의 결정성 구조로 되어 있다.³² FA의 결정은 Quartz, Mullite, Hematite, Magnetite, Calcite 등으로 구성되어 있고, 주요한 결정은 Quartz와 Mullite로 이루어져 있다.³³

FA의 X-ray diffraction(XRD) spectra를 보면,²⁸ hexagonal quartz와 orthorhombic mullite의 피크를 확인할 수 있고, 적은 양의 hematite 및 magnetite가 함유되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 FA는 무기물뿐만 아니라 Cr, Pb, Ni, Ba, Sr, V, 그리고 Zn 등의 소량의 중금속도 함유되어 있어 땅에 매립 시에 석출되어 환경적 문제를 일으킬 수 있기 때문에 앞서 언급한 것처럼 FA의 다양한 활용에 대한 연구는 매우 중요하다.³⁴

FA 성질의 건축 소재 응용에 대한 영향. 언급하였듯이, FA의 물리적 및 화학적 성질은 응용에 있어서 다양한 영향을 끼칠 수 있다. 연구자들은 FA의 건축 분야로의 응용에서 FA의 성질이 최종 물성 및 응용에 미치는 연구를 진행하였는데, 2011년 Bentz 연구팀은 FA의 시멘트의 응용 연구에서 FA의 형상이 거친 경우 쉽게 반응하지 못한다는 연구 결과를 통해 later-age strength가 더욱더 매끄러운 표면을 가진 FA 입자를 이용할 때 가장 높은 값을 가진다고 보고하였다.³⁵ 또한 Erdođdu와 Türker 연구팀은 FA의 입자의 크기가 압축 강도에 미치는 영향에 대해서 조사한 바가 있다.³⁶ 입자 크기, 입자의 형상 등 FA의 물리적 성질은 최종 건축 조성물의 기계적 강도에 상당한 영향을 미칠 수 있기 때문에 FA의 응용에 있어서 성질에 대한 연구는 반드시 필요하다. 또한 마찬가지로 FA의 화학적 조성은 FA의 응용에 대해 상당한 영향을 미칠 수 있다. FA가 가장 많이 이용되는 건축 분야에서 화학적 조성은 응용성에 많은 영향을 주는데, 칼슘의 함량이 낮은 FA 같은 경우에는 주로 geopolymers나 콘크리트의 혼합물로서 사용하고, 이미 훌륭한 성능이 보고된 바가 있다.^{37,38} 반대로 칼슘의 함량이 높은 경우에는 CaO에 의해 생성된 ettringite에 의해 distress가 발생하고, 최종적으로 콘크리트를 약화시키는 결과를 가져온다고 Tishmack 연구팀이 밝힌 적이 있다.³⁹ 또한, FA의 SO_3 의 함량이 높은 경우 또한 높은 self-cementitious strength를 가진다고 보고된 바가 있다.⁴⁰ 따라서, 이러한 FA의 화학적 조성 및 표면의 성질은 성능에 치명적인 영향을 끼칠 수도 있고, 반대로 이점으로 작용할 수도 있기 때문에 이에 대한 연구는 계속 요구될 것으로 보인다.

FA 성질의 고분자 복합체 응용에 대한 영향. 건축 분야뿐만 아니라 고분자 복합 소재 분야에서도 FA의 성질은 응용에 있어서 상당히 중요한 부분을 차지한다. Ahmad와

Mahanwar 연구팀은 FA의 입자 크기에 따른 high-density polyethylene(HDPE)의 기계적 성능에 대한 영향에 대해서 조사한 바가 있다. 그들은 가장 작은 크기에서 인장 및 굽힘 강도의 증가를 확인하였다.⁴¹ 마찬가지로 에폭시 FA 복합체에 서도 역시 더 작은 입자 크기를 가지는 FA를 사용하는 경우 기계적 성질이 더욱 증가했다는 연구가 보고되었다.⁴² 입자 크기뿐만 아니라 FA의 다른 물리적 특성 역시 연구가 되었는데, Kim 연구팀에서는 비슷한 입자의 크기에서 더욱 거친 표면을 가지는 FA가 첨가된 경우 충전제의 표면적 증가에 따라 더욱 증가한 내화 및 기계적 성능을 가지는 결과를 보여주었다.⁴³ FA의 물리적 성질 외에도 표면의 화학적 특성은 복합체를 개발하는 데 있어서 상당한 영향을 끼치는데, 특히 FA의 표면 성질의 경우 복합체로의 응용에서 상당한 제한을 가져다준다. FA의 경우 친수성 표면을 가지고 있어서 소수성 고분자에 첨가하는 경우 충전제와 고분자와의 약한 상호작용 때문에 좋지 못한 기계적 성능을 보여준다.²² 따라서 앞서 언급하였듯이, FA의 표면 변화 연구에 대한 연구는 다양한 분야에서 보고되고 있다.^{44,45} 결론적으로 FA의 성질은 그 응용에 막대한 영향을 미치기 때문에 FA의 복합체에 대한 효율적인 사용을 위해 FA의 성질에 대한 이해와 연구가 더욱 필요한 것으로 보인다.

FA가 첨가된 고분자 복합체

복합소재에서 충전제를 사용하는 목적은 대체로 두 카테고리로 나누어질 수 있다. 첫 번째는 재료의 물성을 향상하기 위해서고, 두 번째는 복합체의 제조 비용을 줄이기 위해서이다.⁴⁶ FA는 발전소에서 생산되는 산업 폐기물이기 때문에 그 재료를 풍부하게 사용할 수 있다는 장점이 있고, 또한 기계적 성질뿐만 아니라 열적 특성, 화학적 특성 등 다양한 특성을 증가시킬 수 있다는 연구도 많이 보고되어 다방면으로 연구가 진행되고 있다. 따라서 본 파트에서는 FA의 목표 물성에 따라 정리하여 소개하도록 하겠다.

기계적 물성. 흔히 사용되는 열가소성 플라스틱인 polypropylene(PP)에 FA를 첨가하여 복합체를 개발하는 연구는 오래전부터 진행되어왔다. Wong은 FA를 PP에 첨가하여 Young's modulus의 증가를 확인하였는데, FA의 첨가가 충전제 표면 근처에서 고분자의 결정성을 변화시켜 나타난 결과라고 설명하였다.⁴⁷ 2010년 Pardo 팀도 FA 첨가 PP 복합체의 연구를 진행하였는데, FA에 3가지의 다른 실란 커플링제로 충전제 표면을 처리하여 복합체의 유변학적, 열적, 기계적 성질을 분석하였다.⁴⁸ PP에 FA를 첨가하였을 때 전 연구와 마찬가지로 Young's modulus가 함량에 따라 점차 증가하였다. 하지만, 인장 강도의 경우에는 충전제와 매트릭스의 좋지 못한 상호작용으로 오히려 감소하는 결과를 나타냈고, 적절한 실란 커플링제를 사용하여 인장 강도를 보완하였다.

또한, 흔히 사용되는 HDPE에도 FA를 첨가하여 기계적 강도를 증가시키는 연구가 다양하게 진행되었는데, Atikler는 탄산칼슘 또는 FA를 HDPE에 첨가하여 기계적 특성을 비교하였다.⁴⁹ FA가 첨가된 HDPE의 기계적 강도는 탄산칼슘 HDPE 복합체의 기계적 강도에 필적하는 성능을 보여주었고, 실란 처리를 하였을 때 더욱 증가한 기계적 강도를 보여주었다. 따라서, 이 논문은 FA가 상용적으로 사용되는 탄산칼슘을 대체할 수 있다는 점을 시사하였다. Satapathy는 나노구조화시킨 FA를 첨가하고, HDPE를 maleic anhydride로 그래프팅하며, 복합체에 전자 빔을 조사하여 더욱 우수한 기계적 성능을 보여주었다.⁵⁰ 또한, Sharma는 FA를 polyethylene terephthalate(PET)에 첨가하여 FA 입자의 크기의 영향을 살펴보았다. 입자 크기에 상관없이 10-15%의 함량까지 증가하고 그 이후로는 감소하는 경향을 보여주었고, 입자 크기가 작으면 작을수록 더욱 우수한 기계적 특성을 보여주었다.⁵¹

현재 에폭시 레진은 산업에서 널리 사용되는 재료로 제품의 성능을 향상하거나 비용을 줄이기 위해 다양한 충전제가 사용되고 있다. FA 역시 많이 사용되는 충전제 중의 하나로 폭넓은 연구가 이어지고 있다. Kishore은 FA에 아세톤, 파라핀 왁스, 그리고 실란 커플링제로 표면 처리를 하여 에폭시에 충전제로서 사용하였다.⁵² 표면 처리는 전반적인 기계적 강도를 향상시켰고, 실란 처리가 가장 효과적이었다고 결론을 지었다. Chaowasakoo 역시 에폭시에 실란 처리한 FA를 넣어 비슷한 결론을 지었고, 종래의 경화 방법 대신 microwave cure를 사용하여 더욱 우수한 인장 및 굽힘 계수를 보여주었다.⁵³ Sim은 FA의 입자 크기가 FA/에폭시 복합체에 미치는 영향을 연구하였는데, FA의 함량 증가 시 임계점까지 인장 강도가 증가하는 결과를 보여주었고, FA의 입자 크기가 작을수록 더욱 우수한 기계적 강도를 가지는 것을 보여주었다.⁴² 매트릭스가 homopolymer인 경우 외에도, 다양한 copolymer 매트릭스에서도 FA 복합체 연구가 진행되었다. Bonda 연구팀은 acrylonitrile butadiene styrene copolymer(ABS)에 FA를 첨가하여 복합체의 기계적 성능을 증가시킨 연구를 진행하였고,⁵⁴ styrene butadiene rubber(SBR)와 nitrile butadiene rubber(NBR)의 FA 첨가 시 기계적 강도의 증가에 대한 연구 역시 진행되었다.^{55,56} Yang 연구팀은 *in-situ* grafting-neutralization reaction을 하여, 충전제와 매트릭스 간에 화학 결합을 형성하여 우수한 기계적 성능을 가지는 복합체를 개발하였다.⁵⁵ 또한 Yang 연구팀은 FA에 탄닌산을 도입하여 처리되지 않은 FA NBR 복합체에 비해 110.4% 이상 더 큰 인장 강도를 가지는 복합체를 개발하였다.⁵⁶

결론적으로 열가소성 플라스틱부터 열경화성 플라스틱, 고무, 공중합체까지 다양한 고분자 매트릭스에 FA가 기계적 강도에 미치는 긍정적인 영향은 다양한 연구를 통해서 검증되었다. 하지만, 처리가 되지 않은 FA를 투입한 경우 대부분의 고분자에서 오히려 인장 강도가 감소하는 경향을 보여주었

다.^{48-50,53} 따라서 FA의 복합체에서의 이용을 더욱 넓히기 위해서는 FA의 표면 기능화 또는 복합체 제조 기술이 여전히 필요하다라는 사실을 보여준다.^{47-50,52,53,55,56}

열적 특성. 고분자 소재는 금속, 세라믹과 같은 다른 재료에 비해 열적 특성이 좋지 않아 사용에 제약을 받아왔다.⁵⁷ 따라서, 내화 또는 난연 충전제를 첨가하여 그 열적 특성을 높이려고 노력해왔다. 그중 FA는 불에 강한 무기물로 대부분 이루어져 있고,⁵⁸ 연소 시 독성 가스 및 연기를 방출하지 않기 때문에 내화 또는 난연 충전제로 상당한 주목을 받아왔다.⁵⁹ 따라서, 이 부분에서는 FA를 고분자의 충전제로써 사용하여 열적 특성을 증가시킨 논문에 관해서 기술하도록 하겠다.

Soyama 연구팀은 polycarbonate(PC)에 FA를 첨가하여 난연 특성에 대해 조사하였다.⁶⁰ PC에 FA를 첨가하였을 때 열 저항성이 증가하였는데, FA의 hydroxyl group과 PC 사이에 수소 결합이 형성되어 난연 및 열 저항성을 증가시킨 것으로 설명하였다. 또한, Jiao는 FA를 이온성 액체를 처리하여 난연성 증가를 위해 thermoplastic polyurethane(TPU)에 첨가하였다.⁶¹ 콘칼로리미터 테스트에서 peak heat release rate(PHRR) 값을 1021.1 kW/m²에서 779.3 kW/m²로 23.7%만큼 감소시켜 충전제의 첨가로 난연성을 크게 증가시켰다. 저자는 이에 대해 이온성 액체에 포함되어 있는 F와 P 성분에 의해 FA의 난연성을 더욱 증가시켰다고 설명하였다.

열가소성 플라스틱 외에도 열경화성 플라스틱에 FA를 첨가하여 난연 및 열적 특성을 증가시킨 연구가 보고되었다. Nguyen은 기계적 강도 및 난연 특성 향상을 위해 FA를 NaOH 및 HCl로 화학적 처리하여 에폭시 고분자에 첨가하였다.⁶² 그 결과 화학적 처리때문에 계면의 접착성 및 상용성이 증가하였고 난연 특성 역시 훨씬 증가하였다. 또한, 고분자 발포체에도 FA를 첨가하여 열적 특성을 증가시키는 연구가 다양하게 진행되었다. Usta는 polyurethane foam(PUR)에 FA를 첨가하여 다른 상용 난연제를 첨가한 복합체와 비교하는 연구를 진행하였다.⁵⁸ 상용 난연제는 ammonium polyphosphate/pentaerythritol로 구성되어 있고, 각각 5%를 첨가하여 복합체의 PHRR을 비교하였다. 복합체 중 FA를 첨가한 PUR이 가장 낮은 PHRR을 가졌고, 또한 가장 낮은 CO 방출량을 지니는 것을 확인하였다. 이러한 결과에 대해 저자는 FA에 의해 생성된 char의 형성이 기판과 화염 사이의 열전달을 막아주었고, 고분자의 열분해 역시 지연시켰기 때문이라고 설명하였다. 또한, 고무에도 FA를 첨가하여 그 열적 특성을 증가시킨 연구를 진행하였는데, Mishra는 polybutadiene rubber(PBR)에 FA 또는 상용적으로 사용되는 탄산칼슘을 첨가하여 그 기계적 강도 및 열적 특성을 비교하였다.⁶³

FA 첨가 시 상용적으로 사용되는 탄산칼슘을 첨가했을 때 만큼 비슷한 수준으로 기계적 강도 및 난연 특성의 향상이 이루어지는 것을 확인하였다. 나노 탄산칼슘과 상용적으로 사용되는 탄산칼슘 그리고 FA를 각각 첨가한 복합체의 난연 성

능을 비교한 경우에는, 탄산칼슘과 크게 차이 나지 않는 난연성을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 산업 폐기물인 FA가 상용적으로 사용되는 탄산 칼슘을 충분히 대체할 수 있음을 시사한다. 뿐만 아니라 이미 열적으로 우수한 무기 고분자인 실리콘 고무에 FA를 첨가하여 난연 및 내화 특성을 더욱 증가시킨 연구가 보고되었다.⁴³

기존의 실리콘 고무의 경우 가스 토치로 화염을 가해 3분 이내에 관통이 되었던 반면, FA를 첨가한 실리콘 고무의 경우 1시간이 지나도 파괴가 되지 않는 모습을 보여주었다. 800, 1000 °C에서 실리콘 복합체를 태웠을 때 생기는 세라믹의 XRD spectra를 분석해 보면 복합체 모두 연소 시 세라믹이 생성되는 것을 확인할 수 있다. 따라서 저자는 연소 시 FA와 실리콘 고무가 반응하여 새로운 세라믹층을 형성하여 기존의 실리콘 고무 대비 더욱 뛰어난 내화 성능을 가진다고 설명하였다.

결론적으로 FA는 무기물 성분 때문에 애초에 불에 강한 성질을 지니고 있어 유기물로 구성된 고분자에 첨가하였을 때 더욱 증가한 열적 특성이 있는 것으로 보이고,⁶⁴ FA의 표면의 hydroxyl 그룹이 고분자와 수소 결합을 형성하여 고분자 복합체의 기계적 열적 특성을 강화하는 것으로 설명되었다.⁶⁰ 또한 일부 고분자에서는 첨가하였을 때 세라믹층을 형성하여 더욱 증가한 난연 및 내화 성능을 보이는 것으로 확인되었다.^{43,58} 몇 연구에서 산업 폐기물인 FA가 상용적으로 쓰이는 난연 및 내화 충전제를 대체하는 것을 확인하였고,⁶⁵ 이는 FA가 열적 특성 강화를 위해 다양한 산업에서 사용될 수 있음을 보여준다.

표면 처리된 FA/고분자 복합체

산업 폐기물인 FA를 복합 소재 분야에서 사용하면서 가장 문제 있는 부분은 고분자와 좋지 못한 상용성이다. FA는 hydroxyl 그룹을 가지고 있어 소수성 고분자와의 계면에서의 젖음성이 매우 좋지 못하다. 따라서, 다양한 연구 그룹에서 이를 해결하기 위해 많은 방법을 시도해왔다.

가장 대중적인 방법은 실란 커플링제를 도입하여 고분자와의 상용성을 좋게 만드는 방법이다. Deepthi 연구팀은 FA를 HDPE에 첨가하여 그 기계적 성능 및 열적 성능을 증가시켰다.⁶⁵ 또한 무기 충전제와 유기 매트릭스 간의 상호작용을 향상하기 위해 실란 커플링제로 충전제의 표면을 개질하였는데, 이는 인장 강도의 향상으로 나타나게 되었다. 이는 또한 에스터 그룹을 가지는 상용제와 실란의 아민 그룹의 반응성에 의해 두 개의 섞이지 않는 상을 잘 용화함으로써 나타난 결과라고 저자는 설명하였다. Joseph은 또한 PET에 실란 커플링제로 표면을 개질한 FA를 첨가하여 FA만 첨가하였을 때 보다 더욱 우수한 기계적 성질을 가지는 복합체를 개발하였다.⁶⁶ 실란 커플링제로 처리한 FA를 PET에 첨가한 경우, 실

란 양이 증가할수록 임계점까지 기계적 성질이 계속 증가하는 그래프 형상을 보여주었다. 이러한 결과를 저자는 매트릭스와 충전제 간의 좋지 못한 상용성 때문이라고 설명하였다. 이러한 복합체 단면의 SEM 분석 결과 아무런 처리를 하지 않은 FA를 첨가한 복합체의 경우 입자가 고분자 복합체 바깥에 존재하는 반면, 실란 처리를 한 FA는 입자가 고분자에 잘 파묻혀 있다. 따라서 이를 통해 저자는 실란 커플링제가 복합체와 충전제의 상호작용을 크게 향상시켰다고 설명하였다. 이뿐만 아니라 PC, 폴리에탄, PBR, poly(vinyl chloride) 등의 다양한 고분자 복합체에서도 FA의 실란화의 영향에 대해 연구를 진행하였다.^{22,25,26,66} 대부분의 연구에서는 FA의 유기 매트릭스와 좋지 못한 상용성을 실란 커플링제를 사용하여 기계적 물성 및 열적 특성까지 증가하였다고 보고하였다.^{26,66}

FA 주변의 화학적 특성을 변화시키는 것 외에도 산과 염기를 처리하여 표면 변화를 일으키는 연구가 진행되었다. Sarbak은 FA에 종류가 다른 산과 염기를 처리하여 FA의 기공 특성을 조사하였는데, 아무런 첨가가 되지 않는 FA의 경우 3 m²/g의 표면적을 가졌지만, 산과 염기를 처리하였을 때 적게는 59 m²/g에서 많게는 105 m²/g으로 표면적이 증가하였다.⁶⁷ 산과 염기의 처리가 FA의 표면 특성을 변형시켜 최종적으로 물성에까지 영향을 미칠 수 있음을 보여주었다. Nath는 poly(vinyl alcohol)(PVA)에 NaOH를 처리한 FA를 첨가하여 그 기계적 특성에 대해 연구하였다.²⁷ NaOH 처리 후에 FA의 표면 특성이 변화하였고, 또한 이러한 변화는 복합체의 기계적 특성의 향상으로 나타나게 되었다.

아무런 처리도 하지 않은 FA를 첨가한 경우보다 화학적 처리를 한 FA를 첨가한 경우에 인장 강도가 무려 4배나 증가하였다. 하지만, 산과 염기를 사용하는 방법은 간편하고 상당히 우수한 성능을 보여주지만, 이 방법으로 처리한 경우 염기성 및 산성을 띠는 폐수 처리가 어려워 FA의 충전제로써의 활용을 제한한다는 단점이 있다.²³ 따라서 이에 대한 보완책이나 다른 방법에 대한 연구가 필요하다고 여겨진다.

다른 연구자는 종래의 방법 외에도 계면활성제를 첨가하여 충전제와 매트릭스와의 계면의 상호작용을 증가시키려는 연구도 실시하였다. Nath는 FA에 계면활성제인 sodium lauryl sulphate(SLS)를 첨가하여 충전제 표면을 개질하였고, 이를 PVA에 첨가하였다.²⁸ 복합체의 인장강도가 계면활성제를 첨가한 경우 아무런 화학적 처리가 되지 않은 FA를 첨가한 복합체 대비 33% 이상 증가하였다. 저자는 계면활성제 처리를 하였을 때 FA의 표면이 무정형에서 층상 구조로 바뀌었고, 이 층상 구조가 충전제의 중횡비를 변형시켜 기계적 물성에 영향을 주었을 것이라고 해석하였다. 이뿐만 아니라 계면활성제에 의해 충전제와 매트릭스 간의 상호작용이 증가해 복합체의 인장강도를 증가시켰다고 설명하였다. 또한, Patil은 계면 활성제를 첨가하여 불 밀링을 통해 FA를 변형하였다.⁶⁸

이러한 변형은 입자의 크기를 감소시켰고, 불 밀링 후에 입자의 표면적을 더욱 증가시켰다. 이 연구에서 계면 활성제는 입자 간의 상호작용을 감소시키는 역할을 함으로써, 복합체의 기계적 강도를 증가시켰다고 보고하였다.

이 외에도 독특한 충전제 개질 방법이 다양하게 연구되었는데, Satapathy 연구팀은 전자 빔 조사가 FA 복합체의 기계적, 열적 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.^{50,69} 전자 빔 조사된 복합체의 경우 상당한 기계적 성능 증가를 보여주었으며, 그 열적 특성 역시 향상되는 결과를 보여주었다. 저자는 이에 대해 전자 빔 조사가 높은 온도에서 chain mobility와 breakage를 제한시켜 입자와 고분자 매트릭스 사이의 상호작용을 증가시켜서 더욱 우수한 열적 특성을 보였다고 설명하였다. 기계적 물성에 관해서는 복합체에 전자 빔을 조사하면서 생기는 라디칼-라디칼 반응에 의한 영향이라고 보고하였다. 또한, Kim은 FA에 carbonation 과정을 진행하여 FA에 함유된 CaO를 CO₂와 반응시켜 CaCO₃를 생성하였다.⁴³ 이렇게 CO₂가 처리된 FA를 실리콘 고무에 첨가하여 내화 및 기계적 특성에 대해서 조사하였다. 생성된 CaCO₃는 FA의 표면적을 더욱 증가시켰고, 또한 연소 시 발생하는 CO₂에 의해 더욱 향상된 내화 및 난연 성능을 보여주었다. 다만 이러한 연구의 경우에 CaO가 함유된 FA에만 유의미한 결과를 보여 복합체와의 응용에서는 한계를 보여주었다. 이 외에도 FA에 CaOH, 탄닌산 등 다양한 첨가물을 결합해 복합체의 성능을 증가시키려는 노력이 이어져 왔다.^{56,70}

하지만 대부분의 연구는 FA의 표면을 개질시키거나 기타 화합물과 결합해 고분자 매트릭스와의 상용성을 좋게 하여 우수한 분산성을 바탕으로 기계적 및 열적 특성을 강화하는 부분에 집중해왔다. 따라서 충전제와 매트릭스 사이의 직접적인 화학적 결합이라기 보다는 단순한 물리적 혼합이기 때문에 복합체의 성능에 한계를 가져다 주었다. 특히 가장 대중적으로 사용되는 실란 커플링제 도입은 FA의 hydroxyl 그룹을 이용하여 표면을 변화시키는 방법인데, 발전소에서 FA 생성 시 고온에서 탈수 과정이 진행되고 이에 따라서 FA 표면에 active hydroxyl 그룹들이 상당히 적어진다는 단점이 있다.⁵⁵ 그러므로, FA 표면의 hydroxyl 그룹을 반응시켜 충전제를 개질시키는 방법은 복합체의 성능 강화에 한계를 가지고 있다는 문제점이 야기되었다. 따라서, Yang은 이에서 더 발전하여 hydroxyl site 외에도 다른 방법으로 매트릭스와 충전제 간의 화학적 결합을 형성시켜 단순한 물리적 혼합보다 더욱 증가한 성능을 보여주는 복합체를 제조하였다.⁵⁵ Yang은 SBR/FA 복합체에서 매트릭스와 FA 충전제 간에 화학적 결합을 형성시켜 복합체를 연구하였는데, 이 실험에서 저자는 경화 중에 SBR과 FA, 소르빈산 사이에 *in-situ* grafting-neutralization을 발생시켜, FA 표면에 immobilized rubber layer를 형성하였다. 이 경우, 복합체는 SBR에 FA를 단순히 첨가하였을 때 보다 215% 높은 인장 강도를 가졌고, 또한 더

큰 신장률을 보여주었다. 또한 Yang은 NBR에 *in-situ* carboxylate reaction을 발생시켜 단순 FA 복합체보다 44% 더 큰 인장 강도를 획득하였다.⁷¹ 따라서 이처럼 고분자 매트릭스와 충전제의 상용성 외에도 FA와 고분자 복합체의 화학적 결합에 대한 연구 역시 지속해서 필요하다고 여겨진다.

결 론

FA는 산업 폐기물로서 매립 시에 생성되는 경제적 및 환경적 문제 때문에 다양한 활용에 대한 연구가 계속해서 요구되고 있다. 다양한 활용 연구 중 FA는 낮은 비용과 화학적 성분 때문에 고분자 복합소재의 충전제로써 사용될 수 있다. 하지만, FA는 다양한 무기물 및 유기물로 구성되어 있고, FA의 크기 및 형태, 표면적이 복합체의 성능에 크게 영향을 미치기 때문에 FA 첨가 고분자 복합소재 연구 시 이에 대한 조사가 반드시 선행되어야 한다. 또한, FA는 표면에 hydroxyl 그룹을 가지고 있어 소수성 고분자에 첨가할 때 좋지 못한 상용성 때문에 FA의 표면 개질이 필수적으로 연구되어야 한다. 따라서, 연구자들은 실란 커플링제를 도입하거나 FA에 산과 염기로 처리하는 등 다양한 표면 개질 방법을 연구해왔다. 하지만, 산과 염기 처리 시에는 공정 시 발생하는 폐수가 환경적 문제를 일으킬 수 있다는 문제가 있고, 실란 커플링제를 도입하는 방법은 FA 생성 과정 특성상 hydroxyl 그룹이 한정되어 있기 때문에 FA 성능 역시 한계를 가지고 있다는 단점이 있다. 또한, 기타 충전제 개질 방법 역시 충전제와 매트릭스 사이에 화학적 결합으로 연결된 것이 아니라 단순히 물리적으로 혼합된 상태이기 때문에 복합 소재의 기계적 물성 및 열적 특성 등의 성능에 한계를 가지고 있다. 따라서, 최근 연구진들은 다양한 반응으로 고분자와 충전제 사이에 화학적 결합을 형성하여 더욱 우수한 복합소재를 개발하는 연구를 진행하고 있다. 하지만, 그만큼 더욱 복잡한 공정 과정과 큰 비용이 요구되기 때문에 지속적인 연구가 필요한 것으로 보인다.

감사의 글: 이 연구는 인하대학교 지원으로 수행되기에 감사드립니다.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

- Anadhan, S. Recent Trends in Fly Ash Utilization in Polymer Composites. *Int. J. Waste Resour.* **2014**, 4, 1000149.
- Ahmaruzzaman, M. A. Review on the Utilization of Fly Ash. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**, 36, 327-363.
- Li, R.; Wang, L.; Yang, T.; Raninger, B. Investigation of MSWI Fly Ash Melting Characteristic by DSC-DTA. *Waste Manag.* **2007**, 27, 1383-1392.
- Dindi, A.; Quang, D. V.; Vega, L. F.; Nashef, E.; Abu-Zahra, M. R. M. Applications of Fly Ash for CO₂ Capture, Utilization, and Storage. *J. CO₂ Util.* **2019**, 29, 82-102.
- Yilmaz, A.; Degirmenci, N. Possibility of Using Waste Tire Rubber and Fly Ash with Portland Cement as Construction Materials. *Waste Manag.* **2009**, 29, 1541-1546.
- McCarthy, M. J.; Dhir, R. K. Development of High Volume Fly Ash Cements for Use in Concrete Construction. *Fuel.* **2005**, 84, 1423-1432.
- Singh, S. P.; Tripathy, D. P.; Ranjith, P. G. Performance Evaluation of Cement Stabilized Fly Ash-GBFS Mixes as a Highway Construction Material. *Waste Manag.* **2008**, 28, 1331-1337.
- Iyer, R. S.; Scott, J. A. Power Station Fly Ash-A Review of Value-Added Utilization Outside of the Construction Industry. *Resour. Conserv. Recycl.* **2001**, 31, 217-228.
- Bhattacharya, A. K.; Naiya, T. K.; Mandal, S. N.; Das, S. K. Adsorption, Kinetics and Equilibrium Studies on Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Different Low-cost Adsorbents. *Chem. Eng. J.* **2008**, 137, 529-541.
- Bayat, B. Comparative Study of Adsorption Properties of Turkish Fly Ashes: I. The Case of Nickel(II), Copper(II), and Zinc(II). *J. Hazard. Mater.* **2002**, 95, 251-273.
- Papandreou, A.; Stournaras, C. J.; Pnias, D. Copper and Cadmium Adsorption on Pellets Made from Fired Coal Fly Ash. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 148, 538-547.
- Aksu, Z.; Yener, J. A Comparative Adsorption/Biosorption Study of Mono-chlorinated Phenols onto Various Sorbents. *Waste Manag.* **2001**, 21, 695-702.
- Dutta, B.; Basu, J. K.; DasGupta, S. Removal of Cresol from Aqueous Solution Using Fly Ash as Adsorbent: Experiments and Modeling. *Sep. Sci. Technol.* **2003**, 38, 1345-1360.
- Querol, X.; Alastuey, A.; Fernández-Turiel, J. L.; López-Soler, A. Synthesis of Zeolites by Alkaline Activation of Ferro-aluminous Fly Ash. *Fuel* **1995**, 74, 1226-1231.
- Chigondo, M.; Guyo, U.; Shumba, M.; Chigondo, F.; Nyamunda, B.; Moyo, M.; Nharingo, T. Synthesis and Characterisation of Zeolites from Coal Fly Ash (CFA). *IRACST-Eng. Sci. Technol. An Int. J.* **2013**, 3, 714-718.
- Molina, A.; Poole, C. A Comparative Study Using Two Methods to Produce Zeolites from Fly Ash. *Miner. Eng.* **2004**, 17, 167-173.
- Sarmah, M.; Baruah, B. P.; Khare, P. A Comparison between CO₂ Capturing Capacities of Fly Ash Based Composites of MEA/DMA and DEA/DMA. *Fuel Process. Technol.* **2013**, 106, 490-497.
- Lee, J.; Han, S. J.; Wee, J. H. Synthesis of Dry Sorbents for Carbon Dioxide Capture Using Coal Fly Ash and Its Performance. *Appl. Energy* **2014**, 131, 40-47.
- Lior, N. Energy Resources and Use: The Present Situation and Possible Paths to the Future. *Energy* **2008**, 33, 842-857.
- Sengupta, S.; Pal, K.; Ray, D.; Mukhopadhyay, A. Furfuryl Palmitate Coated Fly Ash Used as Filler in Recycled Polypropylene Matrix Composites. *Compos. Part B Eng.* **2011**, 42, 1834-1839.
- Kulkarni, S. M.; Kishore. Effects of Surface Treatments and Size of

- Fly Ash Particles on the Compressive Properties of Epoxy Based Particulate Composites. *J. Mater. Sci.* **2002**, 37, 4321-4326.
22. Alkadasi, N. A. N.; Hundiwale, D. G.; Kapadi, U. R. Effect of Coupling Agent on the Mechanical Properties of Fly Ash-filled Polybutadiene Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 91, 1322-1328.
 23. Yang, Y. F.; Gai, G. S.; Cai, Z. F.; Chen, Q. R. Surface Modification of Purified Fly Ash and Application in Polymer. *J. Hazard. Mater.* **2006**, 133, 276-282.
 24. Kasar, A. K.; Gupta, N.; Rohatgi, P. K.; Menezes, P. L. A Brief Review of Fly Ash as Reinforcement for Composites with Improved Mechanical and Tribological Properties. *JOM* **2020**, 72, 2340-2351.
 25. Qin, C.; Lu, W.; He, Z.; Qi, G.; Li, J.; Hu, X. Effect of Silane Treatment on Mechanical Properties of Polyurethane/Mesoscopic Fly Ash Composites. *Polymers* **2019**, 11, 741.
 26. Gohatre, O. K.; Biswal, M.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. Effect of Silane Treated Fly Ash on Physico-mechanical, Morphological, and Thermal Properties of Recycled Poly(vinyl chloride) Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, 138, e50387.
 27. Nath, D. C. D.; Bandyopadhyay, S.; Yu, A.; Blackburn, D.; White, C. High Strength Bio-composite Films of Poly(vinyl alcohol) Reinforced with Chemically Modified-fly Ash. *J. Mater. Sci.* **2010**, 45, 1354-1360.
 28. Nath, D. C. D.; Bandyopadhyay, S.; Gupta, S.; Yu, A.; Blackburn, D.; White, C. Surface-coated Fly Ash Used as Filler in Biodegradable Poly(vinyl alcohol) Composite Films: Part 1-The Modification Process. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 2759-2763.
 29. Linak, W. P.; Miller, C. A.; Seames, W. S.; Wendt, J. O. L.; Ishinomori, T.; Endo, Y.; Miyamae, S. On Trimodal Particle Size Distributions in Fly Ash from Pulverized-coal Combustion. *Proc. Combust. Inst.* **2002**, 29, 441-447.
 30. Bhatt, A.; Priyadarshini, S.; Mohanakrishnan A. A.; Abri, A.; Sattler, M.; Techapaphawit, S. Physical, Chemical, and Geotechnical Properties of Coal Fly Ash: A Global Review. *Case Stud. Constr. Mater.* **2019**, 11, e00263.
 31. Vassilev, S. V.; Vassileva, C. G. A New Approach for the Classification of Coal Fly Ashes Based on Their Origin, Composition, Properties, and Behaviour. *Fuel* **2007**, 86, 1490-1512.
 32. Vassilev, S. V.; Vassileva, C. G. Methods for Characterization of Composition of Fly Ashes from Coal-fired Power Stations: A Critical Overview. *Energy Fuels* **2005**, 19, 1084-1098.
 33. Wang, S.; Ma, Q.; Zhu, Z. H. Characteristics of Coal Fly Ash and Adsorption Application. *Fuel* **2008**, 87, 3469-3473.
 34. Franus, W.; Wiatros-Motyka, M. M.; Wdowin, M. Coal Fly Ash as a Resource for Rare Earth Elements. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, 22, 9464-9474.
 35. Bentz, D. P.; Hansen, A. S.; Guynn, J. M. Optimization of Cement and Fly Ash Particle Sizes to Produce Sustainable Concretes. *Cem. Concr. Compos.* **2011**, 33, 824-831.
 36. Erdoğan, K.; Türker, P. Effects of Fly Ash Particle Size on Strength of Portland Cement Fly Ash Mortars. *Cem. Concr. Res.* **1998**, 28, 1217-1222.
 37. Bae, S.; Meral, C.; Oh, J. E.; Moon, J.; Kunz, M.; Monteiro, P. J. M. Characterization of Morphology and Hydration Products of High-volume Fly Ash Paste by Monochromatic Scanning X-ray Micro-diffraction (μ -SXRD). *Cem. Concr. Res.* **2014**, 59, 155-164.
 38. Lee, C. Y.; Lee, K.; Lee, M. Strength and Microstructural Characteristics of Chemically Activated Fly Ash-cement Systems. *Cem. Concr. Res.* **2003**, 33, 425-431.
 39. Tishmack, J. K.; Olek, J.; Diamond, S. Characterization of High-calcium Fly Ashes and Their Potential Influence on Ettringite Formation in Cementitious Systems. *Cem. Concr. Aggregates*. **1999**, 21, 82-92.
 40. Illikainen, M.; Tanskanen, P.; Kinnunen, P.; Körkkö, M.; Peltosaari, O.; Wigren, V.; Österbacka, J.; Talling, B.; Niinimäki, J. Reactivity and Self-hardening of Fly Ash from the Fluidized Bed Combustion of Wood and Peat. *Fuel* **2014**, 135, 69-75.
 41. Adeosun, S. O.; Usman, M. A.; Akpan, E. I.; Dibie, W. I. Characterization of LDPE Reinforced with Calcium Carbonate-Fly Ash Hybrid Filler. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* **2014**, 2, 334-354.
 42. Sim, J.; Kang, Y.; Kim, B. J.; Park, Y. H.; Lee, Y. C. Preparation of Fly Ash/Epoxy Composites and Its Effects on Mechanical Properties. *Polymers* **2020**, 12, 79.
 43. Kim, Y.; Hwang, S.; Choi, J.; Lee, J.; Yu, K.; Baek, S. H.; Shim, S. E.; Qian, Y. Valorization of Fly Ash as a Harmless Flame Retardant via Carbonation Treatment for Enhanced Fire-proofing Performance and Mechanical Properties of Silicone Composites. *J. Hazard. Mater.* **2021**, 404, 124202.
 44. Thongsang, S.; Sombatsompop, N. Effect of NaOH and Si69 Treatments on the Properties of Fly Ash/Natural Rubber Composites. *Polym. Compos.* **2006**, 27, 30-40.
 45. Shubham, P.; Tiwari, S. K. Effect of Unsilanized and Silanized Fly Ash on Damping Properties of Fly Ash Filled Fiber Reinforced Epoxy Composite. *Int. Conf. Adv. Aeronaut. Mech. Eng.* **2012**, 20-24.
 46. Goh, C. K.; Valavan, S. E.; Low, T. K.; Tang, L. H. Effects of Different Surface Modification and Contents on Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash/Epoxy Composites. *Waste Manag.* **2016**, 58, 309-315.
 47. Wong, K. W. Y.; Truss, R. W. Effect of Flyash Content and Coupling Agent on the Mechanical Properties of Flyash-filled Polypropylene. *Compos. Sci. Technol.* **1994**, 52, 361-368.
 48. Pardo, S. G.; Bernal, C.; Ares, A.; Abad, M. J.; Cano, J. Rheological, Thermal, and Mechanical Characterization of Fly Ash-thermoplastic Composites with Different Coupling Agents. *Polym. Compos.* **2010**, 31, 1722-1730.
 49. Atikler, U.; Basalp, D.; Tihminlioğlu, F. Mechanical and Morphological Properties of Recycled High-density Polyethylene, Filled with Calcium Carbonate and Fly Ash. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 102, 4460-4467.
 50. Satapathy, S.; Nando, G. B.; Nag, A.; Raju, K. V. S. N. HDPE-Fly Ash/Nano Fly Ash Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 130, 4558-4567.
 51. Sharma, A. K.; Mahanwar, P. A. Effect of Particle Size of Fly Ash on Recycled Poly(ethylene terephthalate)/Fly Ash Composites. *Int. J. Plast. Technol.* **2010**, 14, 53-64.

52. Kishore, S.; Kulkarni, M.; Sunil, D.; Sharathchandra, S. Effect of Surface Treatment on the Impact Behaviour of Fly-ash Filled Polymer Composites. *Polym. Int.* **2002**, 51, 1378-1384.
53. Chaowasakoo, T.; Sombatsompop, N. Mechanical and Morphological Properties of Fly Ash/Epoxy Composites Using Conventional Thermal and Microwave Curing Methods. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67, 2282-2291.
54. Bonda, S.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. Viscoelastic, Mechanical, and Thermal Characterization of Fly Ash-filled ABS Composites and Comparison of Fly Ash Surface Treatments. *Polym. Compos.* **2012**, 33, 22-34.
55. Yang, S.; Liang, P.; Peng, X.; Zhou, Y.; Hua, K.; Wu, W.; Cai, Z. Improvement in Mechanical Properties of SBR/Fly Ash Composites by in-situ Grafting-neutralization Reaction. *Chem. Eng. J.* **2018**, 354, 849-855.
56. Yang, S.; Tian, J.; Bian, X.; Wu, Y. High Performance NBR/Fly Ash Composites Prepared by an Environment-friendly Method. *Compos. Sci. Technol.* **2020**, 186, 107909.
57. Patel, P.; Hull, T. R.; Stec, A. A.; Lyon, R. E. Influence of Physical Properties on Polymer Flammability in the Cone Calorimeter. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, 22, 1100-1107.
58. Usta, N. Investigation of Fire Behavior of Rigid Polyurethane Foams Containing Fly Ash and Intumescent Flame Retardant by Using a Cone Calorimeter. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 124, 3372-3382.
59. Surtiyeni, N.; Rahmadani, R.; Kumiasih, N.; Khairurrijal; Abdullah, M. A Fire-retardant Composite Made from Domestic Waste and PVA. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2016**, 2016, 7516278.
60. Soyama, M.; Inoue, K.; Iji, M. Flame Retardancy of Polycarbonate Enhanced by Adding Fly Ash. *Polym. Adv. Technol.* **2007**, 18, 386-391.
61. Jiao, C.; Wang, H.; Chen, X. Preparation of Modified Fly Ash Hollow Glass Microspheres Using Ionic Liquids and Its Flame Retardancy in Thermoplastic Polyurethane. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, 133, 1471-1480.
62. Nguyen, T. A.; Nguyen, Q. T.; Nguyen, X. C.; Nguyen, V. H. Study on Fire Resistance Ability and Mechanical Properties of Composites Based on Epikote 240 Epoxy Resin and Thermoelectric Fly Ash: An Ecofriendly Additive. *J. Chem.* **2019**, 2019, 2635231.
63. Mishra, S.; Sonawane, S. H.; Badgujar, N.; Gurav, K.; Patil, D. Comparative Study of the Mechanical and Flame-retarding Properties of Polybutadiene Rubber Filled with Nanoparticles and Fly Ash. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 96, 6-9.
64. Divya, V. C.; Khan, M. A.; Rao, B. N.; Sailaja, R. R. N.; Vynatheya, S.; Seetharamu, S. Fire Retardancy Characteristics and Mechanical Properties of High-density Polyethylene/Ultrafine Fly Ash/MWCNT Nanocomposites. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2017**, 56, 762-776.
65. Deepthi, M. V.; Sharma, M.; Sailaja, R. R. N.; Anantha, P.; Sampathkumaran, P.; Seetharamu, S. Mechanical and Thermal Characteristics of High Density Polyethylene-Fly Ash Cenospheres Composites. *Mater. Des.* **2010**, 31, 2051-2060.
66. Parvaiz, M. R. Influence of Silane-coupling Agents on the Performance of Morphological, Mechanical, Thermal, Electrical, and Rheological Properties of Polycarbonate/Fly Ash Composites. *Polym. Compos.* **2012**, 33, 1798-1808.
67. Sarbak, Z.; Kramer-Wachowiak, M. Porous Structure of Waste Fly Ashes and Their Chemical Modifications. *Powder Technol.* **2002**, 123, 53-58.
68. Patil, A. G.; Mahendran, A.; Anandhan, S. Nanostructured Fly Ash as Reinforcement in a Plastomer-based Composite: A New Strategy in Value Addition to Thermal Power Station Fly Ash. *Silicon.* **2016**, 8, 159-173.
69. Satapathy, S.; Nag, A.; Nando, G. B. Effect of Electron Beam Irradiation on the Mechanical, Thermal, and Dynamic Mechanical Properties of Flyash and Nanostructured Fly Ash Waste Polyethylene Hybrid Composites. *Polym. Compos.* **2012**, 33, 109-119.
70. Parvaiz, M. R.; Mohanty, S.; Nayak, S. K.; Mahanwar, P. A. Effect of Surface Modification of Fly Ash on the Mechanical, Thermal, Electrical, and Morphological Properties of Polyetheretherketone Composites. *Mater. Sci. Eng. A* **2011**, 528, 4277-4286.
71. Yang, S.; Liang, P.; Hua, K.; Peng, X.; Zhou, Y.; Cai, Z. Preparation of Carboxylated Nitrile Butadiene Rubber/Fly Ash Composites by in-situ Carboxylate Reaction. *Compos. Sci. Technol.* **2018**, 167, 294-300.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.