폐고무 재활용의 신기술 개발

이성효, 황성혁, 정재흠, 김진국
경상대학교 고분자공학과

Development of New Technology of the Waste Rubber Recycling

Sung Hyo Lee, Sung Hyuk Hwang, Jae Hum Jung, Jin Kuk Kim
Dept. of Poly. Sci. & Eng., Gyeongsang National University

Ⅰ. 서 론

현재 대량생산, 대량소비, 대량폐기형 경제사회가 지속되는 한 금세기 중반 이전에 주요 천연자원의 고갈과 폐기물 처리계의 수용력 결여 등으로 경제성장이 어려워 질 것으로 예견되고 있다. 따라서 다음 세대에게 가용자원과 쾌적한 환경을 물려주어 지속가능한 개발이 영속되도록 하기 위해서는 폐기물의 재활용이 강조되는 시점이다.

산업화에 따른 천연자원의 감소로 공업생산이 금세기 초에 급격히 쇠락함을 알 수 있다. 이를 극복하기 위해서는 자원의 절약, 신소재 및 신재생 에너지의 개발 등과 함께 환경부하가 최소화된 고도의 폐타이어 및 폐고무의 재활용기술 개발을 통한 자원순환형 사회의 실현이 요구된다. 이는 대량 폐기형 경제사회에서 가장 큰 환경문제의 하나로 대두되고 있는 폐기물의 발생계와 처리계의 불평형 발생계에서는 폐기물의 양적 증가가 이루어지고 있는데 반해, 소각·매립 등의 처리계에서는 다이옥신, 악취 등과 같은 유해물질의 배출을 이유로 한 처리시설 입지에 대한 주민반대와 처리가 어려운 것들의 유입으로 그 수용력이 결여되는 문제를 해소하는 수단도 되기 때문이다. 즉, 폐고무의 재활용은 소각이나 매립할 양을 감소시켜 처리를 용이하게 할뿐만 아니라 천연자원을 대체할 수 있는 자원화기술이 절실하다. 따라서 폐고무로부터의 환경소재 제조는 대량 폐기형 산업사회로부터의 사회적 문제를 해결하여 준다.

현재 폐고무 분말과 플라스틱의 혼합에 관한 연구는 몇몇 연구팀에 의해 연구되고 있지만, 기존의 연구는 미세 폐고무 분말이 아닌 입도가 큰 분말의 사용으로 요구하는 물성에 크게 뒤떨어져 연구단계에 머물고 있고, TPV(Thermoplastic Vulcanizate) 개념이 아닌 폐타이어를 충전제로 사용한 단순 블렌드의 개념이었다. 본 연구에서는 반응성기(reactive functional group)를 갖는 상용화제(compatibilizer)를 선택적으로 사용하여 플라스틱과 고무의 복합소재 제조 시 고분자와 상호작용(interaction)하여 상용성(compatibility) 증진에 중점을 두었다. 기존의 열경화성 고무제품 일부를 재활용이 쉬운 열가소성 고무(TPE) 소재의 제품으로 대체함으로써 향후 자동차 산업 및 고무산업의 환경규제에 대응 할 수 있을 것이라 기대된다.

Ⅱ. 실험

1. 실험 재료

본 연구에 사용되어진 폐타이어는 홍복산업에서 습식분쇄 법으로 생산하고 있는 입자크기 30~50㎛ 크기의 폐타이어분말을 사용하였다. 폐타이어와의 블렌딩에 사용된 수지로는 PP-graft-MAH(MFI=9.2g/10min, Melting point=160℃, MAH ratio=0.15%, SK Corp.)를 사용하였다. 폐타이어와 수지의 상용성을 높이기 위해 SEBS-MAH(Kraton FG-1901X), TPV용 가교제(Phenolic resin+ZnO+EPDM), TR065(Dropping point= 103-113℃, 비중= 1.0, Struktol Co.), 40MSF(Density= 1100kg/m^3, Softening point= 100℃, Ash= 0.5%, Struktol Co.) 등을 다양한 비율로 사용하여 시도하였다.

2. 실험 방법

아래 표의 배합표로 이축압출기(D=19mm, L/D=40) 내에서 스크류 회전속도 100 rpm으로 블렌딩 시켰다. 이축압출기 내에서 블렌딩을 통한 TPE 재료의 물성은 사출기를 통하여 아령형 1호로 시편을 제조하여 실시하였다. 인장시험은 UTM(LLOTD INSTRUMENTS, LR10K)을 이용하여 50mm/min의 인장속도와 10 KN의 load cell을 사용하여 네 번의 시험을 하여 평균값으로 인장 강도(tensile strength)와 파단신율(elongation at break), 탄성율(modulus)을 구하였다.

Table 1. The Formulations of blend.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
폐타이어분말	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
PP-g-MAH	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
TPV용 가교제	-	-	-	5	10	-	-	-	-	5	-	-
Sncl2	-	-	-	0.5	1	-	-	-	-	0.5	-	-
TR065	-	-	-	-	-	0.5	1	-	-	-	0.5	-
40MSF	-	-	-	-	-	-	-	5	10	-	-	5
SEBS-MA	-	5	10	-	-	-	-	-	-	5	5	5

각 배합조건 별 동적 점탄성 특성은 DMA(TA Instrument)로 측정하였다. 실험조건은 진동수 1Hz, 온도범위 -100~100℃, 승온온도 5℃/min로 측정하였다. 이때 사용된 시편은 1.4×4.3×9.5 mm의 직사각형 모양을 사용하였다. 그리고 상용화재의 종류에 따라 고분자 가공상에 큰 영향을 줄 수 있는 유변학적 물성을 측정하였다. 블렌드물의 유변학적 특성을 조사하기 위하여 길이와 직경이 각각 0.591과 0.0276 inch인 모세관 점도계(Capillary Rheometer, Galaxy V8052)를 사용하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 기계적물성

폐타이어분말 65 PP-graft-MAH 35 비율을 기본으로 여러 첨가제(additive)를 선택하여 5~10%를 첨가하여 혼합해본 결과 SEBS-MAH를 제외한 나머지는 첨가제가 들어가지 않은 a의 경우보다 낮은 기계적물성 값을 보였다. 이는 대부분의 첨가제가 SEBS-MA처럼 reactive functional group(Maleic Anhydride, -OH)을 갖지 않아 고분자간의 상호 interaction을 높여주는 것이 아니라 가공성을 향상시켜주는 역할이 크다. 각각의 블렌드물의 기계적 물성을 아래 Fig. 1에 나타내었다.

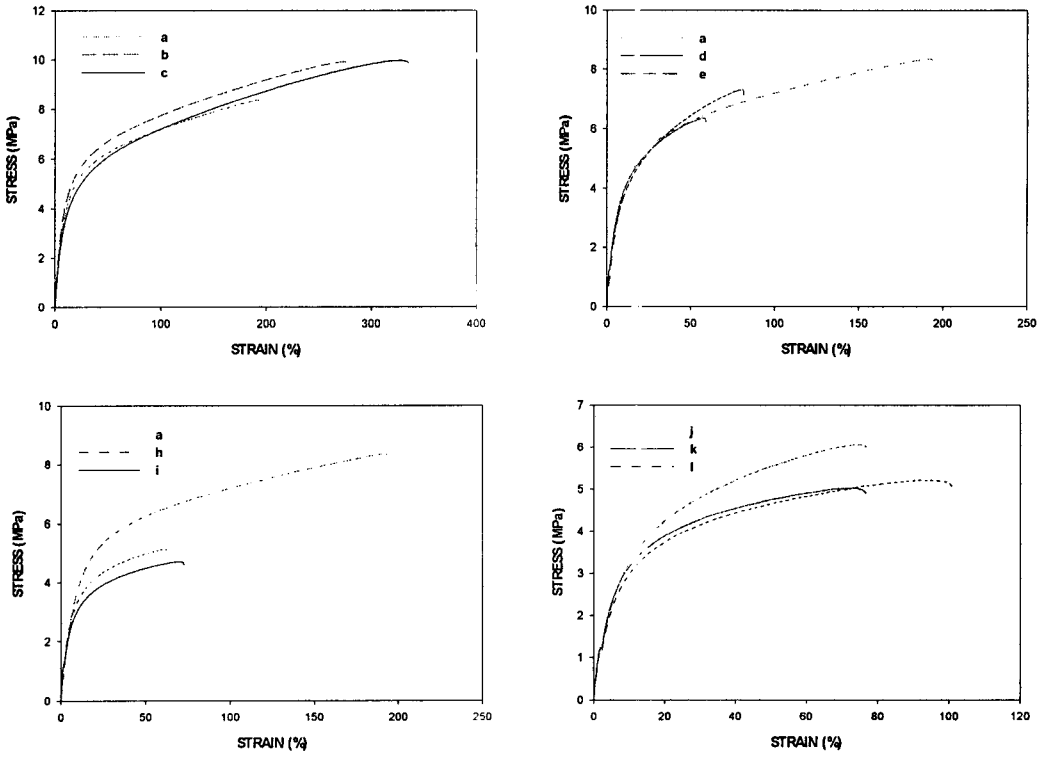

Figure 1. The effect of the SEBS-graft-MA and various compatibilizers on the mechanical properties of waste tire powder/PP-graft-MAH.

2. 유변학적 물성

각각의 배합조건에 따른 유변학적 물성의 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

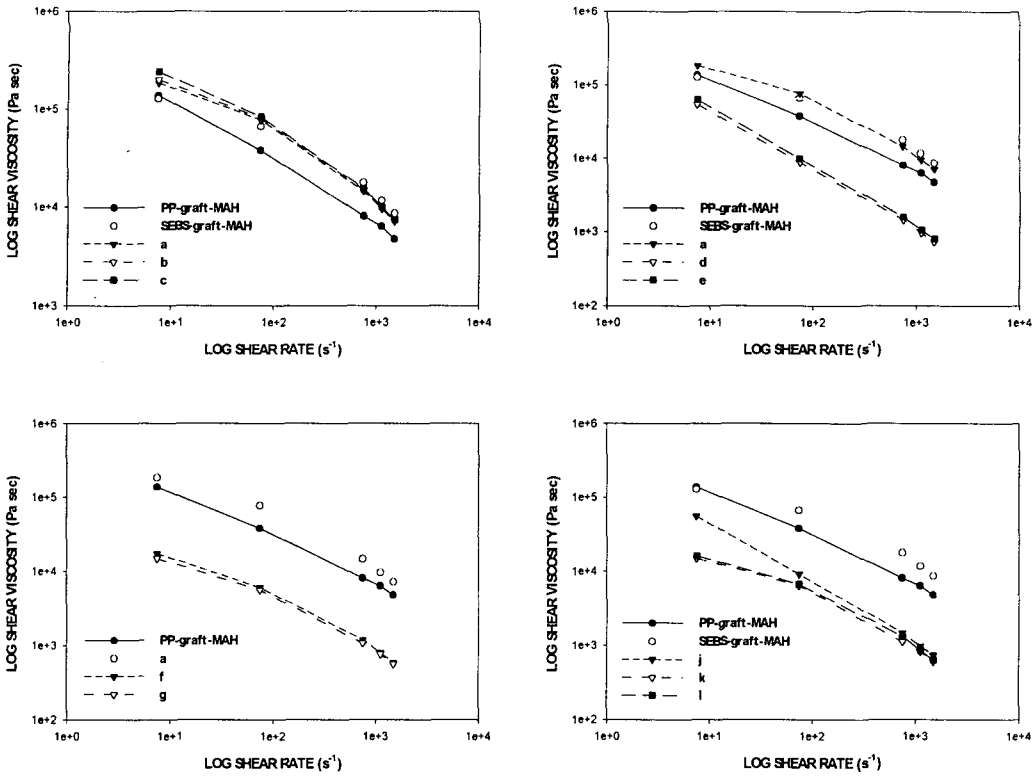

Figure 2. Rheological properties of waste tire powder and PP blends.

Fig. 2에서 알 수 있듯 SEBS-MAH를 함유한 a, b, c의 경우 TPV용 가교제나 TR065, 40MSF를 함유한 d, e, f, g, j, k, l의 배합물보다 높은 전단점도를 갖는 것을 알 수 있다. 이로서 SEBS-MAH가 고분자와 직접적인 상호작용으로 폐타이어와 PP가 갖는 고유점도와 비슷한 점도를 갖게 되고 나머지의 경우는 블렌드물의 자체의 점도를 낮추어 흐름성을 좋게하는 역할을 한다.

3. 동적 점탄성

동적 점탄성 성질을 결정할 수 있는 E′과 tan δ값을 각 조건에 따라 측정하였다. tanδ의 값은 만약 같은 고분자일 경우 폐타이어분말이나 카본블랙과 같은 filler 함량이 많아지거나 고분자 내 분포가 잘되어 있을 경우 높은 값을 나타낸다. 또한 tan δ의 최대값은 그 고분자가 유리상에서 고무상으로 전이하는 유리전이 온도(T_g)를 의미한다. E′의 경우 E′값의 높고 낮음은 들어가는 filler가 고분자와 interaction(상호작용)이나 분포가 좋고 나쁨을 의미한다. 아래 Fig. 2에서 보듯 상용화제가 들어가지 않은 a의 경우 SEBS-MAH가 각각 5내지 10% 들어간 b, c과 비교해 보았을 때 낮은 tan δ값과 E′을 보인다. 이로서 SEBS-MAH가 filler의 분포를 좋게 하면서 고분자와의 상호작용도 높이는 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

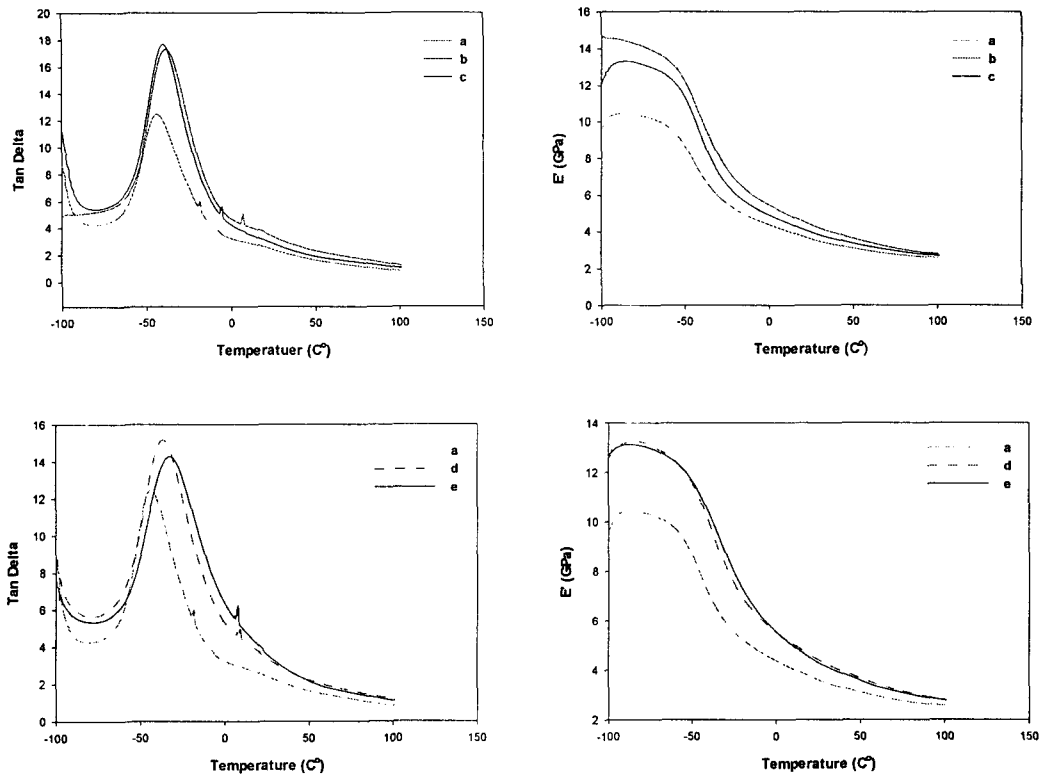

Figure 3. Tan Delta(tan δ) and Storage Modulus(E′) of waste tire powder and PP blends.

Ⅳ. 결 론

폐고무와 수지간의 상호 상용성을 부여하는 방법 중에는 물리적방법을 통한 폐고무나 수지를 개질시키는 방법과 화학적으로 반응성이 높은 reactive group를 부여하는 방법 등이 있다. 본 연구는 폐고무와 수지간 상용성을 높여주는 상용화제를 선택할 수 있었는데 기계적물성이나 동적 점탄성, 유변학적물성에서 보았듯이 SEBS-MAH를 첨가했을 때 우수한 물성을 보였다. 나머지 첨가제의 경우 고분자와 상호작용을 높여 기계적 물성을 높이는 상용화제의 역할이 아니라 가공상 점도를 낮추어 흐름성을 높여 가공을 원활하게 하는 역할의 비중이 크다.

참고문헌

1. Paul, D. R., and Newman, S., 1978: *Polymer Blends*, Academic Press, New York, 1.
2. Coran, A. Y., 1988: *Handbook of elastomers-new developments and technology*, Marcel Dekker, New York.
3. Lambla, M,. Yu, R. X,. and Lorek, S., 1989: *Multiphase polymer blends and ionomers*, ACS Symp. Series, p. 67-83.

4. Kim, J. K,. Hwang, S. H,. Lee, S. H., and Jung, J. H, 2003: *A study on surface modification of waste rubber tire(I)*, J of Korea Inst. Resources Recycling, 12(2), 28-35.
5. Kim, J. K., Lee, S. H. and Hwang, S. H., 2003: *"Study on the waste tire powder/thermoplastic blends"*, ACS Rubber Division 163rd Technical Meeting, San Francisco, California, April 28-30.