

## 表面改質에 의한廢타이어 분말의 再活用に 관한 연구(I)

\*金振國 · 黃聖赫 · 李成孝 · 鄭再欽

慶尙大學校 應用化學工學部 高分子工學科, 航空機 部品 技術 研究센터

### A Study on Surface Modification of Waste Rubber Tire(I)

\*Jin Kuk Kim, Sung Hyuk Hwang, Sung Hyo Lee and Jae Hum Jung

Department of Polymer Science & Engineering, Research Center for Aircraft Parts  
Technology Gyeongsang National University Chinju Gyeongnam 660-701, Korea

#### 요 약

페타이어의 처리방법으로서 recycling이 가장 최선의 방법 중의 하나이다. 하지만 재활용의 어려움 중에는 경제성의 문제가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 페타이어의 입자 크기를 줄이는 방법과 표면처리를 통하여 제품의 물성을 향상시키는 방법이 있다. 본 연구에서는 두 방법을 동시에 응용한 방법으로 페타이어의 입자크기를 작게 하고 ultrasonic 처리를 하였다. 그 결과로 페타이어 가황 시스템의 변화를 가져옴으로서 물성의 향상을 알 수 있었다. 이러한 기술은 재활용의 경제성을 높이는 기초기술임을 알 수 있었다.

주제어: 페타이어, 재활용, 입자 크기, 표면 처리, 초음파 처리

#### ABSTRACT

The powder utilization is the one of the best recycling methods for the waste tires. However, economic problem still exist. In order to overcome an economic problem the ground rubber particles are surface modified, which induced to the rubber particles that have good mechanical properties and higher compatibility. In this study, we investigated ultrasonic treatment and reduced rubber particle size. Results showed that sulfur cross-linkage network of the waste rubber is changed by the ultrasonic treatment.

Key words: Waste tire, Recycling, Rubber particles, surface modification, ultrasonic treatment

#### 1. 서 론

최근 들어 산업고형폐기물은 환경오염으로 인해 사회적으로 문제화되기 시작하였고 이를 재활용하는데 많은 어려움이 있다. 산업의 발전으로 인한 제품수량의 증가로 공정상의 스크랩이나 폐기물들은 점차 증가추세에 있으며 고무와 같은 제품들은 열경화성이므로 재활용하는데 상당히 어려움이 있다. 따라서 경제적인 제품들로 재생산하려는 많은 노력을 시도하였으나 산업적 측면에서 경제적인 만족에 미치지 못하는 추세이다. 이러한 문

제점들을 극복하고자 오랫동안 연구한 결과 마이크로웨이브방법(microwaves),<sup>1)</sup> 미생물반응방법(bioreactor),<sup>2)</sup> 밀링방법(milling),<sup>3)</sup> 기타 해가교방법(devulcanization technique)<sup>4,5)</sup> 등이 개발되어 발표되고 있다.

페타이어 재활용은 페타이어의 입자를 작게 하기 위한 분쇄기술을 적용하기 쉬운 방법 중의 하나이다. 또한 이러한 공정은 기존의 장비를 변화시키지 않고 간단히 적용될 수 있는 분야이다. 따라서 분말가공이 주목을 받고 있다. 일반적으로 페타이어는 상온분쇄와 냉각분쇄를 사용한 방법으로 구분되는데 냉각분쇄는 액체질소를 사용하여 페타이어를 유리전이 온도(Tg) 이하로 분쇄하는 방법이다. 이러한 방법은 1960년대 유럽에서 시작하여 지금까지 시행되고 있으며 냉각분쇄(Cryogenic

\* 2002년 11월 15일 접수, 2003년 2월 12일 수리

\* E-mail: rubber@nongae.gsnu.ac.kr

grinding)는 상온분쇄에 비해 입자크기를 상당히 등글게 만들 수 있고 따라서 페타이어의 표면적이 상당히 적어지는 경향이 있다. 그러나 냉각분쇄는 페타이어의 분쇄시 액체질소의 다량의 소비로 인해 가격적인 측면에서 상당히 어려움에 직면하고 있다. 냉각분쇄는 분말의 가격이 높아짐에 따라서 분말로 제품화하는데 큰 장애요소로 작용하고 있으므로 상온분쇄가 이러한 측면에서 유리하다고 할 수 있다.

페타이어의 재활용의 또 다른 방법으로서 표면처리방법이 있다. 초음파처리는 현재 연속적인 처리방법으로서 선호되고 있는 방법 중의 하나이다. 초음파(Ultrasonic wave)로 페타이어를 처리할 때 고무내부에 이미 존재되어 있는 가교구조에 대해서 고온 고압으로 페타이어 입자에 순간적으로 가함으로서 S-S bond에 상당한 영향을 끼침으로 인하여 새로운 가교구조로 급격하게 변하게 된다. 이러한 분자 구조적 변화가 너무나 급격하게 발생하기 때문에 메커니즘은 각 단계별로 완벽히 밝혀지지 않는지만 처리후의 물성변화와 가교 밀도의 변화를 통하여 처리후의 분자내부의 변화를 볼 수 있다.

본 연구에서는 페타이어 분말에 상온분쇄기술과 개질기술을 응용함으로써 고무가가치의 재활용을 위해 본 연구실에서 개발한 분쇄기를 이용하여 페타이어를 상온분쇄하여 초음파처리에 대해 연구하였다. 이러한 기술을 적용하여 기존에 제품화되고 있는 발라스트 매트

(ballast-mat)와 고무블럭(rubber block)에 적용하였다. 또한 향후 플라스틱과 블랜드(blend) 하여 열가소성 탄성체(TPE)와 같은 물질에 응용할 수 있으리라 생각한다.

## 2. 연구배경

페타이어의 재활용기술은 자동차산업과 밀접한 관계가 있다. 폐고무의 대부분을 차지하고 있는 페타이어는 자동차의 급격한 증가추세로 인하여 발생량이 크게 증가하고 있다. 따라서 서론 부분에서 언급하였듯이 이로 인한 폐기물 처리와 같은 환경문제가 부각됨으로서 새로운 기술들이 연구되기 시작하였다. Table 1에 우리나라의 최근 페타이어 발생량과 처리량을 나타내었다.

폐고무와 같은 열경화성 물질은 지금까지의 처리기술이 크게 3가지 나뉘어 있는데 원형이용, 소각처리, 가공이용 등이다. 그런데 1970년대까지는 대부분의 나라에서 약 70%정도를 매립으로 처리 하였다. 그러나 매립지의 부족현상과 매립후 환경과피 등이 발생하기 시작하여 매립은 더 이상 처리방법으로 적합하지가 않다는 결론을 얻었다. 이후 소각을 통한 방법으로 에너지 회수를 하였는데 페타이어는 대부분 유기물로 구성되어 있으므로 32.6 mJ/kg정도의 열량이 발생하여 석탄의 18.6~27.9 mJ/kg 보다도 더 많은 열량이 발생하므로 에

Table 1. Recycling of waste tire treatment.

(unit:×1,000)

구 분		1997	1998	1999	2000	2001	
발 생 량		17,584	20,729	22,722	19,596	16,916	
재활용	가공이용	재생타이어	1,076	1,180	980	1,100	-
		고무분말	1,615	2,166	1,516	1,663	1,799
		뺏 출	312	365	226	348	351
		소 계	3,003	3,711	2,722	3,111	2,150
	열이용	시멘트 킬른	1,009	3,860	5,539	7,827	8,805
		건류소각	329	194	861	807	815
		소 계	1,338	4,054	6,400	8,634	9,620
	원형이용	수 출	1,084	754	656	716	1,072
		토목공사	4,238	4,283	-	-	47
		매립장공사용	859	824	1,694	1,526	2,545
		소 계	6,181	5,861	1,694	1,526	2,545
	합 계		10,522	13,626	10,816	13,271	14,315
	재활용율		59.8%	65.7%	47.6%	67.7%	84.6%

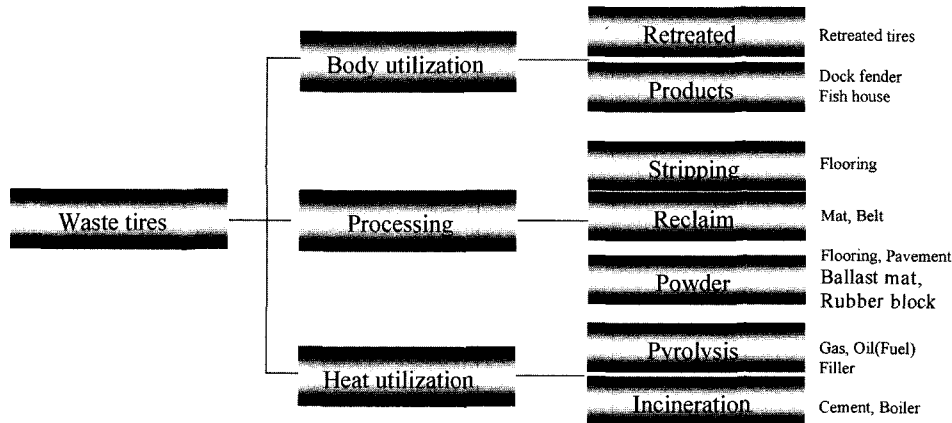


Fig. 1. Comparison of recycling materials.

Table 2. History of waste tire treatment

구분	매립	생분해방법	마이크로웨이브 방법	초음파처리 방법	분쇄법
초기	1950년대	Crane et al	2차세계대전중	Pelofsky	1960년대
중기	대부분	Torma and Raghavam et al(1990) Loffler et al(1995) Christiansson at al (1998)	Jacob et al(1995) Metxas and Meredith (1993) Gabriel at al (1998)	Okuda and Hanato(1987) Mangaraj(1990s)	열분쇄방법 냉동분쇄방법 (1960~1990)
현재	감소	Bredberg at al(2001)	Adhikari at al coworkers	Isayev and 습식분쇄방법	상온분쇄, 습식분쇄방법

너지의 회수율적 측면에서는 상당히 우수한 것으로 밝혀졌으며 따라서 보일러의 열원으로 많이 이용되었다. 그러나 SOx, NOx 등이 발생하며 대기오염이 심각해지므로 최선의 처리방법이 되지 못하였다. Fig. 1에서는 재활용 기술을 나타내었다. 또 다른 기술로서는 페타이어를 분쇄하여 분말을 개질시키려는 방법이 있으며 Table 2에 페타이어 처리 기술 흐름을 간략하게 정리하였다.

표면처리 방법중에서 마이크로웨이브(microwave technique)<sup>6-8)</sup>는 2차세계대전 이후에 개발된방법으로서 카본 결합을 끊을 수 있을 만큼의 강력한 에너지가 발생하는 기술이다. 그러므로 Jacob<sup>9)</sup>등은 depolymerization과 같은 방법에 응용하였으며 이러한 방법들로 회수된 재료들은 다시 원래의 재료만큼의 물성을 나타냈다는 보고가 있다. 또한 Tyler<sup>10)</sup>은 devulcanization에 대한 연구를 수행했는데 이에 따르면 극성기(polar group)가 포함된 탄성체에 응용하여 충분한 효과가 있다고 발표하였다. 하지만 이러한 공정은 경제적, 공정의 편리성이 있지만 산업에 적용하기 위해서는 재료마다의 특성 규명과 이에 따른 공정제어가 뒤따라야 한다는 문

제점이 있다. 마이크로웨이브 개발 이후 표면처리기술은 초음파에너지(ultrasonic energy)에 의해 진행하였다. Pelofsky<sup>11)</sup>가 최초로 이 기술을 특허화 하였는데 초기에는 100W 정도의 약한 전류로서 액체상 물질에서 시도하였다. 그 이후 전류의 강도를 높여 Okuda와 Hantano<sup>12)</sup>가 천연고무에 적용하여 가황시키는 목적으로 연구를 하였고 최근에는 Isayev<sup>13,14)</sup>이 압출기에 부착을 시켜 연속공정의 방법을 적용하여 연구를 진행하고 있다.

### 3. 실험

#### 3.1. 페타이어 분말

본 연구에 사용된 페타이어는 한국재생공사에서 생산하고 있는 입자크기 0.3~1.2mm의 제품을 사용하였으며 그화학적 구성비는 고무성분 59.8%, 카본블랙 27.8%, 재 8.3%, 기타 4.1%로 나타났다.

#### 3.2. 분쇄기

한국재생공사에서 구입한 페타이어를 분쇄하기 위하

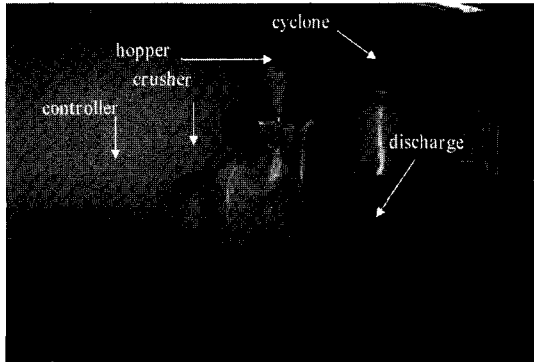


Fig. 2. Self-designed grinding machine (SDGM).

여 본 연구실에서 고안한 분쇄기(self-designed grinding machine, SDGM)를 이용하여 페타이어를 상온분쇄하였다. Fig. 2에서 나타냈듯이 SDGM의 크기는 427 cm×150 cm×325 cm이고 분쇄속도는 11,000 rpm으로 조절하였다.

3.3. 시편제조

유압식 프레스기(Carver laboratory press)를 사용하여 150°C에서 15분간 경화하여 판상상태로 제조하여 시편절단기를 사용하여 아령형 3호로 시편을 제조하였다.

3.4. 물성측정

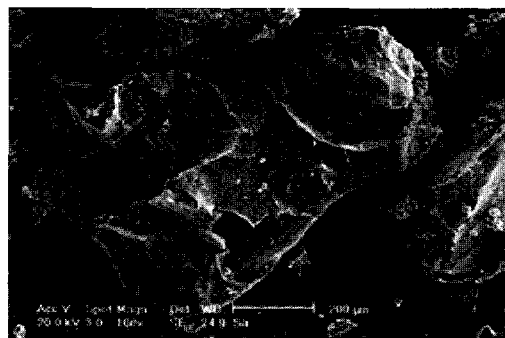
KSM 6518의 가황고무 물리시험법에 의해 인장시험은 인장시험기(UTM)의 조건을 500mm/min의 인장속도와 10KN의 Load cell을 사용하여 인장강도(Tensile strength)와 파단신율(Elongation at break)을 구하였다.

가교도 실험에서는 가황된 고무의 물성은 가교된 정도에 의해 결정되므로 가교밀도를 계산함으로써 가교의 정도를 알 수 있다. 시편을 n-헵탄에 48시간 동안 담가 두어 팽윤시킨 다음 시편을 꺼내어 표면에 존재하는 용매를 제거하여 무게를 잰 뒤 측정한다. 관련 식은 Flory-Huggins 식으로 가교밀도를 구하는 식을 나타내었다. 또한 고무입자를 관찰하기 위해 타이어 입자표면에 금으로 코팅하여 전자주사현미경(SEM, Hitachi S-415A)을 사용하여 관찰하였다. 또한 페타이어의 ultrasonic에 대한 처리 효과를 알아보기 위하여 Soxhlet 장치에 페타이어 10g을 이황화탄소(CS<sub>2</sub>) 100cc에 80에서 12시간 동안 가열하여 추출액을 FI-IR(Bruker, IFS 120HR)로 알아보았다.

4. 결론 및 고찰

4.1. 페타이어 분말

Fig. 2에 나타낸 분쇄기를 이용하여 분쇄한 페타이어 분말은 한국자원재생공사에서 이미 30~40 mesh로 분쇄한 분말제품(여기서는 분쇄전 이라고 칭함)이다. 분쇄전(Sa)과 분쇄후(Sb)를 SEM으로 관찰한 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 분쇄전(Sa)보다는 분쇄후(Sb)가 페타이어의 모양이 각진 부분이 상당히 감소하였으며 크기의 균일성이 대체로 일정해짐을 알 수 있었다. 이는 본 실험실에서 개발한 분쇄기의 고속회전으로 인한 페타이어의 입자 변화로 생각할 수 있다. 또한 이러한 현상은 제품화할시 충전제 역할 또는 폐고무 단독제품 입자끼리 재가황할 때 물리적 특성에 상당한 영향을 끼치는 것을 알 수 있다. 다시 말하면 재가황시 황 함량 증가에 따른 입자 사이의 표면적이 달라짐에 따라 결합력에 영향을 끼치는 것으로 해석할 수 있다. Table 3에 나타났듯이 경도값이 상당히 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것은 입자 크기가 작아짐으로서 입자간격이 좁아져서 전



(Sa)

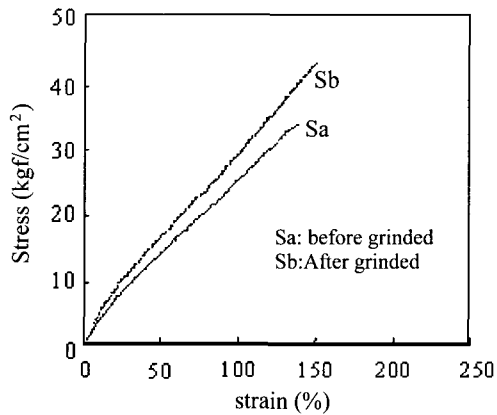


(Sb)

Fig. 3. SEM photographs of different size of GRT powders. (Sa):Before grinded, (Sb): After grinded.

**Table 3.** Physical properties of revulcanized rubber after curing.

Properties	Before Grinded (Sa)	After Grinded (Sb)	Ultrasonic treated (Sb-U)
Hardness, Shore A	71.5	74.5	68.2
Specific gravity	1.13	1.15	1.11
Crosslink density, (mol/cm <sup>3</sup> )	1.613×10 <sup>18</sup>	1.777×10 <sup>18</sup>	1.798×10 <sup>18</sup>
Tensile Strength, (kgf/cm <sup>2</sup> )	33	43	52
Elongation(%)	148	152	163

**Fig. 4.** Stress-strain curve of untreated rubber powders.

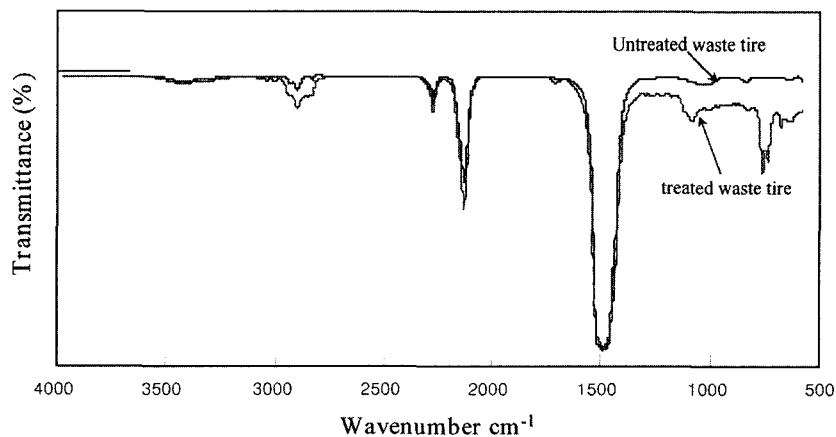
체적인 조밀도가 높아지기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4에서는 입자 크기가 물성에 영향을 미치는가를 알아보기 위하여 페타이어 분말의 분쇄전과 상온분쇄기 (SDGM)로 1,100 rpm으로 분쇄후 입자를 사용한 후 재

가황시켜 시편을 제조한 후 입자 크기별 기계적 물성을 비교한 것으로서 응력 변형율을 나타낸 것이다. 측정 초기부터 서서히 물성적 차이가 보이다가 시편 파단시에는 분쇄후(Sb) 시편이 약 30%의 증가를 보였다. 그리고 신율에서도 같은 경향을 볼 수 있는데 이것은 가교 밀도의 증가 등 여러 가지 이유로 미세분말로 이루어진 시편이 기계적 물성이 좋아짐을 알 수 있다.

Fig. 5에서는 FT-IR을 이용하여 초음파의 효과를 알아보았다. Soxhlet을 사용하여 페타이어 분쇄전의 분말과 분쇄후의 분말들을 10 g 이황화탄소(CS<sub>2</sub>) 용매 100 cc에 넣어 80°C에서 12시간 추출하여 FT-IR로 분석하였다. 분석 결과 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 초음파의 효과에 의해서 초음파 처리후의 피크는 785 cm<sup>-1</sup>에서는 C-S, 1116 cm<sup>-1</sup>에서는 C=S의 분리가 일어난 것으로 나타났는데 이것은 페타이어 내부의 결합되어 있는 사슬의 분리가 일어난 것으로 보이는데, 가황되어 있는 결합 중 가장 에너지가 작은 S-S기는 500 cm<sup>-1</sup> 근처에서 나타나리라 생각되는데 노이즈로 인하여 구분할 수가 없었다. 이러한 결과로서 초음파의 강한 진동으로 인한 열이 발생함으로써 페타이어 내부의 결합력의 분리 및 재배열이 이루어짐을 알 수 있고 또한 기계적물성의 차이가 발생하는 것으로 판단된다.

분쇄된 페타이어(Sb)의 개질을 위하여 본 연구에서는 Fig. 6(a)에서와 같이 초음파 장치를 단축압출기(L/D=30)에 장착하여 실험을 하였다. 압출기 속도를 30 rpm으로 고정하였는데, 이러한 이유는 압출속도가 빠르면 초음파장치의 horn 부분에 페타이어 입자가 처리되는 시간이 짧아지므로 초음파의 처리효과를 페타이어 표면에 충분히 끼치게 하기 위하여 최소 처리시간(flow-

**Fig. 5.** FT-IR spectra of untreated and ultrasonic treated of waste tire powder.

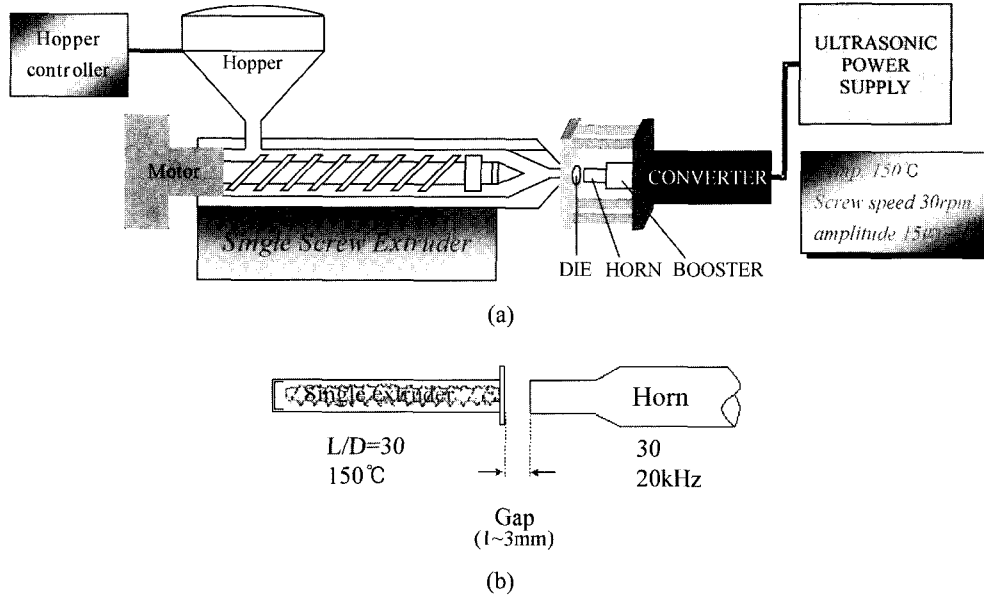
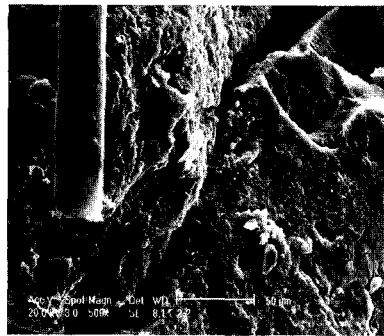


Fig. 6. Schematic of the ultrasonic treatment reactor. (a): ultrasonic device equipped with single extruder, (b): experimental conditions.



(a)



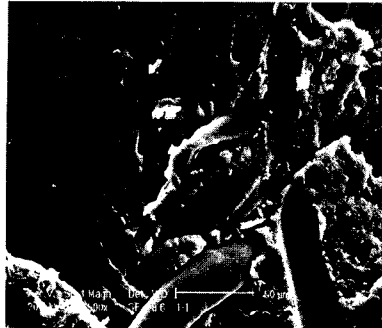
(b)

Fig. 7. SEM photographs of ultrasonic effect before curing (a): Before treatment, (b): After treatment.

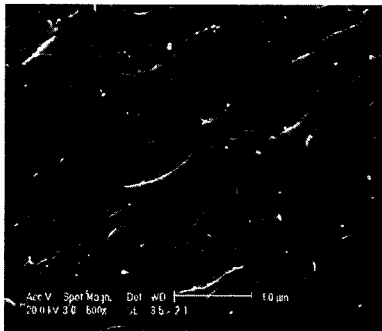
time)을 정하였다. Gap을 1 mm으로 하였을 때 가장 좋은 물성을 나타냈는데 이는 페타이어가 압출기를 150로 통과하면서 분자 사슬의 이완으로 인하여 어느 정도 느슨해지면서 초음파진동(20 kHz)으로 강하게 처리됨으로서 영향을 끼치는 것으로 보인다.

가황 후의 물성을 알아보기 위하여 프레스에서 150°C 에서 15분간 재가황시킨 후 시편을 제조하여, 기계적 물성을 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다. 비중은 분쇄후(Sb)보다 초음파처리(Sb-u)가 1.15에서 1.11로 줄어들었는데 이러한 이유는 압출기 통과시 페타이어 입자의 내부에 존재해 있던 가소제와 기타 축진제등이 열분해에 의해서 표면으로 빠져나와 휘발됨으로서 비중의 변화를 주고, 또한 초음파 진동으로 인해 페타이어 내부의 미세공동이 팽창함으로써 전체적인 비중의 차이가 나타난 것으로 판단된다.

이를 확인하기 위하여 분쇄후의 분말을 초음파 처리전(Sb)과 처리후(Sb-u)의 사진을 Fig. 7에 나타내었는데, Fig. 7(b)의 초음파 처리에 의해 분말이 균열이 나타났으며, Fig. 8의 재가황후의 SEM을 나타낸 것인데 Fig. 8(b)의 초음파로 처리한 것이 표면의 결합력이 훨씬 좋은 것으로 나타났다. 이것은 Table 3에서도 나타났듯이 초음파 처리로 인한 가교결합의 향상으로 생각된다. 따라서 Fig. 6에서 나타났듯이 분말이 150의 압출기를



(a)



(b)

Fig. 8. SEM photographs of ultrasonic effect after curing (a): Before treatment, (b): After treatment.

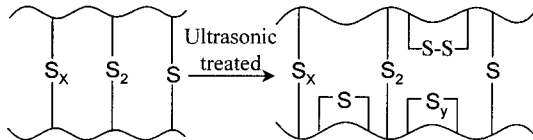
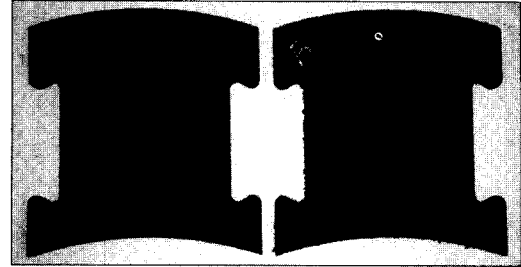


Fig. 9. Structure feature of a sulfur vulcanized rubber.

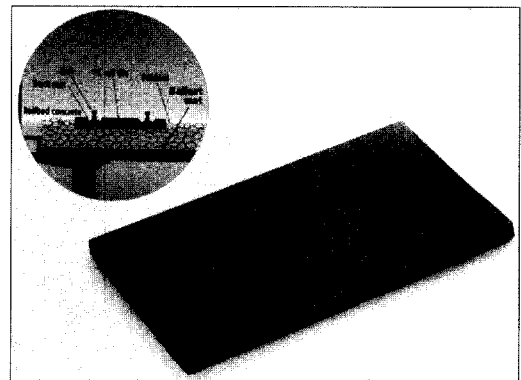
통과되면서 충분히 예열된 상태로 초음파의 영향을 받게 됨으로서 처리시에 분말의 결합형성중 C-C보다 상대적으로 약한 S-S 결합이 열 또는 전단응력에 의하여 Fig. 9에 나타낸 것과 같이 cyclic형태의 S-S의 결합이 형성되어 물성이 향상된다고 생각된다.

4.2. 응용

초음파처리(Ultrasonic treatment)를 한 페타이어 분말을 이용하여 Fig. 10과 같은 고무블럭(rubber block(a))과 방진 발라스트메트(isolate for vibration(b))을 제작하여 제품의 특성을 살펴보았다. Table 3에 이 물성을 나타내었고 이는 표준요구를 만족하는 물성이라고 생각한다. 제품의 고무가가치화를 달성함으로써 페타이어의



(a) rubber block



(b) Isolator for vibration

Fig. 10. High valuable recycled products.

재활용에 활력의 요소가 되리라 생각된다.

5. 결론

본 연구에서는 효율적인 페타이어의 재활용을 위하여 상온 분쇄기(SDGM)를 사용하여 미세분말을 제조하였다. 분쇄공정은 재활용에 있어서 물성에 상당한 영향을 끼칠 수 있는 중요한 요소이며 고무가가치 제품을 생산할 수 있는 중요부분이다. 또한 연속공정인 초음파처리(ultrasonic treatment)를 통하여 재가황시 물성의 향상을 가져올 수 있다는 것을 실험의 결과로서 알 수 있었다. 이러한 방법은 효율성이 높아 냉각분쇄등의 방법보다는 경제적인 방법으로 사료되며 향후 TPE 등과 같은 재료에 응용하여 그 적용범위를 확대할 예정이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21C 프론티어연구개발사업 중 산업폐기물재활용기술개발 사업의 일환으로 수행된 결과물입니다. 연구비를 지원해주신 관계자 여러분께 깊이 감사드립니다.

참고문헌

1. S.R. Fix, *Elastomerics* 112(6), p. 38 (1980).
2. B.Siutu, *Scrap Tire News* 12(Dec), p. 14 (1997).
3. A. A. Phadke, A. K. Bhattacharya, S. K. Chakraborty and S. K. De, *Rubber Chem. ECHNOL.* 56, p. 726 (1983).
4. A. I. Isayev, J. Chen, and A. Tukachinsky, *RUBBER CHEM. TECHNOL.* 68, p.267 (1995).
5. A. Tukachinsky, D. Schworm and A. I. Isayev *RUBBER CHEM. TECHNOL.* 69, p. 92 (1996).
6. Makov VM, Drozdovski VF. *Reprocessing of tire and rubber waste.* New York: Ellis Horwood, (1991).
7. Nonvotny DS, Marsh RL, Masters FC, Tally DN. US Patent 4, 104, p. 205 (1978).
8. Fix SR. *Elastomerics*; 112(6), p. 38 (1980).
9. Jacob J, Chia LHL, Boey FYC. Review-thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials. *J. Mat. Sci.*; 30(21): p. 5321 (1995).
10. Tyler KA, Ceerny GL. US Patent 4, p. 459-450 (1984).
11. Polofsky AH. US Patent 3, 725, p. 314 (1973).
12. Okuda M, Hatano Y, JP 62, 121, p. 741 (1987).
13. Isayev AI. US Patent, 5, 258, p. 413 (1993).
14. Isayev AI, Chen J. US Patent, 5, 284, p. 625 (1994).

金 振 國



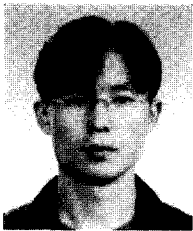
- 1978년 연세대학교 화학공학과 공학사
- 1979-1981년 SK(주) 근무
- 1981년 연세대학교 화학공학과 공학 석사
- 1989년 Univ. of Akron 고분자공학과 공학박사
- 1989~현재 경상대학교 고분자공학과 교수
- 2001~현재 한국자원리사이클링학회 이사

黃 聖 赫



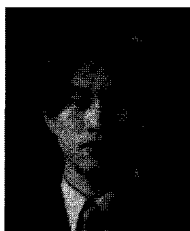
- 1994년 영남대학교 공업화학공학과 공학사
- 1995-1998년 한국계이츠(주) 근무
- 1999년 영남대학교 공업화학공학과 공학 석사
- 2003년 경상대학교 고분자공학과 박사 과정수료

李 成 孝



- 2000년 경상대학교 고분자공학과 공학사
- 2002년 경상대학교 고분자공학과 공학 석사
- 2003년 경상대학교 고분자공학과 박사 과정

鄭 再 欽



- 2002년 경상대학교 고분자공학과 공학사
- 2003년 경상대학교 고분자공학과 석사 과정