

## 입도분포해석에 의한 페타이어 분말의 재활용 연구

김진국<sup>†</sup>·황성혁·정재흠·박소윤\*

경상대학교 응용화학공학부, \*제이에스테크(주)

(2003년 2월 27일 접수, 2003년 6월 16일 수정, 2003년 6월 17일 채택)

### A Study on Recycling Technology of Waste Tire Powder by Particle Size Distribution Analysis

Jin-Kuk Kim<sup>†</sup>, Sung-Hyuk Hwang, Jae-Hum Jung and So-Yoon Pack\*

Department of Polymer Science & Engineering, Gyeongsang National University,

Chinju, Gyeongnam 660-701, Korea.

\*J S Tech Co., LTD

(Received February 27, 2003, Revised June 16, 2003, Accepted June 17, 2003)

**요약** : 페타이어의 증가로 인하여 환경문제가 날로 심각해지고 있다. 그러므로 효율적인 재활용을 통하여 이러한 문제를 해결하는데 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 페타이어를 상온분쇄기를 제작하여 미세 분말화와 초음파로 처리를 통하여 기본물성을 높이는데 목적을 두었다. 폐고무 분말의 통계학적 분석에 의해서 미세화에 따른 물성의 변화와 물리적 성질을 조사하였고, 기계적 및 가교도 등의 물성을 조사하였다. 또한 광학현미경을 사용하여 표면을 확인함으로써 제품특성을 연구하였다.

**ABSTRACT** : It goes to be serious with environmental pollution because of great number of waste tires scrapped each year. That is why there are lots of studies for efficient recycle. We tried to reduce particle size of the waste tire powder using a new technology of self-designed grinding machine (SDGM) and ultrasonic treatment. The purpose of this study is to improve the physical properties of reduced waste tire powder. We investigated the fine powder by particle size distribution(PSD) analysis. And also we examined the physical and mechanical properties and cross-link density at various particle size. Also we carried out morphological studies after making the products by SEM.

**Keywords** : environmental pollution, waste rubber, cross-link, mechanical properties, SDGM(self design grinding machine)

### I. 서 론

자동차 산업의 급진적인 발전으로 인하여 페타이어의 발생량도 최근 고분자 산업 폐기물의 증가 추세와 환경규제로 인하여 폐기물 처리에 대한 기술은 모든 고분자산업분야의 국가경쟁력과 직결되는 문제로 되어 있다. 또한 소각이나 매립 등의 폐

고무 처리기술은 환경적인 문제로 대두되고 있다. 따라서 재활용하는 방법이 환경적인 문제해결에 있어서 가장 최상의 방법이라 할 수 있을 것이다.

폐고무의 재활용은 크게 열이용, 원형이용, 분말 가공이용으로 분류할 수 있다.<sup>1,2</sup> 열이용은 폐고무(특히 페타이어의 경우)의 발열량이 9,000 kcal/kg이라는 점을 이용하여 시멘트 소성로나 건류소각에 열원으로 이용된다. 원형이용으로는 재생고무

<sup>†</sup>대표저자(e-mail : rubber@nongae.gsnu.ac.kr)

제조, 어초, 사방공사 등에 이용되며, 분말가공이용은 분쇄한 고무분말을 이용하여 고무제품을 제조하거나 충전제로서 고무 아스팔트 등에 많이 이용된다.<sup>3</sup>

최근 각국은 환경문제에 많은 관심을 두고 있으며 21세기에는 환경기술이 가장 중요한 기술의 하나라고 예측되며 이로 말미암아 관련된 제조회사와 특히 수출을 위한 품목에서도 필수적으로 환경문제를 해결하여야 생산 활동이 가능하게 될 전망이다. 세계 각국에서는 자동차의 100% 재활용화(Total recycling system)를 목표로 연구 중이며 그중 고무의 미세분말화, 표면처리기술(surface treatment), 혼련기술 등이 있다.<sup>4,6</sup>

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 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.

본 연구는 자동차의 고무부품 중 페타이어 재활용에 대한 것이다. 가교가 된 고무는 일반적으로 3차원 망상구조를 이루고 있기 때문에 용제에 녹지 않으며 가열에 의해 용융되지 않아 재활용이 어려운 것으로 알려져 왔다. 이에 본 연구에서는 효율적인 재활용을 하기 위하여 환경적인 문제의 해결로서 페타이어를 상온분쇄하여 페타이어 분말특성을 조사하고 통계수치화 하여 이에 따른 기계적

물성비교를 통하여 페타이어 재활용에 대한 실험을 시도하였다.

## II. 상온분쇄기

### 1. 분쇄기(Grinding machine)

페고무 분말을 재활용하기 위해서는 재료를 재사용하기 위한 미세분말의 제조가 상당히 중요한 역할을 한다. 종래의 분쇄기술은 냉동분쇄, 즉 액체 질소를 주입하거나 LNG를 사용하여 Tg이하의 유리상에서 분쇄하거나 상온에서 분쇄하는 상온분쇄법이 있다. 분쇄관련기술은 분말과 최종제품의 물성적인 차이뿐만 아니라 재생하는 가격 면에서도 상당히 중요한 변수로써 작용한다. 따라서 본 연구에서는 기존의 여러 형태의 기술을 종합적으로 분석, 검토하여 고무의 고유 물성을 유지하면서도 고순도 미세분말 제조기술의 필요성이 있었다.

분말화 기술은 독일, 일본, 러시아 등이 발달되었으며, 추후의 연구개발은 초미립자 분말을 제조하는 공정으로 향하고 있다. 이를 위하여 핀 파쇄기(pin crusher)가 개발되고 있으나 발열 등의 문제가 있으며, 러시아에서는 그 해결책으로 신재료(금속)를 이용하여 이 문제를 해결하고자 하였다. 전 세계적으로 보았을 때 초미립자( $\mu\text{m}$  단위) 제조에 연구가 되어지고 있고 이를 위하여는 경계성 문제를 극복한 초미립자 분말제조 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 Fig. 1에서 보는바와 같이 미세분말 분쇄기를 개발함으로써 위에 언급한 바와 같은 여러 가지 장점이 있는 분쇄기를 고안하였다. 이 발명품의 원리는 전통적인 한국의 맷돌을 응용한 것으로 두 회전판 사이에 고무분말을 투입하고 특수 소결핀 분쇄봉을 사용하여 고무분말에 열이 발생치 않게 하는 방식이다. 미세분말 분쇄기는 종래 분쇄기의 문제점인 마찰에 따른 발열현상으로 인한 입자끼리의 엉킴 현상과 물성저하를 막음으로써 종래에 비하여 더 미세한 분말을 얻을 수 있으며, 또한 분말자체의 운동력에 의하여 외부로부터 다른 에너지의 공급이 필요하지 않게 되는 장점이 있다. 그리고 분쇄봉을 특수 경질 금속으로 부착하여 경질 층을 형성하였기 때문에 종

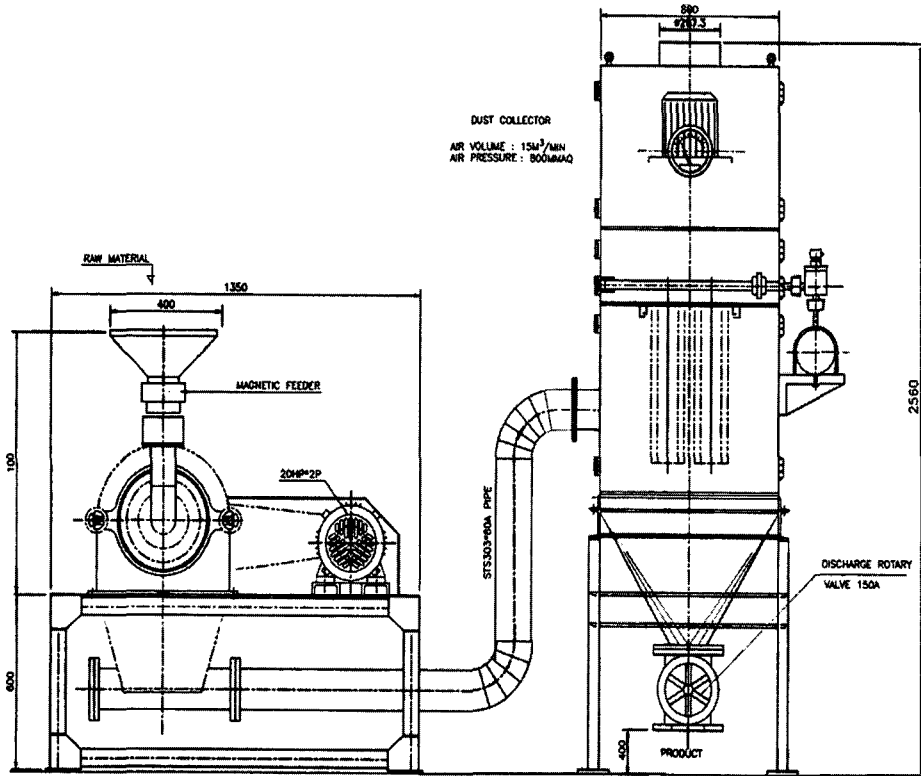


Figure 1. Schematic diagram of the SDGM (self-designed grinding machine).

래의 분쇄칼날보다 내마모성이 훨씬 좋아 사용기간이 대폭적으로 연장되는 장점이 있다고 생각한다.

### III. 실험

#### 1. 실험재료

본 연구에 사용되어진 페타이어는 미세분말을 만들 목적으로 한국재생공사에서 생산하고 있는 입자크기 30~40 mesh를 사용하였다. Table 1에 나타낸바와 같이 화학조성을 알아보기 위하여 열분석(TGA, Dupont TA 2100)을 통하여 승온속도 20℃/min로 하여 700℃까지 승온시켜 분석한 결과 구성비는 rubber 59.8%, carbon black 27.8%, ash 8.3%, acetone extractable volatiles 4.1%로 나타났다.

Table 1. Formulation of waste tire powder

Weight percent of rubber blends (%)		Composition (%)	
NR <sup>1)</sup>	40	Rubber	59.8
SBR <sup>2)</sup>	15	Carbon black	27.8
BR <sup>3)</sup> + IIR <sup>4)</sup>	45	Ash	8.3
		Volatiles	4.1

- 1) natural rubber
- 2) styrene butadiene rubber
- 3) butadiene rubber
- 4) butyl rubber

#### 2. 시편제조

##### 2-1 페타이어 분말

페타이어분말의 분쇄를 위해 본 연구실과 한국기계엔지니어링(주)에서 공동 제작한 (self-designed

grinding machine, SDGM)을 이용하여 페타이어를 상온분쇄를 실시하였다. Fig. 1에서 나타냈듯이 SDGM의 크기는 427 cm × 150 cm × 325 cm이고 분쇄속도는 11,000 rpm으로 조절하였다. 입도분석은 Fig. 2에 나타낸바와 같은 실험절차를 통하여 실시하였다. 또한 Fig. 3의 본 연구실과 몰코(주)에서 공동제작한 초음파처리(ultrasonic treatment)장치를 통하여 페타이어 분말의 미세화에 대한 영향을 살펴보고 있으며 분쇄를 통한 입도의 크기와 형태를 알아보기 위하여 SEM으로 비교하였다.

2-2 가황시편 준비

분쇄된 페타이어 분말을 sulfur 3 phr과 촉진제 및 윤활제를 2 phr로 교반기에서 5분간 혼합하여 가황하여 유압식 프레스기(Carver laboratory press)를 사용하여 150℃에서 15분간 경화하여 판상상태

로 제조하여 시편절단기를 사용하여 아령형 3호로 시편을 제조하였다.

3. 물성측정

3-1 인장시험

KSM 6518의 가황고무 물리 시험법에 의해 인장 시험은 만능시험기(universal test machine, Lloyd Instruments, LR10K)의 조건을 500 mm/min의 인장속도와 10KN의 Load cell을 사용하여 인장강도(Tensile strength)와 파단신율(Elongation at break)을 구하였다.

3-2 가교도시험

가교도 실험에서 가황된 고무의 물성은 가교된 정도에 의해 결정되므로 가교밀도를 계산함으로써 가교의 정도를 알 수 있다. 시편을 n-heptane에 48시간 동안 담가두어 팽윤시킨 다음 시편을 꺼내어 표면에 존재하는 용매를 제거하여 무게를 잰 뒤 마지막으로 시편을 deswelling 하여 측정한다. 아래 식은 Flory-Huggins 식으로 가교밀도를 구하는 식을 나타내었다.

$$v_e = \frac{-[\ln(1 - V_R) + V_R + \chi_1 V_R^2]}{V_1 (V_R^{1/3} - V_R/2)} \quad (1)$$

여기에서,  $V_1$ : 용매 1mol의 부피( $\text{mole/cm}^3$ )  
 $V_R$ : 팽윤 시료 중의 고분자 부피 분율  
 $\chi_1$ : Flory-Huggins 고분자-용매 상호작용 계수

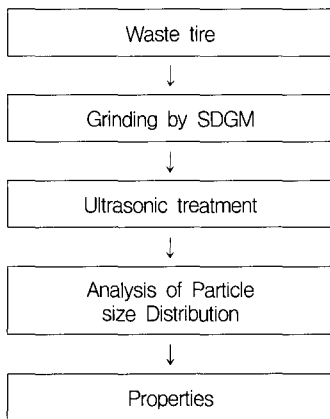


Figure 2. Experimental procedure.

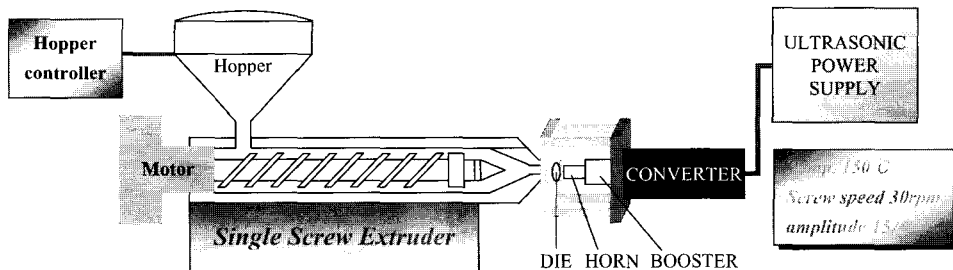


Figure 3. Schematic of an ultrasonic device equipped with single extruder.

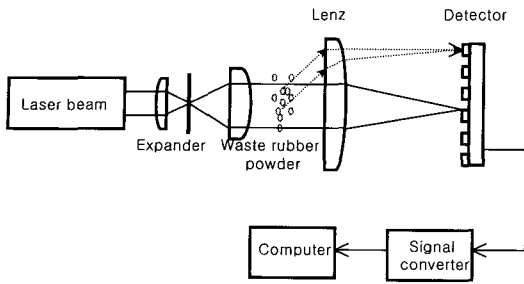


Figure 4. Schematic diagram of the laser analyser (LSM-30).

3-3 입도분석

분쇄기로 분쇄된 분말은 Fig. 4에 나타난 레이저 회절·산란원리의 LMS-30 (J. S TECH)으로 입도 분포를 측정하였다. 약 5 g의 분말을 분산매로 메탄올을 사용하여 습식방식으로 측정하였다. 입도분포는 0.1 μm ~ 1000 μm의 범위를 55개의 구간으로 나누어 나타낸다. 입자경은 입자를 구(sphere)라고 가정해 측정되며, 체적 기준 체하 누적 분포에서 10% 입자경, 50% 입자경, 90% 입자경, 최대경(이하 각각 x<sub>10</sub>, x<sub>50</sub>, x<sub>90</sub>, x<sub>top</sub>으로 나타낸다.)을 매 10초 마다 모니터링 하여 안정된 상태가 되면 측정하였다.

입도 분포를 측정해 체적기준 평균입자경(x<sub>vm</sub>), 비표면적(S<sub>v</sub>), Rosin-Rammler분포에 따른 입자균등수 n 등 분체의 중요한 물성을 구했다.

체적 기준 평균입자경(이하 x<sub>vm</sub>)은 (2)의 식으로 구해졌다.<sup>7</sup>

$$x_{vm} = \frac{\sum_i x_i \times \Delta d_i}{100} \tag{2}$$

- 여기에서 x<sub>vm</sub>: 평균 입자경 (%)
- x<sub>i</sub>: 각 구간 입자경(μm)
- Δd<sub>i</sub>: 체적기준 체하 빈도분포(%/μm)

식 (2)에서 x<sub>i</sub>와 Δd<sub>i</sub>는 0.1 μm ~ 1000 μm의 범위를 55개의 구간으로 나눌 때 i 구간에 존재하는 입자의 평균 입자경과 체적의 %를 나타낸다.

3-4 비표면적

비표면적(specific surface area)은 단위 질량당 또

는 단위 체적당의 표면적을 말하고 분체의 전입자 표면적이 S, 질량이 W인 분체의 단위 질량당 표면적을 S<sub>w</sub>로 나타내면(이하 S<sub>w</sub>) S<sub>w</sub> = S/W로 계산할 수 있고, 전입자 표면적이 S, 체적이 V일 때 단위 체적당 표면적을 S<sub>v</sub>로 나타내고(이하 S<sub>v</sub>) S<sub>v</sub> = S/V로 계산할 수 있다. 또한 S<sub>v</sub>는 분체의 질량이 W, 부피가 V, 밀도가 ρ<sub>x</sub>이면 S<sub>v</sub>는 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$S_v = \rho_p S_w \tag{3}$$

분체의 직경이 x, 밀도가 ρ<sub>x</sub>인 n개의 구인 분체의 전입자표면적, V = nπx<sup>2</sup>이고, 전입자 체적, W = ρ<sub>p</sub>nπx<sup>3</sup>/6이므로 비표면적, S<sub>w</sub>는 식 (4)로 표현된다.<sup>8</sup>

$$S_w = 6/\rho_p x \tag{4}$$

식 (4)의 x를 비표면적경이라고 하며, 입도분포 측정 장치(LMS-30)로 측정된 평균 비표면적경으로부터 단위 체적당의 표면적(S<sub>v</sub>)를 구했다.

Rosin-Rammler분포<sup>8</sup>는 (5)식으로 나타내어지는 분포를 말한다. 분쇄 등으로 얻어지는 분체와 같이 분포폭이 넓은 분포에서는 (5)식으로 근사할 수 있는 경우가 많다.

$$R(x) = \exp(-bx^n) \tag{5}$$

여기서 b = x<sub>e</sub><sup>n</sup>으로 두면 식 (5)는 식 (6)으로 된다.

$$R(x) = \exp\{- (x/x_e)^n \} \tag{6}$$

n과 x<sub>e</sub>가 분포의 특성을 결정하는 인자가 된다. 여기서 x = x<sub>e</sub>로 두면 R(x<sub>e</sub>) = exp(-1) = 0.368로 되므로 x<sub>e</sub>는 분포의 위치를 나타내는 대표 입자경(체상 누적분포에서 38.8%)으로 입도특성수라고 부른다. 한편 n은 분포의 넓이를 나타내는 정수로 n을 입도 균등수라 부르고 n이 클수록 분포가 넓음을 의미 한다.

3-5 진밀도

진밀도는 JS TECH사의 MAT-7000으로 측정했으

며, 피크노메타법을 이용하였다. 피크노메타법은 액체를 이용하는 측정방법으로 본 연구의 측정시 액체로 삼순약품주식회사의 순도 99.999%의 부탄올을 사용했다. 분쇄한 고무 분말은 수분을 없애기 위해 20분 동안 오븐에서 가열 후 측정 했다.

피크노메타법 일정 용량의 glass제 용기(피크노메타)를 이용하는 방법으로 식 (7)으로 계산 한다.

$$\rho_l = \frac{m_l - m_0}{m_w - m_0} \rho_w \quad (7)$$

여기서  $\rho_l$ 은 분쇄한 고무분말의 진밀도,  $m_0$ 는 용기의 질량,  $m_w$ 는 용기에 부탄올을 채웠을 때의 질량,  $m_l$  분쇄한 고무 분말을 채웠을 때의 질량,  $\rho_w$ 는 부탄올의 밀도를 나타낸다.

정확한 진밀도 측정을 위해 부탄올 내부에 존재하는 공기를 기기에 장착되어 있는 pump를 이용해 충분히 탈기 과정을 거쳤으며, 측정 도중에도 시료 내부 표면에 존재하는 공기를 제거하기 위해 탈기 했다.

### 3-6 동역학 특성

분쇄특성을 알아보기 위하여 DMTA(Rheometric Sci. Co., MK-3)를 이용하여 가황시편을 측정하였다. 측정범위온도는 -100 ~ 100℃로 하였고, 승온 속도는 2℃/min 으로 하였다.

## IV. 결과 및 고찰

### 1. 분쇄에 의한 분말 물성

한국재생공사에서 구입한 페타이어 30~40 mesh를 Fig. 1의 상온분쇄기를 이용하였다. 분쇄한 결과를 Fig. 5에 보듯이 Particle size distribution(PSD)로 나타내었다. 입도분포를 비교하기 위해 Table 2에 페타이어 입도분포를 채하누적분포에서 10% 입자경, 50% 입자경, 90% 입자경, 최대경(이하 각각  $x_{10}$ ,  $x_{50}$ ,  $x_{90}$ ,  $x_{top}$ )으로 나타내었다. 입도분포를 통하여 페타이어 분말의 분쇄의 효과를 알 수 있는데 입도 평균경이 분쇄전(B.G)이 319.27  $\mu\text{m}$  이었으나 분쇄후(A.G) 207.01  $\mu\text{m}$ 로 나타남을 알 수 있었다.

초음파 장치를 이용하여 강한 진동자의 영향으로 인한 페타이어의 분쇄효과를 보기위한 실험으로써 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-time)을 정하였다. Gap을 1 mm로 하였을 때 가장 강한 에너지를 나타냈는데 압출기 다이(die)와 울트라소닉 horn 부분의 간격이 좁을수록 강한 에너지를 받는 것을 알 수 있다. 이 장치의 효과는 페타이어가 압출기를 150℃로 통과하면서 분자 사슬의 이완으로 인하여 어느 정도 느슨해지면서 초음파진동(20kHz)으로 강하게 처리됨으로서 영향을 끼치는 것으로 보인다.

Fig. 5(a)와 Fig. 5(b)에서는 페타이어 분말을 분쇄전과 분쇄후의 분포를 나타내었는데 평균입자경이 319.27  $\mu\text{m}$ 와 209.01  $\mu\text{m}$ 로 분쇄효과는 100  $\mu\text{m}$  이상 발생하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5(c)는 초음파 처리후의 분쇄한 페타이어 입도 분포를 나타내었는데 100  $\mu\text{m}$  이하가 10%정도로 발생하였다. 그리고 입도체하평균경( $x_{50}$ )이 189.53  $\mu\text{m}$ 로서 입도분쇄가 상당히 효과가 있는 것으로 나타났다. Fig. 5(d)는 페타이어를 분쇄한 다음 초음파로 처리한 것으로서 Fig. 5(c)보다도 더욱 미세분쇄효과가 나타났는데 50  $\mu\text{m}$  이하가 10%정도로 발생하였다. 이것은 분쇄 시에 고속회전에 의한 페타이어의 입자에 균열이 발생하여 울트라파의 강한 진동으로 분쇄가 용이했던 것으로 생각된다. 결과적으로 분쇄 후에 초음파 처리한 것이 미세한 입자를 생산하는데 상당히 효과가 있는 것으로 판단 된다.

Table 2에 나타낸바와 같이 분쇄전·후의 비표면적 측정결과 입자의 크기가 작아질수록 수치가 높아짐을 알 수 있었다. 그러므로 재활용 가공시 입자의 크기가 작을수록 표면적이 커짐으로 인하여 상호 입자간의 접촉이 용이하다는 것을 알 수 있다. 진밀도 측정에서는 초음파처리(U.T,B.G)가 가장 큰 것으로 나타났는데 이것은 초음파의 강

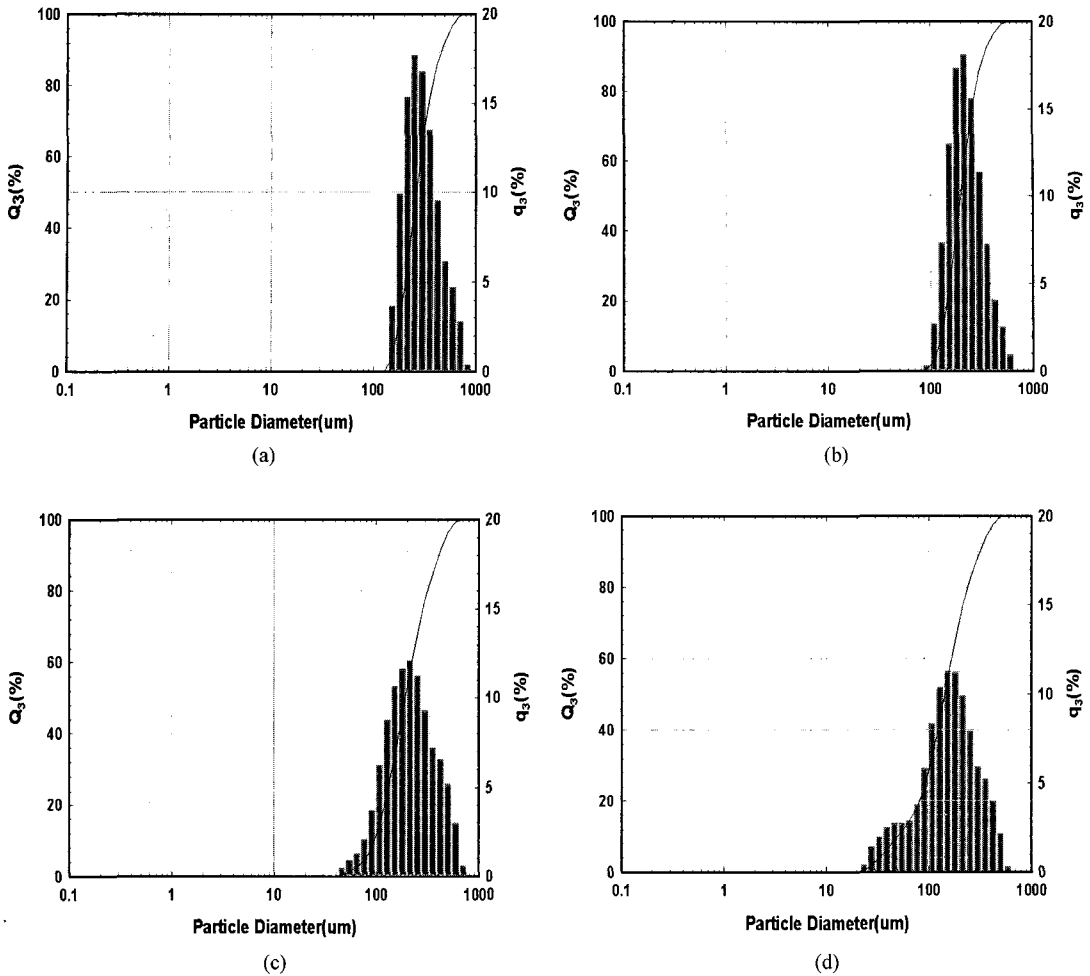


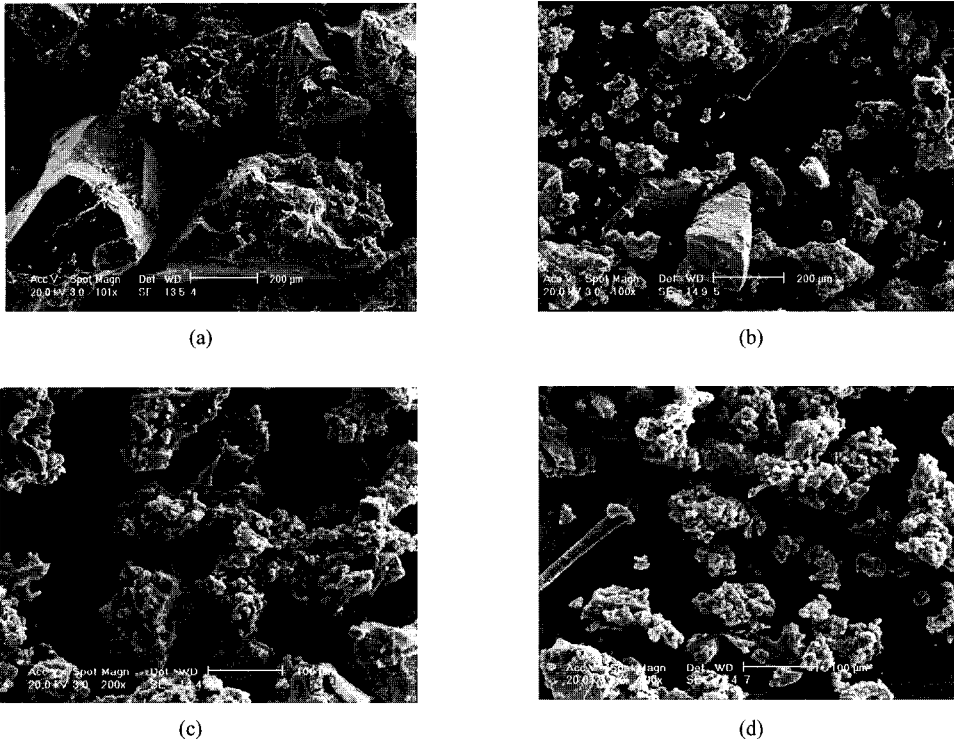
Figure 5. Comparing of the particle size distribution of waste tire powder (a) before grinding, (b) after grinding, (c) ultrasonic treatment before grinding, (d) ultrasonic treatment after grinding.

Table 2. Analysis on particle size distribution of waste tire powder

Samples	Particle size distribution( $\mu\text{m}$ )					Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ )	Rosin Rammler-N	True density ( $\text{g}/\text{cc}$ )
	$x_{10}$	$x_{50}$	$x_{90}$	top	$x_{vm}$			
B.G	171.55	262.15	466.81	834.27	319.27	0.023	2.9051	1.1504
A.G	127.61	196.71	331.26	593.40	209.01	0.032	3.7967	1.1495
U.T,B.G	96.86	192.69	405.87	703.61	189.53	0.036	2.5756	1.1828
U.T,A.G	49.75	143.78	314.85	594.41	126.47	0.057	2.0053	1.1524

한 진동으로 인한 페타이어 입자 내부의 팽창으로 인한 결과로 예상된다. 또한 분쇄후 초음파처리

((U.T,A.G)보다 진밀도 값이 높은 이유는 측정시 용매로 사용한 부탄올이 페타이어의 입자 표면 균



**Figure 6.** SEM photographs of waste tire powder (a) before grinding, (b) after grinding, (c) ultrasonic treatment before grinding and (d) ultrasonic treatment after grinding.

열로 침투가 많아짐으로 인한 결과로도 볼 수 있다.

식(6)의 Rosin Rammler-N으로 해석하여 보면 입도균등수(n) 값이 커질수록 입자크기의 분포가 넓어짐을 의미한다. 이것은 분쇄후의 페타이어 입자가 큰 입자와 섞여 있으므로 인하여 나타나는 것으로 입도분포를 수치화할 수 있는 것으로 이용된다. 그러므로 성형가공시의 입자 선택폭을 결정하는데 중요한 인자가 된다고 볼 수 있다.

Fig. 6(b)의 SEM으로 관찰한 결과 분쇄후의 페타이어의 모양이 각진 부분이 상당히 감소하였으며 크기의 균일성이 대체로 일정해짐을 알 수 있었다. 이러한 이유는 분쇄기의 고속회전으로 인한 페타이어의 입자 변화로 생각할 수 있다. 또한 이러한 현상은 제품화할시 충진제 역할 또는 페타이어 단독제품 입자끼리 재가황할 때 물리적 특성에 상당한 영향을 끼치는 것을 알 수 있다.

## 2. 가황고무 물성

가황 후의 물성을 알아보기 위하여 페타이어 기준으로 황 3 phr 기타조제 2 phr을 혼합하여 프레스에서 150℃에서 15분간 재가황 시킨 후 시편을 제조하여, 기계적 물성을 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 비중은 분쇄보다 초음파 처리시 1.15에서 1.11로 줄어들었는데 이러한 이유는 압출기 통과시 페타이어 입자의 내부에 존재해 있던 가스와 기타 충진제등이 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 처리전과 처리후의 SEM사진으로 확인결과 초음파 처리에 의해 분말이 균열이 나타났다. 이것은 분말이 작아지면서 비표면적의 확장으로 인하여 재가



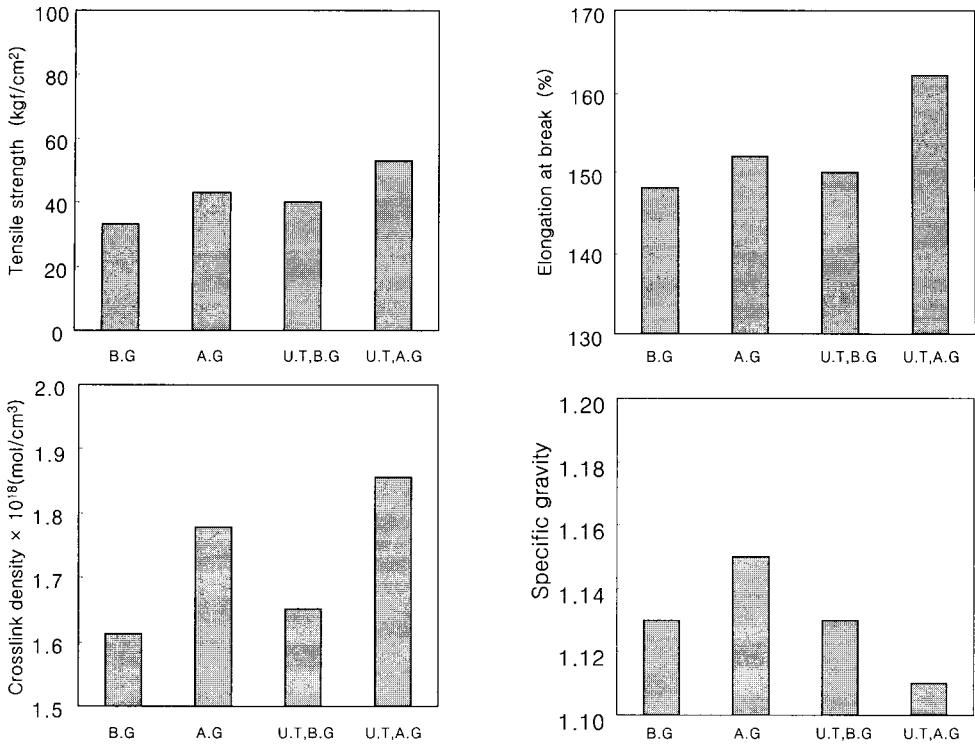


Figure 7. Comparison of mechanical properties on the vulcanized waste rubbers.

황후의 초음파 처리한 것이 표면의 결합력이 훨씬 좋은 것으로 나타났다. Fig. 7에서도 나타났듯이 신율과 인장강도가 초음파처리를 함으로서 좋아지는 것을 알 수 있는데, 페타이어 분말에 초음파 처리로 인한 가교결합의 향상으로 생각된다. 따라서 Fig. 3에서 나타냈듯이 분말이 150°C의 압출기를 통과되면서 충분히 예열된 상태로 초음파의 영향을 받게 된 것으로 판단된다.

Fig. 9에서 나타낸바와 같이 초음파의 영향으로 분말의 결합 형성중 C-C보다 상대적으로 약한 S-S (mono-, di-, poly-sulfide) 결합들이 cyclic S-S 결합으로 형성된다고 보고 된바 있다.<sup>9,10</sup>

Fig. 8에서는 동역학적 특성을 조사한 것으로서 storage modulus (E') 및 loss modulus (E'')에서는 초음파처리(U.T,B.G, U.T,A.G)를 함으로서 변화가 나타난 것을 알 수 있는데 페타이어 분말의 초음파 처리로 탄성율의 저하로 인하여 내부 에너지의 변

화를 가져온 것으로 예상된다. Fig 9에서 보는바와 같이 초음파의 영향으로 인한 가황시스템의 변화가 물성의 영향으로 나타나는 것으로 생각된다. 이러한 영향으로 유리전이온도(Tg)가 고온쪽으로 이동한 것으로 보인다. 또한 tan δ에서도 초음파에 의한 영향이 뚜렷하게 나타났는데 분자내부 에너지의 변화 즉, loss modulus (E'')가 상대적 증가를 의미하며, 초음파의 영향으로 분쇄후 페타이어 (U.T.A.G)의 분자 내부가 분쇄전 초음파처리(U.T,B.G) 보다 초음파 영향을 더 받은 것을 판단되며 이것은 비표면적과 관련이 있다고 할 수 있다. 또한 초음파 처리이후 tan δ의 차이는 Table 2에서 나타내었듯이 페타이어 분말의 입도균등수(n)의 차이가 발생하여 입자간의 결합면적의 차이로 생각된다.

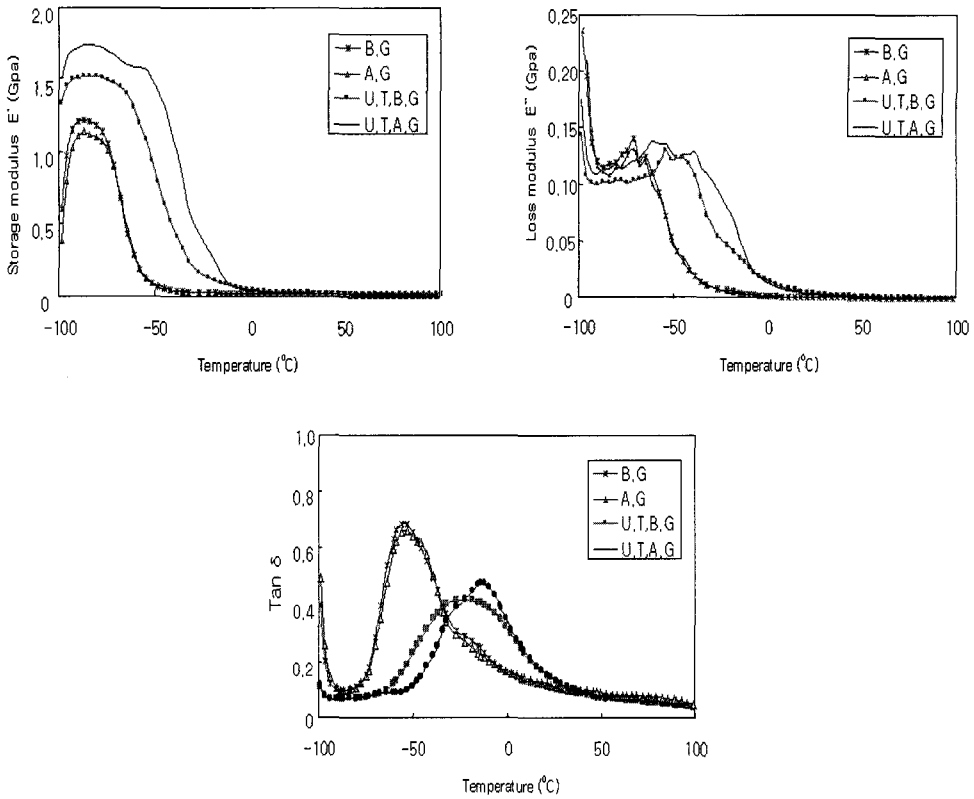


Figure 8. Comparison of dynamic mechanical properties on the vulcanized waste rubbers.

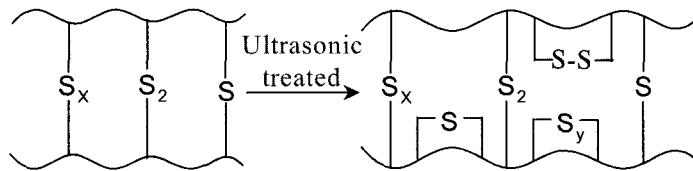


Figure 9. Structure feature of a sulfur vulcanized waste rubbers.

### V. 결 론

본 연구는 점차 처리에 문제가 되고 있는 페타이어를 재활용하기 위한 것으로서, 효율적인 재활용을 위해 상온 분쇄기를 사용하여 미세분말을 제조하였다. 분쇄공정은 재활용에 있어서 물성에 상당한 영향을 끼칠 수 있는 중요한 요소이며 고부가가치 제품을 생산할 수 있는 중요부분이라 생각

되며, 페타이어의 미세화에 대한 통계학적 분석과 이에 따른 기계적 물성을 측정하였다. 본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. 100  $\mu\text{m}$  이하의 미세화가 초음파처리를 함으로서 가능하다는 것을 알 수 있었다.
2. 분쇄를 통하여 비표면적을 측정하고 분쇄 후 초음파처리(U.T.A.G)가 가장 높은 것으로 나타났다. 이는 인장강도 측정결과 비표면적이 물성

에 상당한 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

3. 동역학 특성 중에서 유리전이온도(Tg)의 고온 쪽 이동은 초음파에 의한 영향이 뚜렷하게 나타났는데 이는 페타이어 분쇄시 입도균등수(n)의 차이로 발생한 것으로 판단된다.

4. Rosin Rammler-N으로 해석하여 보면 입도균등수(n) 값이 커질수록 입자크기의 분포가 넓어짐을 의미한다. 이것은 분쇄후의 페타이어 입자의 입도분포를 수치화할 수 있으며 성형가공시의 입자선택폭을 결정하는데 유용하게 사용할 수 있었다.

5. 페타이어 분쇄의 통계학적인 분석을 통하여 재활용 연구에 기반이 되고 분쇄에 대한 가이드라인을 제시할 수 있었다.

### 감사의 글

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

### 참고 문헌

1. P. Wright and A. P. C. Cumming, "Solid Polyurethane Elastomers", Maclaren Sons, London, 1969.
2. R. D. Leaversugh, "Morden Plastics", 40, July, 26 (1991).
3. J. K. Kim, "폐고무 재활용성 검토", *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.*, **30**, (4), (1995).
4. B. D. Bauman, "High-value engineering materials from scrap rubber", *Rubber World*, May, 30 (1995).
5. J. D. Osborn, "Reclaimed tire rubber in TPE compound", *Rubber World*, May, 34 (1995).
6. M. Wm. Rouse, "Development and application of superfine powder for compounding", *Rubber World*, June, 25 (1992).
7. E. Bilgili et al., "Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion process. Part I: Process concepts and characteristics", *Powder Technol.*, **115**, 265-276 (2001).
8. E. Bligili et al., "Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion process. Part II: Powder characterization", *Powder Technol.*, **115**, 277-289 (2001)
9. A. I. Isayev, J. Chen, and A. Tukachinsky, "Novel ultrasonic technology for devulcanization of waste rubbers", *Rubber Chem. Technol.*, **68**, 267 (1995).
10. A. Tukachinsky, D. Schworm, and A. I. Isayev, "Devulcanization of waste rubbers by ultrasound", *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 92 (1996).