

페타이어 고무분말 재활용을 위한 화학적 탈황과 기계적 물성 평가

안주영 · 박종문 · 방대석* · 김봉석** · *오명훈

금오공과대학교 신소재공학부, *금오공과대학교 에너지융합소재공학부, ***(주)씽크루트

Chemical Devulcanization for the Recycling of Rubber Powder of Waste Tires and Mechanical Properties

Ju-Young An, Jong-Moon Park, Daesuk Bang*, Bong-seok Kim** and *Myung-Hoon Oh

*School of Materials Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
61 Daehak-ro, Gumi, Gyeongbuk 730-701, Korea*

**School of Energy and Integrated Materials Engineering, Kumoh National Institute of Technology, 61 Daehak-ro,
Gumi, Gyeongbuk 730-701, Korea*

***Thinker route Co. Ltd., Cheomdan 1-ro, Gumi, Gyeongbuk 730-853, Korea*

요 약

세계적으로 페타이어를 포함한 가황고무제품의 재활용 문제가 심각하게 대두되고 있다. 특히 자동차 수요량이 증대됨에 따라 발생하는 페타이어는 매립이나 소각 시 가교결합된 황 성분에 의해 2차 환경오염을 일으킨다. 또한 재생고무로 이용 시 가교결합된 황에 의해 원료 고무와의 결합을 방해하여 적절한 물성을 가지지 못한다. 따라서 페타이어 고무분말 재활용을 위해서 탈황 처리와 관련된 기술개발이 활발하게 이루어져 왔다. 탈황 처리 공정을 거쳐 재생된 페타이어는 원료 고무와 혼합된 후 가황공정을 통하여 용도에 맞는 제품으로 제조할 수 있다. 본 연구에서는 화학적 탈황법을 이용해 페타이어를 탈황하여 탈황 정도를 분석하였다. 2-butanol 용액을 이용하여 온도, 탈황처리시간 등의 변수에 따른 탈황 효과를 살펴보았다. 고무시료를 유기용매에 팽윤한 후 100, 150, 200°C에서 1~5hr 동안 탈황처리 하였다. 그 후 팽윤팽윤법을 이용해서 수평균분자량과 가교밀도를 계산하여 정량적으로 탈황도를 분석하였다. 또한 Hot press를 이용하여 인장시편을 제조한 후 기계적 물성도 평가하였다.

주제어 : 페타이어 고무분말, 재활용, 화학적 탈황, 2-부탄올 용액

Abstract

Recycling of vulcanized rubber products is a serious problem in the world. A quantity of generated waste tires becomes much more and more because of increasing demands on automobiles, resulted in the cause of serious secondary pollution by sulfur component that is crosslinked to incineration or landfill. In addition, crosslinked sulfur is used to interfere with the binding of the raw material rubber. In this study, we analyzed the degree of devulcanization by the chemical devulcanization. Devulcanization ratio of the samples were systematically analysed by variables such as time and temperature. In addition, the effect of swelling method as a pre-treatment process was also measured. A rubber specimen was deepened in a organic 2-butanol solutions during various times of 1 ~ 5 hrs at 100, 150, 200°C respectively, then to calculate the crosslink density and the number average molecular weight by using a parallel expansion process, which showed devulcanization degree of analyzed samples quantitatively. Also, the mechanical properties were measured with the samples prepared by using a hot press.

Key words : Waste tire rubber powders, Recycling, Chemical devulcanization, 2-butanol solution

· Received : April 17, 2015 · Revised : May 18, 2015 · Accepted : June 12, 2015

*Corresponding Author : Myung-Hoon Oh (E-mail : ohmyung@kumoh.ac.kr)

Materials Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, 61 Daehak-ro, Gumi, Gyeongbuk 730-701, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

현재 국내 페타이어의 발생량은 자동차 산업의 발전과 더불어서 해마다 증가하고 있으며, 그에 따른 페타이어의 처리에 관한 중요성이 날로 증대되고 있다.^{1,2)} 페타이어를 매립 방식으로 처리 할 경우, 고무의 가교 결합에 의해 분해가 어려워져 2차 토양오염 문제를 발생시키게 된다. 소각 방식으로 처리 할 경우에는 가교 결합에 사용된 황으로 인해서 유독한 황산화물을 배출하게 됨으로서 대기오염 문제를 발생시킨다. 또한 폐자원 낭비라는 경제적인 문제도 유발하게 된다.³⁾ 이를 방지하는 방안 중 하나로서 페타이어를 분쇄하여 얻은 재활용 페타이어 고무분말을 재료 제조에 직접 활용하는 방법이 제안되고 있다.^{4,7)} 페타이어 고무분말을 새 고무를 제조하는데 섞어서 사용한다면 재활용 재료로서 좋은 역할을 할 수 있다. 하지만 페타이어를 재활용 재료로 사용하기 위해서는 사용 전에 원료 고무와의 결합성을 감소시키는 황에 의한 가교결합을 제거해야 하는데, 이러한 과정을 탈황(Devulcanization)이라 하며 주 사슬 사이를 이어주고 있는 황 결합을 제거하거나 끊어주는 것을 의미한다. 폐 고무의 재활용을 위해서는 이 탈황 과정이 필수적이다.⁸⁾ 이러한 탈황 방법으로는 기계적, 물리적, 화학적, 열적 방법 등이 다양하게 제안되고 있는데, 가황된 고무의 재생을 위해 만들어진 대부분의 화학적 처리 방법은 고온, 고압의 가혹한 공정 조건과 심한 악취를 동반한 발암물질로 분류되어 있는 mercaptan 류의 약품을 이용한 처리 공정이 주를 이루고 있다. 이러한 탈황법은 가교 결합 뿐만 아니라 고무의 주 사슬을 구성하는 C-C 분자결합까지도 절단시킴으로써 탈황 재생 처리된 고무는 기계적 물성이 크게 저하되어 재생 고무로서의 용도에 많은 제약을 갖게 된다. 따라서 이와 같은 문제점을 해결 할 목적으로 새로운 화학적 탈황 방법들이 제안되고 있고, 이 방법들은 주 사슬은 거의 손상시키지 않고 가교 결합만 절단, 제거시킴으로써 재생 고무로서의 가능성과 활용성을 높일 수 있다. 본 실험에서는 화학적 탈황 방법 중 지방족 알코올 유기 용매를 이용한 페타이어 고무분말 탈황 실험을 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 재료

페타이어 고무분말(Waste Ground Rubber Tire Powder, WGRT)은 페타이어 재생 전문기업인 (주)다성에

서 분쇄한 40mesh(381 μ m) 고무분말을 사용하였다. 제공된 페타이어 분말은 상온에서 기계식 분쇄방법을 이용하여 분쇄날의 간격을 조절하여 고무분말의 입자크기를 제어한다. 시클로헥산(Cyclohexane)은 탈황 전 팽윤을 위해 사용되었으며, 2-butanol은 고무분말을 화학적으로 탈황시키기 위한 용액으로 사용되었다.

2.2. 실험 방법

페타이어 고무분말을 40 mesh망으로 체분한 후 탈황 전 처리 과정으로 시클로헥산 용액에 24 hr 팽윤하였다. 팽윤시킨 고무분말 표면의 용액을 흡습지로 제거한 후 2-butanol 용액 하에서 열을 가해 탈황 반응을 진행시켰다. 이때 반응 시간과 온도에 따른 탈황도를 보기 위해 반응 시간은 각각 1, 2, 3 및 5 hr로 탈황을 진행하였다. 이 때 온도 조건은 100, 150, 200°C로 진행하였다. 탈황 반응 후 용액을 흡습지로 제거하고 평형 팽윤 실험을 통해 수평균 분자량과 가교밀도를 계산하여 탈황도를 계산하였다. 평형 팽윤 실험은 시클로헥산 용액을 이용해 진행하였다. 탈황된 고무분말을 시클로헥산에 24 hr 동안 팽윤 후 표면의 용액을 제거하고 무게를 측정하고 24 hr 동안 건조시킨 후 무게를 측정하여 그 무게차이를 Flory-Rehner 관계식^{9,10)}에 대입하여 수평균 분자량과 가교밀도를 구하였다. 또한 이 가교밀도를 통해 탈황도를 계산하였고, FT-IR측정을 이용하여 탈황조건에 따른 투과율을 측정하였다. 그리고 Hot press를 이용하여 인장시험 시편을 제조하였다. 또한 탈황 전 처리 과정(팽윤) 유무에 따른 탈황도의 변화를 알아보기 위해서 팽윤과정을 거치지 않고 같은 방법으로 탈황 실험을 진행하였다. 아래에는 Flory-Rehner 식을 나타내었다.

$$Mc = \frac{-V_1 \rho_1 \phi_1^{1/3} - \frac{\phi_r}{2}}{\ln(1 - \phi_r) + \phi_r + \mu \phi_r^2}$$

Ve : 가교밀도

Mc : 화학적 가교들간의 사슬의 몰당 무게

V₁ : 용제의 몰당 부피

ρ_r : 고무의 밀도

ϕ_r : 고무의 부피분율

μ : 고분자와 용제사이의 Flory-Rehner의 상호 변수

본 연구에서 고정된 값은 다음과 같다. V₁은 105.91 cm³/mol, ρ_r 은 0.87 g/cm³

2.3. 기계적 물성 시험

Universal Test Machine(UTM, Instron Co. Ltd)을 사용하여 다음의 조건으로 인장강도, 연신율 값을 측정하였다. Load cell : 50kN, Crosshead speed : 50 mm/min, Specimen : KS규격 아령 3호(T:3 mm L : 100 mm W : 25 mm, Gauge length : 20mm)

3. 결과 및 고찰

3.1. 탈황 처리 시간과 온도에 따른 탈황도와 기계적 물성

2-butanol 용액을 이용한 페타이어 고무분말의 화학적 탈황을 시간과 온도, 탈황 전 처리 유무에 따라 살펴보았다. 먼저 전 처리 과정을 거친 페타이어 고무분말의 탈황처리 시간과 온도에 따른 탈황도는 Fig. 1에서 볼 수 있다. 1 hr에서 온도에 따른 탈황도를 비교해보면, 대략 12, 26, 47%로 적용된 온도가 증가할수록 높아지는 경향을 나타내었으며, 200°C에서는 단시간에 빠르게 증가하여 가장 높은 탈황도가 나타나는 것을 볼 수 있다. 하지만 200°C의 경우, 그 후로 5 hr까지 탈황시간이 늘어나도 거의 탈황도의 증가가 없는 것을 알 수 있다. 100, 150°C 탈황의 경우에는 시간이 지날수록 증가하는 경향을 보이며 150°C에서 5 hr동안 반응시킨 고무분말의 탈황도는 약55%로 200°C에서 5 hr동안 반응시킨 탈황도 56%와 거의 차이가 없다. 100°C에서 5 hr동안 반응시킨 고무분말의 탈황도 역시 50%로 오랜 시간 탈황 처리 시, 3가지 온도 조건 모두 특정 탈황도에 수렴하는 경향을 보인다. Fig. 2과 3

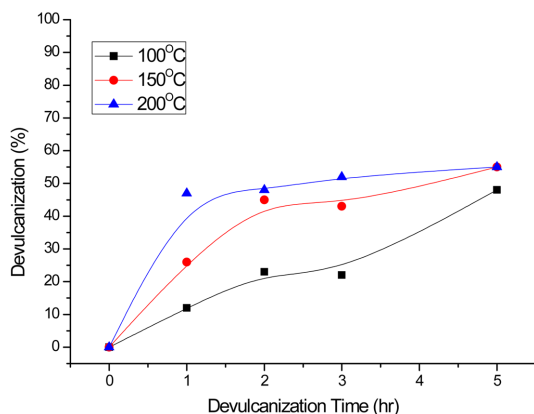


Fig. 1. Change of devulcanization ratio according to the time and temperature of the swelling powder.

는 각각의 온도 조건에서 시간의 변화에 따라 탈황된 고무분말을 재가황하여 제조된 시편을 인장 시험한 결과이다. 탈황 처리 시간이 길어질수록 제조된 시편의 인장 강도와 연신율은 증가하는 경향을 보인다. 즉, 탈황도가 증가함에 따라 기계적 물성 또한 증가하는 경향성을 보이고 있다. 하지만 5 hr, 150°C와 5 hr, 200°C의 기계적 물성은 다른 경향성을 보인다. 탈황도가 55%인 5 hr, 150°C 시편의 기계적 물성은 3.6 Mpa, 193.9%이고, 5 hr, 200°C 조건 시편은 탈황도는 56%로 차이가 크게 차이가 없지만, 기계적 물성은 2.0Mpa, 182.1% 로 5 hr, 150°C 시편의 기계적 물성이 더 좋다. 최대 인장강도 값과 연신율은 가장 높은 탈황도를 나타낸 5 hr, 200°C 조건이 아닌 5 hr, 150°C에서 얻어졌는데, 이는

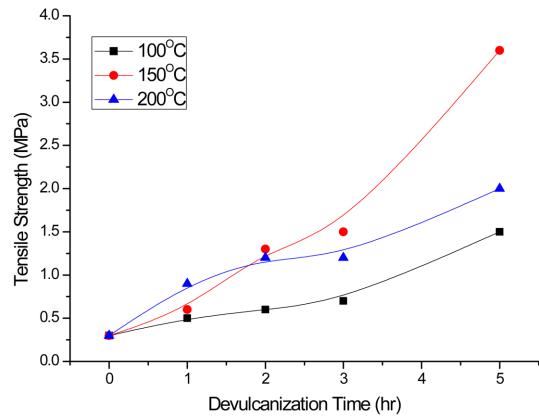


Fig. 2. Variation of tensile strength according to devulcanization time and temperature of the swelling specimen.

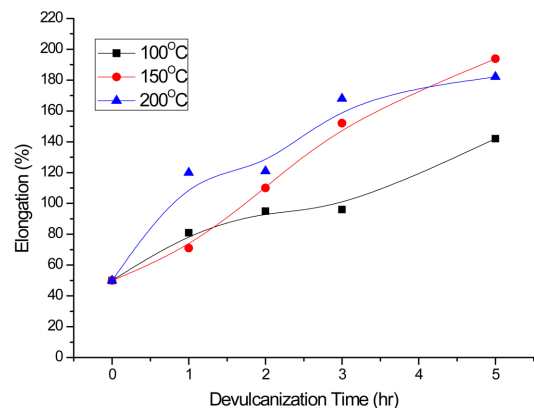


Fig. 3. Variation of elongation according to devulcanization time and temperature of the swelling specimen.

C-C 결합 에너지가 58.6 kcal/mol 로 C-S 결합 에너지 54.5 kcal/mol, S-S 결합에너지 48.0 kcal/mol와 큰 차이가 나지 않으며, 오히려 200°C의 높은 온도에서는 C-S, S-S 결합 뿐만 아니라 C-C, 즉 고분자 주 사슬의 파괴가 일어나 시편 제조 시 기계적 물성에 영향을 준 것으로 사료된다. 즉, 가교 결합 뿐만 아니라 주 사슬의 결합이 끊어져 오히려 기계적 물성이 낮게 측정된 것으로 판단된다.

Fig. 4는 탈황 전 처리 과정을 거치지 않은 페타이어 고무분말의 시간과 온도에 따른 탈황도 그래프이다. 전 처리 과정을 거친 페타이어 고무분말의 탈황 경향성과 유사하게 높은 온도에서 탈황시킬 때 단시간에 탈황도가 급격히 증가하며, 오랜 시간 탈황 처리하는 경우에는 특정 탈황도에 수렴하는 경향성을 보이고 있다. 또한 Fig. 5 및 6의 인장 강도와 연신율 그래프를 보면, 탈황 처리 시간이 증가할수록 인장강도 및 연신율 모두 높아지는 경향성을 보이고 있다. 또한 온도에 따른 탈황 시편의 기계적 물성을 살펴보면, 높은 온도에서 높은 기계적 물성을 보이다가 4 hr ~ 5 hr에서는 200°C보다 150°C에서 더 높은 값을 보인다. 탈황도와 인장강도, 연신율 값을 보면 5 hr, 200°C 조건의 시편은 탈황도 53%, 인장 강도 1.7 Mpa, 연신율 174.1%의 값을 나타냈고, 5 hr, 150°C 시편은 탈황도 52%, 인장 강도 2.1 Mpa, 연신율 181.3%로 두 조건의 탈황도 차이는 거의 없지만 5 hr, 150°C조건의 시편이 높은 기계적 물성을 나타내었다.

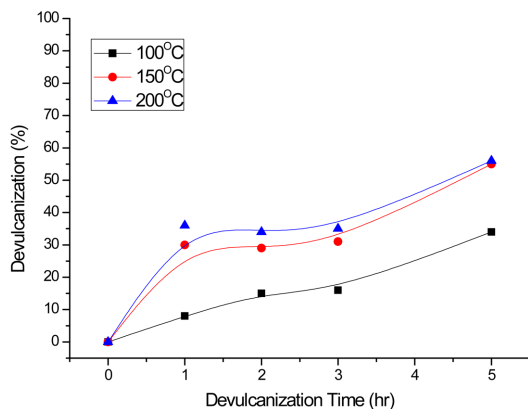


Fig. 4. Change of devulcanization ration according to the time and temperature of the non-swelling powder.

3.2. 탈황 전 처리에 따른 탈황도

Fig. 7에 150°C 온도 조건에서의 탈황 전 처리 유무에 따른 탈황도 차이를 나타내었다. 시간에 따른 탈황도를 비교해 보았을 때, 전 처리 과정을 거치고 탈황한 페타이어 고무분말의 탈황도가 약 26, 45, 47, 55%로 전 처리 과정을 거치지 않은 시편의 탈황도인 30, 31, 34, 52%보다 좀 더 빠르게 증가하는 것을 알 수 있었다. 하지만 5 hr에서 두 조건의 탈황도가 각각 55%, 52%로 크게 차이가 나지 않고, 수렴하는 경향을 보이는 것으로 보아 전 처리 과정은 탈황도 자체에는 큰 영향을 주지 않고 탈황 속도에만 영향을 주는 것으로 보인다. 탈황 전 처리 과정으로 시클로헥산 용액에 페타이어 고무분말을 팽윤시켰는데, 이 과정에서 고무 분

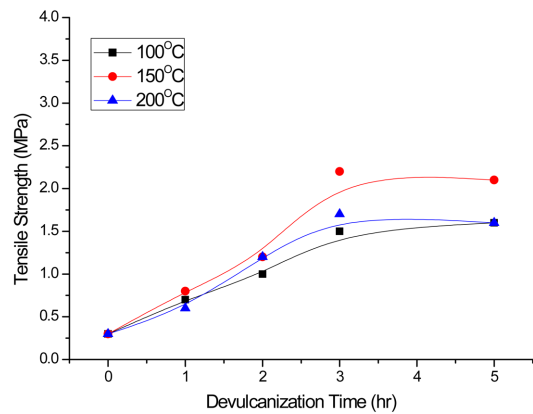


Fig. 5. Variation of tensile strength according to devulcanization time and temperature of the non-swelling specimen.

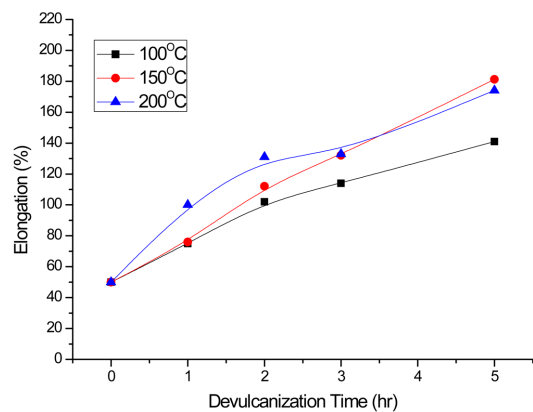


Fig. 6. Variation of elongation according to devulcanization time and temperature of the non-swelling specimen.

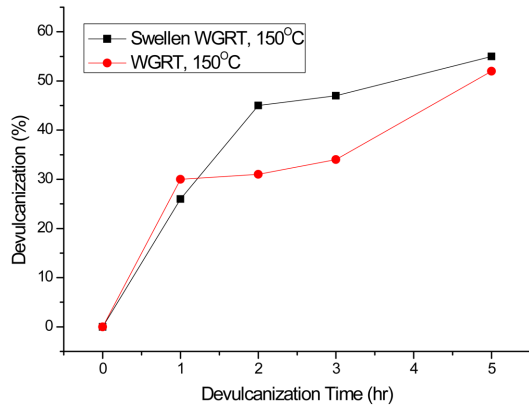


Fig. 7. Summary of Devulcanization ratio of both swelling and non-swelling powders according to devulcanization time at 150°C.

자 사슬 사이에 유기 용매가 침투됨으로 2차 결합을 약하게 만들어 주어서 상대적으로 가교 결합이 쉽게 끊어지게 함으로서 탈황 속도가 증가한 것으로 사료된다. 이러한 전 처리 과정은 단순히 결합이 쉽게 끊어지도록 한 것으로서 탈황도에는 큰 영향을 주지 않고 단순히 탈황 속도에만 영향을 준 것으로 판단된다.

탈황의 온도 및 시간에 따른 FT-IR 측정결과를 Fig. 8(a)~(C)에 나타내었다. FT-IR은 소재에 X-ray를 조사할 때 그 진동 모드의 진동수에 응답한 특정한 파장영역의 빛만이 흡수되어 물질을 구성하고 있는 분자 구조의 진동을 나타낸다. S-S 결합은 1540 cm^{-1} 에서 측정되며¹¹⁾ 사슬이 끊어짐에 따라 투과율이 100%에 근접하게 된다. Fig. 8(a)에서 1540 cm^{-1} 의 영역에서는 시간이 증가함에 따라 최소 92.94%에서 최대 94.48%로 투과율이 증가하였다. 또한, Fig. 8(b)와 8(c)에서 볼 수 있듯이 150°C 온도 조건에서는 최소 93.42%에서 최대 95.93%를 나타내었고, 200°C 온도 조건에서는 최소 98.16%에서 최대 98.80%로 투과율이 증가하는 현상이 나타났다. 이러한 결과는 수평균분자량을 이용한 탈황도 측정결과와 같이 탈황의 시간이 증가함에 따라 S-S 결합이 끊어지는 것과 일치한다. 그리고 탈황온도가 증가할수록 단시간에 S-S 결합이 파괴된 결과를 통해 빠른 탈황효과를 얻을 수 있음을 확인 할 수 있었다. 하지만, 온도가 증가함에 따라 전체적인 투과율이 높아지는 현상을 나타냈고 이것은 C-C 결합 및 주사슬의 파괴로 인하여 물성저하의 요인으로 작용할 수도 있음을 확인 할 수 있었다. C=C 결합을 나타내는 $1640\sim$

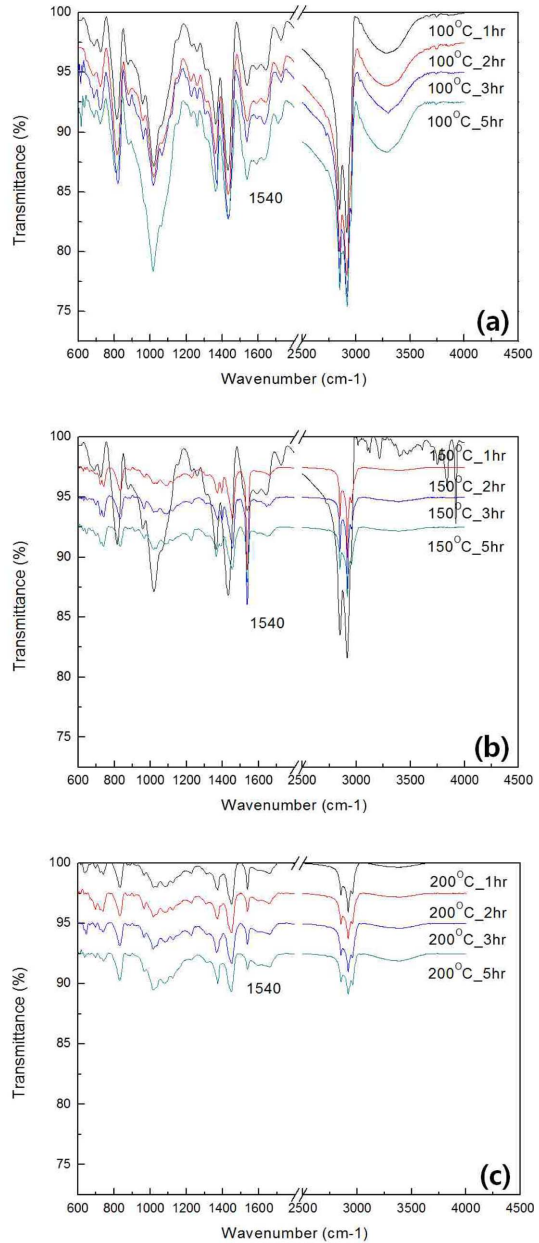


Fig. 8. Summary of FT-IR spectra obtained with non-swelling specimens devulcanized by various time at (a) 100°C, (b) 150°C and (c) 200°C, respectively.

1820 cm^{-1} 영역이 온도가 증가함에 따라 급격히 감소하는 것을 볼 수 있으며, 200°C에서는 급격이 증가하는 것을 확인 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 페타이어 고무분말의 재활용을 위한 화학적 탈황법 중 2-butanol 용액을 이용하여 1~5hr의 시간 조건과 100, 150, 200°C의 온도조건, 탈황 전 처리 과정의 유무에 대한 탈황도 변화 및 인장 강도와 연신율의 변화를 측정하였다. 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 탈황 처리 시간과 온도에 따른 탈황도의 변화는 높은 온도에서 단시간에 탈황도가 증가하는 것을 볼 수 있었으나, 처리 시간이 길어지면 특정 탈황도에 수렴하는 경향성을 보였다. 이에 따른 기계적 물성도 탈황 처리 시간이 길어질수록 증가하는 경향을 보였다.

2) 평윤과정 없이 탈황을 할 경우 150°C에서 적절한 탈황이 이루어지며, 그 이상의 온도에서는 주사슬의 파괴로 인하여 물성저하의 요인이 된다.

3) 평윤을 통한 전 처리 과정은 단순히 결합이 쉽게 끊어지도록 한 것으로서 탈황도에는 큰 영향을 주지 않고 단순히 탈황 속도에만 영향을 주어 페타이어 고무분말의 탈황시간을 단축시키는 공정에 효과적일 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임(2012H1B8A2026258).

References

- Williams, P. T., Besler, S., and Taylor, D. T., 1990 : The pyrolysis of scrap automotive tires: The influence of temperature and heating rate on product composition, J. Fuel, 69, pp. 1474-1482.
- Williams, P. T., Besler, S., Taylor, D. T., and Bottrill, R., 1995 : Pyrolysis of automotive tyre waste, J. Instit. Energy, 68, pp. 11-14.
- Scheirs, J., 1998 : Polymer Recycling: Science, Technology and Application, chapter12 Rubber Tyre Recycling, Wiley
- Kim, J. K., Hwang, S. H., Jung, J. H., and Pack, S. Y., 2003 : A Study on Recycling Technology of Waste Tire Powder, Elastomer, 38(2), pp. 128-138.
- Rader, C. P., 2001 : Thermoplastic elastomers in Elastomer Technology Compounding and Testing for Performance, J. Dick, 10, pp. 264-283, Hanser.
- Chung, K. H., and Hong, T. G., 1998 : Study on Elastic and Permeable Pavement using Scrap Tire, Elastomer, 33(4), pp. 290-296.
- Chung, K. H., and Hong, Y. G., 2013 : Friction and Wear of Friction Material from Scrap Tire/potassium hexatitanate whisker composites, J. Industrial and Engineering Chemistry, 19(4), pp. 1234-1240.
- Kim, J. K., Hwang, S. H., and Jung, J. H., 2004 : A Study on Utilization of Waste Tire by Fine Powder Processing and Modification of Molecule Structure, pp78-108, Doctor degree, Gyeongsang National University, Korea.
- Denise Hirayama, D., and Saron, Clodoaldo., 2012 : Chemical Modifications in Styrene-Butadiene Rubber after Microwave Devulcanization, Ind. Eng. Chem. Res. 51, pp. 3975-3980.
- Ravindra, R., Kameswara, R. K., and Khan, A. A., 1998 : Solubility parameter of chitin and chitosan, Carbohydrate Polymers, 36, pp. 121-127.
- Li, Y., Zhao, S., and Wang, Y., 2011 : Microbial desulfurization of ground tire rubber by Thiobacillus ferrooxidans, Polymer Degradation and Stability, 96, pp. 1662-1668.



안 주 영

- 금오공과대학교 신소재시스템공학부 학사
- 현재 금오공과대학교 신소재공학과 석사과정



박 종 문

- 금오공과대학교 신소재시스템공학부 학사
- 금오공과대학교 신소재공학과 석사
- 현재 금오공과대학교 신소재공학과 박사과정



방 대 석

- 연세대학교 화학공학과 학사
- University of Detroit 화학공학과 석사
- The University of Akron 고분자 공학과 박사
- 현재 금오공과대학교 에너지융합소재 공학부 교수



김 봉 석

- University of Louisville Mechanical Engineering 학사
- University of Louisville Mechanical Engineering 석사
- 현재 (주)쌍크루트 대표



오 명 훈

- 고려대학교 금속공학 학사
- 고려대학교 금속공학 석사
- Kyoto University 재료공학 박사
- 현재 금오공과대학교 신소재시스템 공학부 교수

學會誌 投稿 安內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解説	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解説, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調査의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解説하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外의 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隨霜 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 揭載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.