

페타이어재활용방법에 관한 연구

이성효, 김진국, 류승훈*, A.M. Shanmugharaj*

경상대학교 신소재공학부 고분자공학과, 경희대학교 환경응용화학부 화학공학과*

I. 서론

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 페타이어 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 수단이 되기 때문이다. 즉, 페타이어의 재활용은 소각이나 매립할 양을 감소시켜 처리를 용이하게 할뿐만 아니라 천연자원을 대체할 수 있는 자원화기술이 절실하다. 따라서 페타이어로부터의 환경소재 제조는 대량 폐기형 산업사회로부터의 사회적 문제를 해결하여 준다.

현재 페타이어 분말과 플라스틱의 혼합에 관한 연구는 몇몇 연구팀에 의해 연구되고 있지만, 기존의 연구는 미세 페타이어 분말이 아닌 입도가 큰 분말 사용과 페타이어 분말 표면을 개질시키지 않은 상태로 플라스틱과 혼합함으로써 요구하는 물성에 크게 뒤떨어지는 연구단체인 TPV(Thermoplastic Vulcanizate) 개념이 아닌 페타이어를 충전제로 사용한 단순 블렌드의 개념이었다. 본 연구에서는 반응성기(reactive functional group)를 갖는 상용화제(compatibilizer) 선택과 페타이어분말에 아민(amine) 기를 UV grafting 시켜 사용하여 플라스틱과 고무의 복합소재 제조 시 고분자와 상호작용(interaction)하여 상용성(compatibility) 증진에 중점을 두었다.

II. 실험

1. 실험재료

본 연구에 사용되어진 페타이어 분말은 홍복산업에서 습식분쇄 법으로 생산한 입자크기 30~50 μm 크기의 페타이어분말과 (주)동아타이어에서 발생하는 약 300 μm 크기의 분말을 사용하였다. 페타이어와의 블렌딩에 사용된 수지로는 PP-graft-MAH(MFI=9.2g/10min, Melting point=160 $^{\circ}\text{C}$, MAH ratio=0.15%, SK Corp.)와 isotactic PP(MFI=10g/10min, Melting point=163 $^{\circ}\text{C}$, Korea petrochemical)를 사용하였다. 페타이어와 수지의 상용성을 높이기 위해 SEBS(Kraton G1652), SEBS-MAH(Kraton FG-1901X)를 사용하였으며, 페타이어를 개질시키기 위해 Allylamine(Kanto Chemical)을 사용하였다.

2. 실험방법

2.1 물성측정

아래 Table 1의 배합표로 블렌딩 시켜 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 평균값을 구하였다. 각 배합조

건 별 동적 점탄성 특성은 DMA(TA Instrument)로 측정하였다. 실험조건은 진동수 1Hz, 온도범위 $-100\sim 100^{\circ}\text{C}$, 승온온도 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 측정하였다. 이때 사용된 시편은 $1.4\times 4.3\times 9.5$ 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.

Table 1. Waste Tire Powder/PP Resin Formulations

| | iPP ₁ | iPP ₂ | iPP ₃ | iPP ₄ | iPP ₅ | MAP P ₁ | MA PP ₂ | MA PP ₃ | MA PP ₄ | MA PP ₅ |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Waste Tire Powder | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 |
| Isotactic PP | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | | | | | |
| PP-g-MA | | | | | | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| SEBS | | 5 | 10 | | | | 5 | 10 | | |
| SEBS-g-MA | | | | 5 | 10 | | | | 5 | 10 |

2.2 페타이어분말 UV 표면 개질

1 리터의 아세톤 용매에 Allylamine을 녹여 농도를 각각 0.5, 1.0, 1.25 and 2.0 mol의 Allylamine 용액을 만들었다. 또한 이용액에 0.125 mol 의 benzophenone을 추가하였다. Allylamine 용액에 페타이어 분말을 넣고 3시간 저어준 후 3시간 상온에서 건조 시킨다. 건조된 페타이어 분말에 Allylamine을 graft시키기 위해 페타이어 분말에 400-W medium-pressure mercury UV lamp를 방사시켰다. 이때 UV 방사시간은 15, 30, 45분으로 하였다. 아래 Table 2는 페타이어 분말 Allylamine 개질 실험 조건을 나타내었다. 또한 개질된 페타이어 분말과 플라스틱의 혼합비를 Table 3에 나타내었다.

2.3 특성분석

개질된 분말과 미개질된 분말 특성을 분석하기 위해 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy)과 SEM/EDX(scanning electron microscopy/energy dispersive x-ray analysis) 분석을 하였다. 페타이어 분말의 표면에너지(surface energy)를 측정하기 위하여 dynamic wicking법을 실시 하였다. diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

Table 2. Sample designation of rubber powders

| S. No | Sample designation | Allylamine concentration | UV radiation time |
|-------|------------------------|--------------------------|-------------------|
| 1. | PA _{0/0} | - | - |
| 2. | PA _{0.5/30} | 0.5 | 30 |
| 3. | PA _{1.0/30} | 1.0 | 30 |
| 4. | PA _{1.25/0} | 1.25 | - |
| 5. | PA _{1.25/15} | 1.25 | 15 |
| 6. | PA _{1.25/30} | 1.25 | 30 |
| 7. | PA _{1.25/45} | 1.25 | 45 |
| 8. | PA _{2.0/30} | 2.0 | 30 |
| 9. | PA _{1.25g/30} | 1.25 | 30 |

Table 3. Polypropylene/waste rubber powder compositions

| S. No | Polypropylene (Wt%) | MA-PP/MA-SEBS (wt%) | Rubber powder loading (phr) |
|-------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
| 1. | 100 | - | - |
| 2. | 100 | 50 | 10 |
| 3. | 100 | 50 | 20 |
| 4. | 100 | 50 | 30 |
| 5. | 100 | 50 | 40 |
| 6. | 100 | 50 | 60 |
| 7. | 100 | 50 | 70 |
| 8. | 100 | 50 | 80 |

III. 결과 및 고찰

1. 기계적 물성

페타이어분말 65 PP-g-MA 35 비율을 기본으로 상용화제 SEBS와 SEBS-g-MA를 5~10% 첨가하여 혼합해본 결과 플라스틱 주지에 반응성 기를 부여하지 않은 isotactic PP를 제외한 경우 상용화제의 양에 따라 기계적 물성이 현저하게 증가함을 볼 수 있었다. 이는 반응성기(Maleic Anhydride)를 갖는 PP-g-MA와 페타이어 분말에 포함되어 있는 카본블랙의 -OH기와 상호반응하여 물성 증가를 보였다. 또한 UV로서 Allylamine graft된 페타이어 경우도 maleic anhydride와 amine이 서로 반응하여 기계적 물성이 증가함을 알 수 있었다.

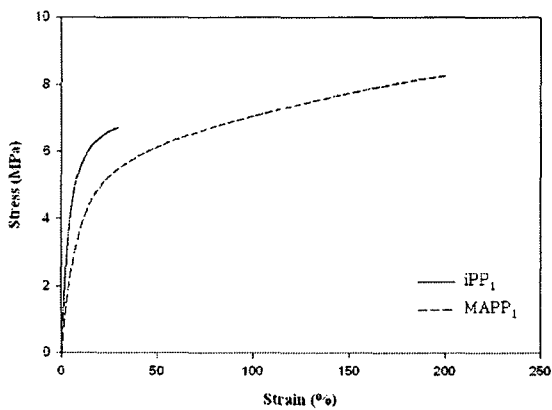


Fig. 1. The mechanical properties of the waste tire powder with isotactic PP and maleic anhydride grafted PP blends.

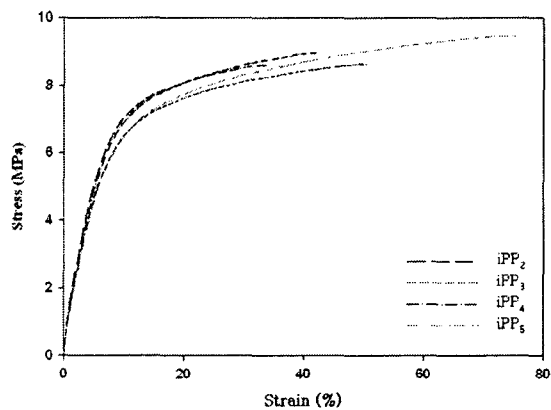


Fig. 2. The mechanical properties of the waste tire powder with isotactic PP blends prepared by addition of compatibilizers.

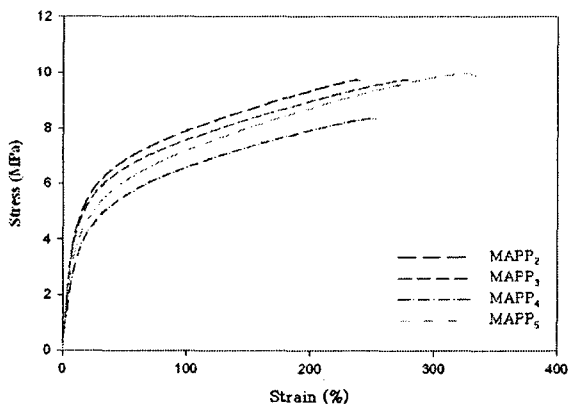


Fig. 3. The mechanical properties of the waste tire powder with maleic anhydride grafted PP blends prepared by addition of compatibilizers.

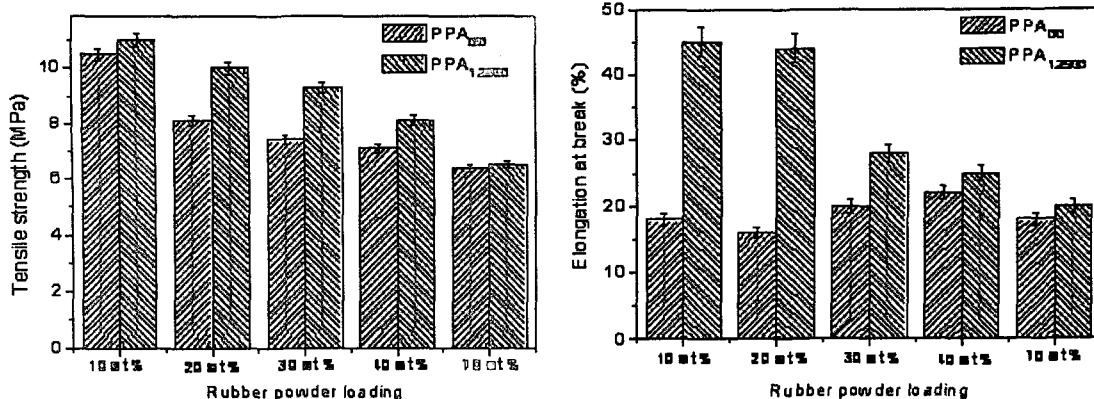


Fig. 4. Mechanical properties of unmodified and modified rubber powder loaded PP.

2. 특성분석

allylamine 농도와 UV 조사시간을 달리하여 아민기를 graft시키는 최적의 조건은 allylamine 1.25%와 UV 조사시간이 30분일 때 가장 많은 농도의 아민기가 페타이어 분말에 graft되었다. 이때의 반응메커니즘과 아민기가 graft되었을 때와 되지 않았을 때의 페타이어분말 표면물성을 아래에 각각 나타내었다.

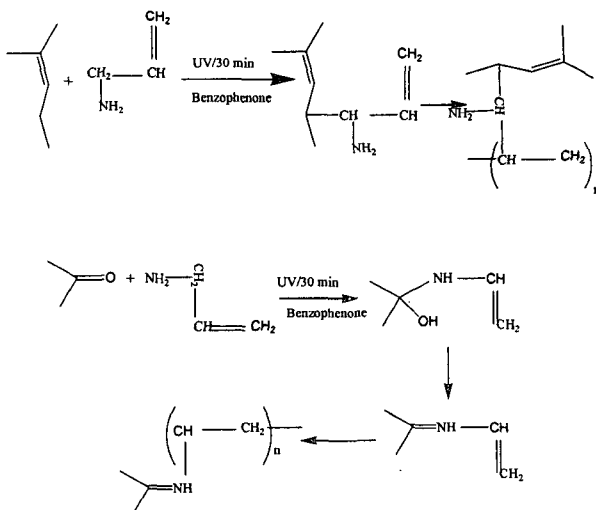


Fig. 5. Mechanism of allylamine with waste tire powder.

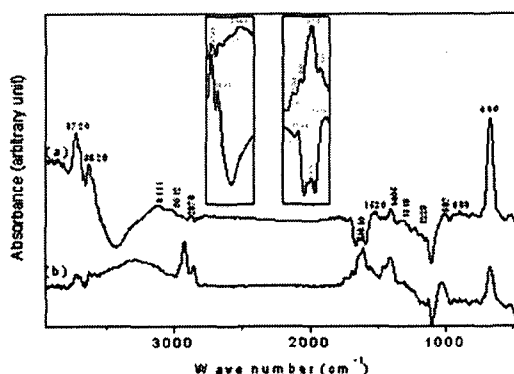


Fig. 6. FT-IR spectra of unmodified (PA_{0/0}) and modified rubber powder (PA_{1.25/30}).

2876 cm^{-1} peak는 $>\text{CH}_2$ group의 $-\text{CH}$ symmetric stretching에 의한 것이다. 1318 cm^{-1} 과 680 cm^{-1} peak 값은 페고무분말의 구성 성분인 천연고무와 SBR에 각각 존재하는 $-\text{C}-\text{CH}_3$ 과 styrene의 ring을 형성하고 있는 $-\text{C}-\text{C}-$ stretching 때문에 나타나는 peak 값이다. 3306 cm^{-1} 의 새로운 peak 값은 allylamine으로 개질된 페타이어분말(PA_{1.25/30})에 allylamine의 $-\text{NH}$ stretching을 타나낸다. 페타이어분말과 allylamine과의 chemical interaction이 형성되어 amide group의 $>\text{C}=\text{O}$ stretching이 1705 cm^{-1} (PA_{0/0})에서 1695 cm^{-1} (PA_{1.25/30})로 이동함을 알 수 있다.

순수 PP와 functional group이 존재하는 PP-g-MA를 사용하여 페타이어분말과 상용성을 조사해본 결과 순수 PP인 isotactic PP의 경우 페타이어분말과 단순 혼합만 일어날뿐 특별한 화학적 반응이 일어나지 않았다. 하지만 PP-g-MA의 경우 페타이어분말에 존재하는 $-\text{OH}$

group을 갖는 carbon black과 interaction이 일어나 물성은 상당히 증가하였다. SEBS의 경우도 마찬가지로 같은 화학적 반응을 일으켰다. 또한 SEBS의 경우 soft segment인 EB(ethylene butylene) block이 PP와 상용성을 보이고, 페타이어의 구성성분인 SRB의 styrene unit와 상용성을 보여 페타이어와 PP수지의 계면을 연결시켜주는 상용화제로 작용하는 것으로 생각된다.

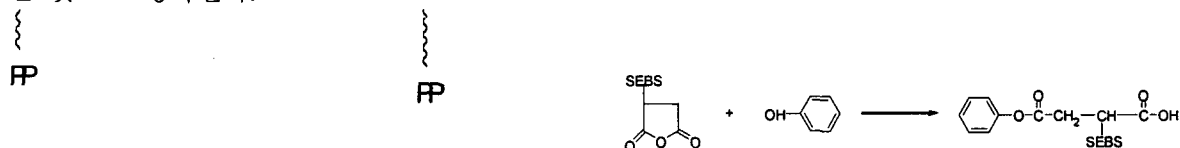


Fig. 7. Mechanism of waste tire powder with PP-g-MA and SEBS-g-MA.

IV. 결론

본 실험은 페타이어 분말을 재활용하기 위한 방법으로 미세분쇄된 페타이어분말에 반응성기를 갖는 플라스틱을 사용한 것과 미세분말을 사용하지 않고 페타이어를 재활용할 시 사용되는 방법으로 페타이어분말에 반응성기를 grafting 시키는 방법으로 접근하였다. 결과적으로 미세 페타이어분말의 경우 적정 플라스틱 수지와 상용화제를 선택함에 따라 우수한 물성을 얻을 수 있었으며, 페타이어에 반응성기를 grafting 시키는 방법도 우수한 물성을 얻을 수 있었다. 이 두가지의 재활용 방법으로서 기존 페타이어 재활용의 1차원적 방법에서 한차원 높아진 새로운 재활용법으로 소재를 개발하였다.

V. 참고문헌

1. B. D. Bauman, Rubber World, (1995) p.30.
2. E. L. McInnis, B. D. Bauman and A. Williams, U. S. Patent, 5 506 283 (1996).
3. G. Adam, A. Sebenik, U. Osredkar, Z. Veksli and F. Ranogajec, Rubber Chem. Technol., **63** (1990) p.660.
4. Peter Carstensen, Rubber Chem Technol., **45** (1972) p.918.
5. K. Inagaki, S. Tasaka and H. Abe, J. Applied Polymer Science, **46** (1992) p.695.
6. C. J. Vanoss, R. F. Giese, Z. Li, K. Murphy, J. Norris, M. K. Chaudhury and R. J. Good, J. Adhesion. Sci. Tech., **6** (1992) p.413.