

재생 FKM Rubber/신재 FKM Rubber 블렌드의 특성 및 응용

박 현 호[†] · 이 창 섭^{*}

경남 양산시 교동 147-1 화승R&A 생산팀
대구시 달서구 신당동 1000 계명대학교 자연대 화학과
(2005년 1월 20일 접수, 2005년 2월 24일 수정 및 채택)

The Characteristics and Application of Virgin FKM Rubber/Recycled FKM Rubber Blend

Hyun-Ho Park[†], Chang-Seop Lee^{*}

Hwaseung R & A, Ltd., 147-1 Gyo-Dong Yangsan-Gun, Kyungnam, 626-210 Korea
Department of Chemistry, Keimyung University, 1000 Shindang-Dong
Dalseo-Gu, Daegu, 704-701 Korea

(Received January 20, 2005, Revised & Accepted February 24, 2005)

요약 : 고가이면서 고기능성 특수고무의 한 종류인 불소고무(Fluororubber) 신재와 폐 불소고무를 고온 전단분쇄기술로 분말화한 재료(recycled FKM)를 다양한 혼합비로 블렌드물을 제조하고 재생재료의 함량에 따른 블렌드물의 가황 특성, 물리적 성질의 변화를 조사하였으며, 이 블렌드물의 열 및 연료에 대한 물성변화율을 측정하였다. 불소고무(FKM) 신재에 고온 전단분쇄 기술로 제조한 재생 불소재료를 0~50 phr까지 블렌드하여 각종 물성을 측정된 결과, 재생불소고무의 배합조성이 30 phr인 블렌드물이 저가이면서도 분산성, 내열성 및 내연료유성의 물성변화율이 가장 작은 배합구성으로 나타났다.

ABSTRACT : Virgin fluororubber(FKM) that is one of the highly-functionalized and expensive special rubber, and recycled FKM that is crushed by high temperature shear-crushing technique from recycled FKM were blended with the various mixing ratio to rubber blends. The cure characteristics and physical properties of these blended rubber compounds were investigated with various contents of recycled FKM and physical properties for heat and fuels were also measured. Recycled FKM which is prepared by high temperature shear-crushing technique were blended to virgin FKM with the range of 0~50 phr. The physical properties indicated that the rubber blend of recycled FKM with 30 phr turned out to be the best compound showing good dispersibility, heat resistance and fuel resistance and inexpensive in price.

Keywords : fluororubber, high temperature shear-crushing technique, heat resistance, fuel resistance.

[†]대표저자(e-mail : hhpark@hsrna.com)

I. 서 론

열경화성 고분자재료인 고무재료를 가공하는 기술이 발달함에 따라 여러 가지 종류의 고무 관련 신소재가 개발, 생산되어 탄성재료의 선택이 다양하며 편리해지고 있으나, 반면에 열가소성 플라스틱 재료와 달리 비가역적인 가교 공정을 통하여 탄성 재료가 되는 고무 재료는 재활용이 거의 불가능한 열경화성 재료의 특성상 고무제품의 생산 단계에서 버(burr) 형태의 스크랩 폐기물과 제품을 사용한 후 폐기 처분되는 폐 고무가 대량으로 발생되고 있는 실정이다.

또한 자동차 산업의 급진적인 발전으로 인하여 페타이어의 발생량이 증가하고 있으며, 아울러 최근 고분자 산업 폐기물의 증가와 환경규제로 인하여 폐기물 처리에 대한 기술은 고분자 산업분야의 국가 과학기술 수준의 척도로 인식되고 있으며, 또한 소각이나 매립 등의 폐 고무 처리기술은 환경적인 문제와 직결되고 있다. 따라서 폐 고무재료를 재활용하는 기술의 개발은 재료 활용 측면에서나 환경 문제의 해결에 있어서 필수적인 기술이라 할 수 있다.

폐 고무의 재활용 기술은 크게 열 이용, 원형 이용, 분말가공 이용으로 분류할 수 있으며,¹⁴ 현재 대량 발생하는 대부분의 고무 폐기물은 소각을 통해 열에너지를 회수(Energy Recycling)하는 방식으로 처리되고 있다.⁵ 그 외에 재활용을 목적으로 진행되는 다양한 연구 중 가장 경제적 가치가 있는 방법은 고무의 미세 분말화를 통해 내충격성 충전제로 직접 활용하는 방법과, 분말화를 통해 증가된 고무 미세분말의 표면적에 열 또는 마이크로 파를 조사하여 고무분말의 표면을 활성화하여 가교 결합을 분해시키는 연구가 진행되고 있으나, 지금까지 균일하며 재현성 있는 탈가교효과가 나타나고 있지 않은 실정이다.^{6,8}

최근에는 재생고무를 건축소재 등 다양한 용도로 개발하여 제품에 적용하고 있으나, 지금까지 선진국에 비해 국내의 폐 고무 재활용 기술은 재생품의 저하된 성능으로는 그 용도가 제한되어 있으며, 현재로서는 경제성을 충분히 확보하지 못한 실

정이다.⁹

고무산업을 비롯한 고분자산업은 2차 세계 대전을 통해 급격한 발전이 이루어졌으며, 각종 1회 용품을 제조하는데 사용되는 재료가 고무를 비롯한 고분자 재료로 대체되었으므로 고분자 재료 사용량의 급격한 증가로 많은 산업 폐기물이 발생하였다. 동시에 지구 환경보존에 대한 중요성이 인식되면서 고분자 재료의 남용으로 인한 산업폐기물의 발생이 오늘날 환경오염의 주범 중의 하나로 인식되었다.

21세기에는 환경기술이 향후 고도산업사회로 성장하는데 필요한 중요한 기술 중의 하나라고 예측되므로, 고무재료를 사용하여 제품을 생산하는 제조회사는 내수뿐만 아니라 수출을 위한 품목에서도 필수적으로 환경문제를 고려해야만 생산 활동이 가능하게 될 전망이다. 또한 세계 각국에서는 폐자동차의 재활용화(Total recycling system)를 목표로 연구가 진행되고 있으며, 그 중 고무재료는 미세 분말화, 표면처리기술, 혼련기술 등이 주요 연구 대상이 되고 있다.

본 연구에 이용된 기술인 고온 전단 분쇄기술은 기존의 러시아 원천기술(EDG: Elastic Deformation Grinding)로서 pilot 설비 단계의 LDPE 미세분말화형 Rotor Disperser를 국내 기술적 요구에 부응하는 대량 고무분말 제조에 적합한 고온전단 분쇄기로 개조한 것이다. 발명자는 러시아 과학 아카데미에 Dr. Vadim Nikolski 교수로 알려졌다. 이 기술은 열경화성 고무 폐기물을 고온, 고압 환경 하에서 특수 전단력으로 피분쇄물 내의 내부에너지 축적을 극대화시켜 임계점 도달과 함께 폭발적인 에너지 분산을 통해 미세화하는 방식으로서, 고무재료의 미세분쇄 및 표면활성에 의한 효율적인 탈가교가 동시에 구현되어 신재고무(virgin rubber)와 거의 동등한 수준의 물성을 가진 분말 상태의 재생재료로 원료고무로서 재사용이 가능하므로 수입대체 효과 또한 기대할 수 있는 환경친화적인 분쇄 기술이다.

본 연구에서는 고가이면서 고기능성 특수고무의 한 종류인 불소고무(Fluoro rubber) 신재와 불소고무 폐기물을 고온 전단 분쇄 기술로 재생한 재료(recycled FKM)를 다양한 혼합비로 배합하여 블렌

드물을 제조하여 재생재료의 함량에 따른 블렌드 물의 가황 특성 및 물리적 성질 등의 재료 특성의 변화를 연구하였다.

II. 실험

1. 재 료

본 연구에서 사용된 원재료 고무는 신재 불소고무(G755, DAKIN, Japan)와 재생 분말 불소고무(R-200, 폴리윈, 한국)를 사용하였다. 보강제로는 Semi Reinforcement Furnace(SRF)등급의 카본블랙(코리아 카본블랙, 한국)을 사용하였다. 그밖에 첨가제로는 활성제인 수산화칼슘(Rhein chemical, Germany), 수산제인 산화마그네슘(Merk, Germany), 가공조제인 Canaba Wax(대홍상사, 한국)를 사용하였다.

2. 배합 방법 및 시편 제조

본 연구에서 사용한 모든 시편은 ASTM D3192에 의해 1차 혼련으로 배합하였으며, 1차 혼련에서는 용량 1.6 L 밀폐식 혼합기(봉신)을 이용하여 44 rpm의 속도로 초기 온도 40 °C, 최종온도 90~110 °C를 유지하였다. 투입 순서는 신재고무 및 고온전단분쇄기(Rotor Dispenser)를 이용하여 제조한 재생 분말고무, 카본블랙 그리고 약품 순으로 투입하여 5분 동안 배합하였다. 배합물은 혼련 후 고무 탄성 구조의 열적 안정성을 고려하여 상온에서 12시간 이상 충분히 방치하였으며, 각종 물성 측정을 위한 시편들은 160 °C에서 적정시간 가교를 하였으며, 압력 평판식 전열기를 사용하여 12MPa 압력으로

Table 1. The Recipe for Virgin FKM / Recycled FKM Rubber Blending

재료명	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6
신재FKM	100	90	80	70	60	50
재생FKM	0	10	20	30	40	50
SRF	40	40	40	40	40	40
MgO	3	3	3	3	3	3
Ca(OH) ₂	6	6	6	6	6	6
C/wax	2	2	2	2	2	2
Total	151	151	151	151	151	151

관상으로 제조한 후 시편절단기를 사용하여 아령형 3호 형태로 시편을 제조하였다. 재생 분말고무는 고온전단분쇄기를 이용하여 제조하였으며, 본 실험에서 적용한 고무재료 및 각종 첨가제의 배합 비율을 Table 1에 나타내었다.

3. 물성측정 및 특성분석

3.1 재생 분말고무

고온전단 분쇄기로 제조한 재생 분말고무와 기존의 액체질소를 이용한 분쇄기술의 재생고무를 전자현미경으로 200배 확대하여 재료의 표면을 비교하였으며, 고온전단 분쇄기를 이용하여 생산한 고무분말은 입자크기분석기(Particle Size Analyzer, PSA)로 고무입자의 크기 및 분포를 측정하였다.

3.2 가황 특성

신재 불소고무와 재생 분말고무 블렌드물의 가황특성을 조사하기 위하여 MDR(P200, 알파테크놀로지, 미국)에서 가황온도를 160 °C로 설정하여 최대 토오크, 최소 토오크, 최적가황시간, 스코치 시간을 측정하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 또한 이 블렌드물의 점도는 무니점도계(Model SMV-201, Shimadzu)로 측정하였다.

Table 2. Cure Characteristics of Rubber Blends of Virgin FKM and Recycled FKM Rubber

항목	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	
MDR 160°C *30분	Tmax	25.01	25.93	22.24	26.14	25.26	22.23
	Tmin	2.81	3.45	4.24	5.44	6.97	8.88
	Tc90	9.4	11.06	14.19	17.86	21.77	23.24
	ts2	2.84	2.54	3.13	3.10	3.83	4.61
MS100°C ₁₊₄	50.2	55.7	62.5	72.8	83.2	92.0	
ML121°C Vm/T ₅	61.1/ 30	70.5/ 14.91	85.8/ 17.47	102/ 14.27	122/ 14.28	144/ 11.62	

(Note) Tmax: 최대torque, Tmin: 최저torque,
Tc90: 적정가황시간, ts2: 스코치 시간
MS100°C: 무니점도,
ML121°C Vm/T₅: 무니점도/스코치 시간

3.3 물리적 특성

인장물성은 ASTM D-412에 따라 시편을 제조하여 인장시험기(Instron 10, Instron, U.S.A.)를 사용하

여 25 °C에서 500 mm/min 속도로 측정하였다. 내열에 대한 영향을 조사하기 위해 인장시험용 아령형 시편을 공기에 노출된 130 °C 오븐에서 70시간 동안 열노화시킨 후 인장특성을 측정하였다. 오일에 대한 저항성은 ASTM NO.3 오일에서 120 °C, 70시간 동안 방치하였으며, 연료에 대한 저항성은 FUEL C 에서 상온, 48시간 동안 방치한 후 인장특성을 측정하여 기본 물성 대비 변화율을 측정하였다. 고무복합체의 내부조직을 관찰하기 위하여 인장시험이 끝난 시편의 파단면을 전자현미경을 사용하여 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 재생 분말고무

고온 전단 분쇄기술은 Figure 1에 나타낸 바와 같이, 고온 및 고압의 전단력을 이용해 분쇄물질 분자의 내부에너지 축적을 극대화시켜 임계점을 넘어섬과 동시에 축적된 에너지의 폭발적인 분산과 함께 미세하게 분쇄되면서 반응성이 큰 활성상태의 미립자로 분말화하는 기술로서, 이 기술로 제조된 재생고무분말은 기존의 분말이 가질 수 없는 화학적으로 활성화된 표면 특성을 가지고 있다. 기존의 냉동분쇄기술로 제조한 분말고무와 고온 전단분쇄를 이용한 분말고무의 표면을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰하여 Figure 2 및 Figure 3에 나타내었다. Figure 2에 나타난 바와 같이 기존의 기술로 분쇄한 고무분말은 유리조각과 같은 뾰족한 형상이지만, 본 연구에서 사용한 고온 압축 및 자기 활성화 기술로 제조한 분말고무는 Figure 3과 같이 미세고무입자가 서로 뭉쳐 있는 듯한 모양을 하고 있으며, 이는 표면 활성화로 인한 물리적 결합 때문인 것으로 사료된다. 또한 고온 전단 분쇄기술로 제조한 분말고무는 입도 분포가 좁으며, Figure 4에 나타난 바와 같이 200 μm 이하의 입도 수율이 60% 이상으로 입도 수율이 15% 수준인 일반 분쇄기에 의한 분쇄한 분말고무에 비해 수율이 탁월하였다.

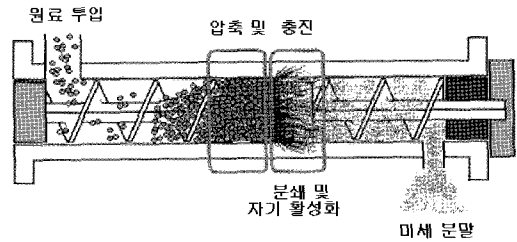


Figure 1. Self-activation mechanism of fine particles at high temperature.

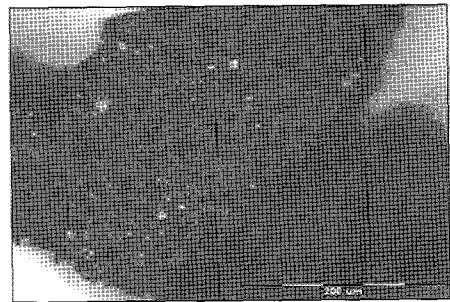


Figure 2. Recycled rubber particles prepared by conventional crushing technique.

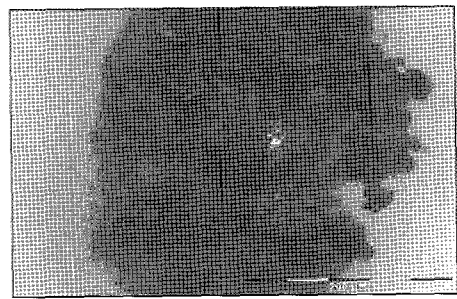


Figure 3. Recycled rubber particles prepared by high temperature shear-crushing technique.

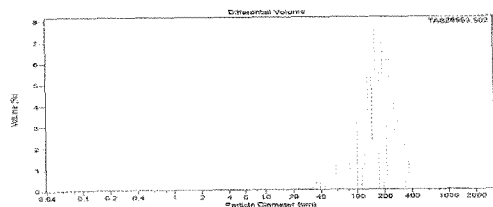


Figure 4. Particle size distribution of the recycled rubber particles prepared by high temperature shear-crushing technique.

2. 블렌드물의 가황 특성

배합고무의 유동성을 조사하기 위하여 MDR로 가황특성을 조사하였다. 일반적으로 탄성체의 가교결합은 둘 또는 그 이상의 사슬이 서로 접합된 결합을 말하는데, 가교 결합된 중합체는 적어도 사슬 당 둘 이상의 가교결합을 포함하며, 다른 사슬과의 이차원적 또는 삼차원적 망상구조를 형성하는 것으로 알려져 있다.¹⁰ 본 실험에서는 재생 분말을 0~50 phr 범위까지 신재 FKM에 첨가하였을 때 배합고무의 가황 특성을 측정하였으며, 이 때 측정된 물성치를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 알 수 있듯이, 재생 분말고무의 블렌드 비율이 증가할수록 가황속도 및 스코치 타임이 늦어지며 점도가 상승하였다. 또한 재생 분말고무가 일정비율 이상이 되면 분산성이 떨어지는 것으로 나타났으며, 이는 미분산된 분말고무가 블렌드물의 가황반응을 방해하기 때문이라고 판단된다.

3. 물리적 특성

3.1 기본 물성

Table 3 에는 재생 분말고무 블렌드 비율에 따른 블렌드 고무의 경도, 인장강도, 신장율, 100% 모듈러스 결과를 나타내었다. 재생 분말고무의 블렌드 비율이 증가할수록 인장강도 및 신장율이 점차적으로 감소하였으며, 경도가 상승하였는데, 이는 재생 분말고무가 첨가되면서 가황시 미분산된 분말고무로 인해 주사슬과 반응이 일어나지 않는다는 것을 의미한다. 그러나 재생 분말고무의 함량 증가에 비하여 인장강도의 저하가 상대적으로 적으며, 재생 분말고무인 원재료가 개별입자 형태가 아닌

Table 3. Basic Properties of Virgin FKM and Recycled FKM Rubber Blends

항 목	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	
기본 물성	Hs	75	76	80	81	83	86
	Tb	113	106	102	96	90	84
	Eb	287	274	265	256	242	214
	M100	43	47	54	51	57	53

(Note) Hs: 경도(pts), Tb: 인장강도(kgf/cm²), Eb: 신장율(%), M100: 모듈러스(kgf/cm²)

뭉친 형태이다. 또한 신재와 블렌드과정중에 재생 분말고무가 날리지 않는 것으로 보아 일부 탈가교 및 표면활성화가 일어났다고 판단된다. 그러므로, 분말고무의 분산성이 좋으면 신재와 동등수준의 블렌드물을 제조할 수 있다고 판단된다.

3.2 내열 특성

재생 분말고무 블렌드 비율별로 첨가한 고무시편의 내열특성을 시험하기 위하여 내열시험 후 물성을 측정하고 기본물성과 비교하여 변화한 비율(%)을 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 알 수 있듯이, 재생 분말고무의 함량이 높을수록 인장강도 변화율은 비슷하며, 신장율 변화율은 낮아지고 있다. 이는 재생 분말고무 함량이 많을수록 열에 강해진다는 것을 의미한다. 사용중인 불소고무의 불소 함량은 66%에서 71%까지 이다. 본 실험에서 활용한 재생 분말고무의 불소함량은 66%인 신재 불소고무와 비교해서 많다고 판단된다. 그러므로 재생 분말고무가 많을수록 열에 의한 저항성이 강한 불소 함량이 많아져 비슷한 인장강도 변화율을 보이며, 또한 낮은 신장율 변화율을 보인다고 판단된다.

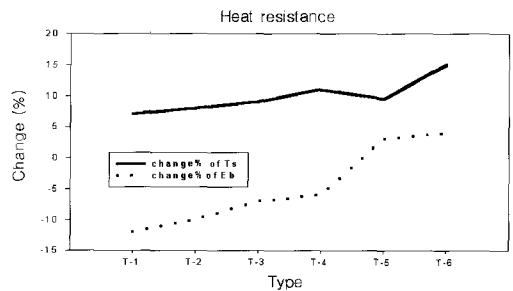


Figure 5. The change of tensile strength and elongation after heating at 130 °C for 70 hr.

3.3 유체 특성

블렌드 고무의 유체 특성은 ASTM NO. 3 오일과 Fuel C 연료유에서 120 °C, 70 hr 및 상온 48 hr. 동안 방치한 후 경도, 인장강도, 신장율 및 부피변화율을 측정하여 기본물성과 비교하여 변화율(%)을 측정하였다. Table 4에서는 내유성 변화율(%)을 나타내었으며, Table 5는 내연료유성 변화율(%)을 나타내었다. Table 4 및 5에서 알 수 있듯이, 두

Table 4. Oil Resistance of Virgin FKM and recycled FKM Rubber Blends

항 목	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	
내유성 NO. 3	ΔHs	-3	-2	-2	-1	-1	-1
	ΔTs	-2.65	-0.94	+0.98	+3.13	+2.22	+5.95
*120℃	ΔEb	-8.01	-1.82	-4.08	-9.38	+1.24	-0.47
*70HR	ΔV	+1.09	+1.08	+1.09	+0.91	+0.97	+1.14

(Note) ΔHs: 경도(pts), ΔTb: 인장강도(%),
ΔEb: 신장율(%), ΔV: 부피변화율(%)

Table 5. Fuel Resistance of Virgin FKM and recycled FKM Rubber Blends

항 목	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	
내연료성 FUEL C	ΔHs	-3	-2	-2	-2	-2	-2
	ΔTs	-11.5	-10.38	-6.86	-9.38	-10.00	-7.04
*상온	ΔEb	+4.18	-7.30	-3.27	-14.84	-5.37	+0.93
*48HR	ΔV	+2.69	+2.44	+2.40	+2.10	+2.85	+4.11

(Note) ΔHs: 경도(pts), ΔTb: 인장강도(%),
ΔEb: 신장율(%), ΔV: 부피변화율(%)

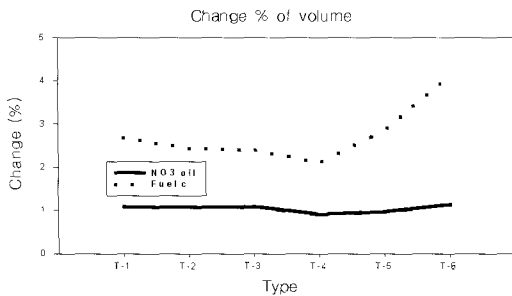


Figure 6. Volume change of FKM rubber blends after tested oil resistance

유체에서의 경도, 인장강도, 및 신장율의 변화율은 재생 분말고무의 블렌드 비율과는 무관하게 불규칙한 변화를 보였다. 그러나 Figure 6을 보면, 연료에 대한 부피변화율 시험결과 T-5부터 연료에 대한 부피변화율 상승폭이 커졌으며, 반면에 오일에 대한 부피변화율 시험결과 비슷한 변화폭을 보인다. 이는 분산성과 불소함량의 영향이라고 생각된다. 재생 불소고무가 신재 불소고무보다 불소함량이 많으므로 내유성 시험결과는 내열성 시험결과

와 같이 열화가 되지 않아 동일한 부피변화율을 보이지만, 과도한 재생 분말고무로 인해 분산성이 떨어져 가교밀도가 낮은 T-5부터는 상온상태 연료에 대한 팽윤이 커지는 것으로 생각된다.

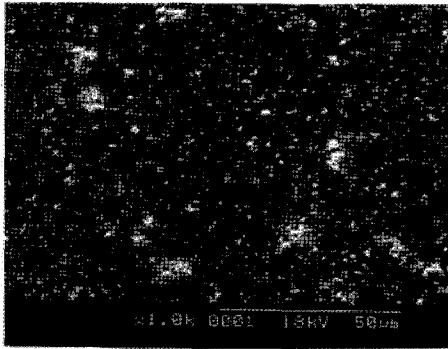
3.4 SEM 결과

신재 FKM 고무 및 재생 분말고무를 여러 가지 비율로 블렌드 하여 인장강도 시험 후 파단면을 200배 확대하여 재료표면을 관찰하였다. Figure 7에서 보면 재생 분말고무의 함량이 30 phr 이상이 포함된 시료부터는 재생 분말고무의 분산성이 좋지 않게 나타난 것을 알 수 있다.

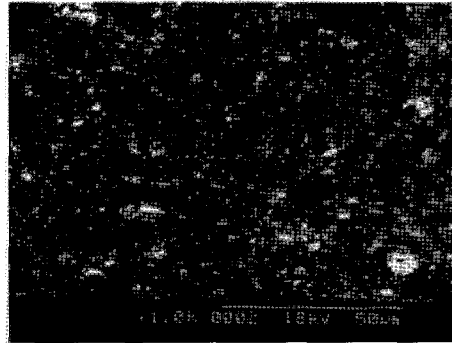
IV. 결 론

본 연구에서 사용한 고온전단분쇄기술은 고무재료의 가공뿐만 아니라 열가소성 플라스틱 재료, 식품, 화장품, 제약 등 다양한 분야에서 활용할 수 있는 기술이다. 특히 본 기술을 발전하기 위한 설비인 Rotor Dispenser는 동급 고무전용 미세분쇄기에 비해 1/10의 설치면적과 1/2의 운전인원으로 운영할 수 있으므로 운전비용이 50% 이상 저렴하고 최종 출하되는 분말의 가격도 30% 수준으로 경제적인 측면에서도 매우 유리한 기술이며, 현재 Batch Type의 설비를 자동화한다면 처리비용은 더욱 낮아 질 것이므로 폐 가교고무의 고부가가치화를 더욱 실용화시킬 수 있을 것으로 사료된다. 또한 본 연구를 통해서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

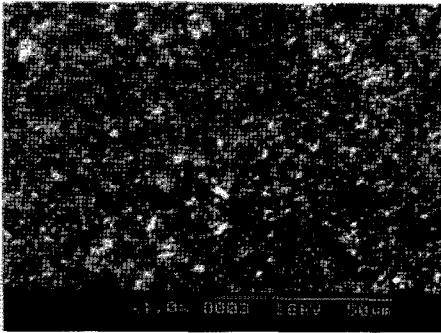
1. 재생 분말고무 블렌드 함량에 따른 블렌드물의 가황특성은 분말고무의 비율이 증가할수록 적정가황시간과 스코치 시간은 감소하였으며, 점도는 증가하였다.
2. 재생 분말고무 함량이 증가할수록 기본물성의 경도는 증가하였으며, 인장강도, 신장율은 감소하였으며, 이는 재생 분말고무가 첨가될수록 가교반응을 저해하며, 일정 비율이상이 되면 충전제 역할을 한다고 판단된다.
3. 재생 분말고무 함량에 따른 블렌드물의 내열성 측정결과, 재생 분말고무가 첨가될수록 내열성이 향상되는 것으로 나타났는데, 이는 재생 분말고



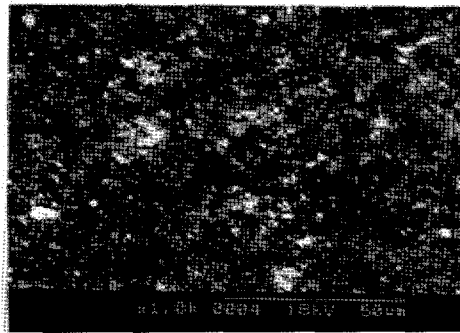
(a) virgin/recycled : 100/0



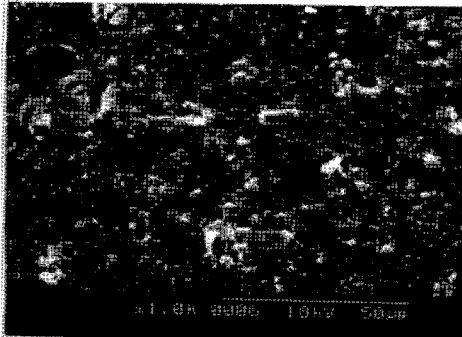
(b) virgin/recycled : 90/10



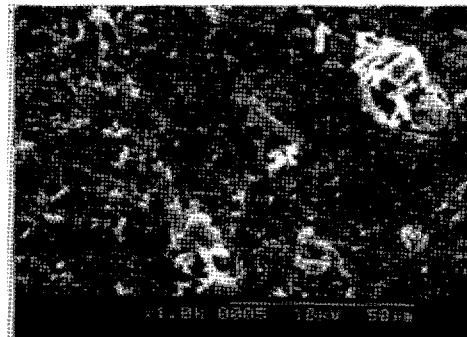
(c) virgin/recycled : 80/20



(d) virgin/recycled : 70/30



(e) virgin/recycled : 60/40



(f) virgin/recycled : 50/50

Figure 7. SEM photographs of Virgin FKM and Recycled FKM rubber blends.

무의 불소함량 증가로 인해 블렌드물의 극성이 높아졌기 때문이라고 판단된다.

4. 재생 분말고무 함량에 따른 블렌드물의 내연료유성 및 내유성 측정결과, 경도, 인장강도 및 신장률 변화율은 일정한 경향성을 나타내지 않았으

나 부피변화율은 T-5에서 팽윤량이 많았다. 이는 SEM 측정결과, T-5에서 분산성이 떨어져서 분산되지 않은 분말이 가교반응을 방해하여 가교도가 낮아져서 연료유에 의하여 많은 팽윤을 보이기 때문이다.

5. 따라서 신재고무에 대한 FKM 재생 분말고무의 최적 함량은 최소의 내열성 및 적정한 분산성을 보인 T-4 시료인 30 phr로 나타났다.

참고 문헌

1. P. Wright and A. P. C. Cumming, "Solid Polyurethane Elastomer", Maclaren Sons, London, 1969.
2. R. D. Leaversugh, "Modern Plastic", **40**, July, 26 (1991).
3. Akira Miyake, *Plastic Age*, **38**, 127 (1992).
4. G. Brewer, *Eur. Plastics Recycling in Resource Recycling*, Part 1 and 2 (1987).
5. 페타이어를 재활용한 건설재료 및 신공법 기술개발에 관한 연구, 한국자원재생공사, 2001.
6. B. D. Bauman, "High-value engineering materials from scrap rubber", *Rubber World*, May, **30** (1995)
7. J. D. Osborn, "Reclaimed tire rubber in TPE compounds", *Rubber World*, May, **34** (1995)
8. M. W. Rouse, "Development and application of superfine tire powders for compounding", *Rubber World*, June, **25** (1992)
9. J. K. Kim, "폐고무 재활용성 검토" *J. Kor. Ins of Rubb. Ind.*, **30**(4), (1995).
10. J. Y. Jin, H. S. Kim, and S. Y. Choi, "합성고무 보강제 Silica의 화학처리에 관한 연구(1)-Silica의 MDI 처리", *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.*, **30**(1), 1995.