

자원재활용기술개발사업

Resource Recycling R&D Program

폐타이어를 이용한 고무플라스틱 복합소재 양산화 기술개발

Development of mass production of the thermoplastic
elastomer using waste tire

경상대학교

교육과학기술부
환 경 부

제 출 문

교육과학기술부/환경부 장관 귀하

이 보고서를 “~폐타이어를 이용한 고무플라스틱 복합소재 양산화 기술개발” ~과제의 자원재활용기술개발사업 3단계 연구결과 최종보고서로 제출합니다.

2010. 5.

주관연구기관명 : 경상대학교
주관연구책임자 : 김진국
연구원 : 김진국 외 19명
위탁연구기관명 : 금오공과대학교
위탁연구책임자 : 방대석
연구원 : 방대석 외 4명
참여기업명 : (주)한국티알
" : (주)신도산업
참여기업책임자 : 여희숙
" : 황동욱

보고서 초록

과제번호	3B-4-1	총연구기간	(2006.5.1~2010.3.31)	단계구분	3단계/총3단계
연구사업명	중사업명	21세기 프론티어연구개발사업			
	세부사업명	자원재활용기술개발사업			
연구과제명	중과제명				
	세부(단위)과제명	페타이어를 이용한 고무플라스틱 복합소재 양산화 기술개발			
주관연구책임자	김진국	해당 단계 참여연구원	총 :26명 내부 :19명 외부 : 7명	해당 단계 연구비	정부:1,105,000천원 민간 : 428,000천원 계: 1,534,000천원
주관연구기관 및 소속부서명	경상대학교 나노 신소재 공학부		참여기업	(주)한국티알, (주)신도산업	
위탁연구기관1	금오공과대학교		위탁연구책임자1	방 대 석	
위탁연구기관2			위탁연구책임자2		
위탁연구기관3			위탁연구책임자3		
요 약				보고서 면수	146
<p>본 기술개발에서는 페타이어를 재활용하기 위한 고무플라스틱 복합소재 생산 공정 구축과 제품화 기술개발을 목표로 하여 초기에는 환경친화소재인 폐고무/(폐)플라스틱 복합소재(TPV)를 개발하여, 제품 성형기술을 개발함으로써 새로운 복합재료소재를 생산하여 교통안전 용품인 라바콘, 주차블럭을 비롯하여 보도블럭 제품화기술을 개발함으로써 폐기물→친환경 소재→제품화를 이룩하였다. 재활용 제품의 표준화/규격화 작업으로서 GR인증과 환경마크를 획득하고자 한다.</p> <p>본 기술개발의 연구내용과 성과는 다음과 같다.</p> <ul style="list-style-type: none"> • 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> - 폐고무/(폐)플라스틱 복합소재(TPV)의 가공조건 설계 및 분석 - 페타이어 개질 공정의 설계 및 분석 - 페타이어 재활용 복합소재 양산화 공정 구축 - 시작품의 물성 평가(라바콘, 보도블럭, 주차블럭) • 연구 성과 <ul style="list-style-type: none"> - 페타이어를 이용한 고무플라스틱 복합소재 양산화 공정 구축 및 생산 - 사출성형 및 미세발포 가공기술개발로 인한 TPV 소재 제품 다양화 - 페타이어/폐플라스틱을 이용한 저비용복합소재 제조 기술개발 - 표준화/규격화를 통한 상품성 인증 					
색 인 어	한글	열가소성고무, 페타이어, 환경마크, 미세발포, 자원재활용			
	영어	Thermo Plastic Vulcanizate, Waste Tire, Environmental Mark, Micro-foaming, Resources Recycling			

요 약 문

I. 제 목

페타이어를 이용한 고무플라스틱 복합소재 양산화 기술개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

목적

페타이어를 재활용하기 위한 페타이어로 부터의 고무플라스틱 복합소재 제조 실용화와 개발소재를 이용한 제품화 및 표준화/규격화 기술개발을 통해 국내 페타이어 재활용의 원천기술 확보와 TPV(Thermoplastic Vulcanizate)소재 제품의 성형기술 발전

필요성

- 페타이어의 재활용
- 국내 페타이어 재활용 산업의 활성화 및 고부가가치화
- 친환경적인 소재의 개발
- 폐 TPV제품 생산기술 확보
- 수입대체 및 수출경쟁력 향상

III. 연구개발의 내용 및 범위

1차년도

- 적정가공 온도, 압력, rpm 등 결정
- peroxide이용 monomer grafting 공정
- TPV제품(제3세대 보도블럭), 금형설계 및 제작
- 성형기술 확립을 위한 미세발포 장치 설계 및 system 구축 기반
- 사출성형용 및 압출성형용 TPV 소재의 표준화/규격화

2차년도

- 양산화 가공조건 확립, 원료 개질 장치
- 시험편 제조(양산용 system) 및 물성평가
- 시작품 제작, 제품물성 조사 및 경제성 평가
- TPV 발포 공정개발, 가공조건 확립, 발포품 제조 및 특성규명
- 발포TPV 복합소재 특성분석 및 규격화
- 페타이어/폐플라스틱 TPV 복합소재의 특성분석 및 규격화

3차년도

- 원료 품질관리, 물질이송 원활화, 공정 효율화
- TPV 생산에 따른 판매가 결정, 1000톤/년 규모
- 적정 폐플라스틱 수지 등 원료 선정, 배합기술 확립(RCAD), 가공조건 확립, 시작품 제작 및 평가
- 신율, 인장강도, 경도, 제품의 품질 평가 및 표준화/규격화 작업 수행
- 생산에 따른 판매가 결정

4차년도

- 제품 선정 및 요구물성 조사, → 보도블럭(제3세대), 도로 안전용품 등 시작품 제작 및 평가(품질, 경제성)
- 소재 및 제품의 경제성 평가, 품질평가(표준화/규격화), 신율, 인장강도, 경도, 밀도(발포체인 경우), 제품의 품질 평가 및 표준화/규격화 작업 수행(GR인증, 환경마크 신청/승인)
- 페타이어/폐플라스틱 TPV소재의 제품응용 확대 가능성 타진(과속방지턱, 신발등)

IV. 연구개발결과

본 기술개발에서는 페타이어를 재활용하기 위한 고무플라스틱 복합소재 제조 실용화와 개발소재를 이용한 제품화 및 표준화/규격화를 목표로 하여 TPV 소재의 1,000톤/년 규모의 양산화 공정을 구축하고 가공 공정을 확립하였으며, 페타이어의 전처리 공정과 PP수지의 개질공정을 구축하여 소재의 물성을 향상시켰다. 또한 페타이어와 PP의 dynamic reaction을 규명 하였으며, 미세발포압출 성형기술의 개발을 통해 소재 및 제품의 고품질·고부가가치화를 이루었다. 개발소재를 이용한 시작품을 제작하고 물성을 조사하였으며, 이를 토대로 상품성 확보와 품질 신뢰도 향상을 위한 GR/환경마크 인증을 신청하여 현재 심사 중이다.

V. 연구개발결과의 활용계획

개발소재 및 제품

- TPV 소재 이용 제품의 응용분야 확대
- 소재 및 제품의 지속적인 품질 개선
- GR/환경마크 취득을 통한 소비자의 품질 신뢰도 확보

개발기술의 활용

- 기타 유기물 폐자원에의 기술 적용
- 기술이전 등을 통한 지적재산 활용

S U M M A R Y

(영 문 요 약 문)

Development of mass production of the thermoplastic elastomer using waste tire

Recently, rubber recycling has been paid attention due to an environmental interest. The rubber powder utilization is one of the attractive recycling methods for the waste tires. However, an economic problem has still existed. One method to overcome this economic problem is that the waste tires were ground and were surface modified which were induced to the rubber particles to have good mechanical properties and higher compatibility.

In this study, our chief objectives are commercialization of fabrication of rubber plastic composites and products using the WGRT(Waste Ground Rubber Tires) and standardization of the developed materials and products as well. We successfully established a processing line for the mass production of TPV(Thermoplastic Vulcanizate) in scale of 1000 ton per year. Also the pre-treatment process of the wasted ground tires and reforming PP(Polypropylene) was built in order to improve physical and mechanical properties of materials. The dynamic reaction technology in a twin screw extruder was extensively investigated in this project. The TPV made from WGRT(Waste Ground Rubber Tires) and PP-g-MA with the addition of compatibilizer SEBS-g-MA was found to be better mechanical properties than the TPV without the compatibilizer. This is due to the enhanced compatibility between PP-g-MA and WGRT. The enhanced compatibility may result from the reactivity of a MA group in PP-g-MA and a phenolic OH group in the WGRT. We also tried to achieve high quality of materials and products using the micro cellular foaming extrusion processing. The effects of processing conditions on the structure of TPV foams were investigated. It was found that higher saturation temperature resulted in larger cell size, lower cell density and relative density. We observed that the average cell size first increased then decreased with saturation pressure, whereas the cell density and relative density first decreased then increased. The abundance of foaming technology for TPV based on WGRT is recently enlarging their application fields. We fabricated trial products and investigated physical properties of the foamed products.

The trial products such as curb, rubber cone, car stopper and pallet were developed through this project. Among them, we applied curb, rubber cone and car stopper for the certification of Environment Mark/GR to secure merchantable quality and reliability of our products.

Our technology could be expected to have wide range of applications such as automobile parts, road safety goods, construction stuffs and households etc. Economically the technology will favorably cause import substitution effect in the domestic market. Also it is expected that this recycling concept positively affects the recycling of different solid waste products through the fusion of other technologies. Finally, these works may be easily industrialized compared to other sophisticated recycling technologies because of the low cost of raw materials and good physical properties of products.

C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction	13
1. Organization of the Subject	13
2. Background and Necessity	14
3. Objective	17
4. Scope and Measurement of Research Estimation	20
5. Schematic Plan	22
Chapter 2. The Status of Domestic and Foreign Technology Development	23
1. The technology powdering the waste tires	23
2. The technology modifying the waste tires	25
3. The technology of materials and product of TPV	27
4. The distinction of the study	28
Chapter 3. Research Scope and Results	29
1. Methods of Accomplishment of Research Area	29
2. Accomplishment of Research and Results	33
3. Development Processing Flow-chart of Material Balance	89
4. Economic Assessment	90
Chapter 4. Achievements and Contribution to Related Fields	91
1. R & D achievements	91
2. Achievements of Detail Objective	92
3. Accomplishment with an Overseas Level of Technique	93
4. Contribution of Technology Development on Other Related Filed	93
5. Qualitative Results	93
6. Quantitative Results	94
7. Supplementary Effect of R & D	94
8. Technical Contract and Accomplishment of Payment and Results	94

9. Results of Utility	95
10. Another Results	95
Chapter 5. Utilization Plan of the Results	100
1. Scientific Technical Application	100
2. Present Condition and Prospect of Domestic and International Market	100
3. Possibility of Commercialization	102
Chapter 6. Information on Foreign Technologies	104
1. Enforce a System of 'Total Recycle'	104
2. Australia : Putting Tires on The Recycling Road	104
3. China : Recycling Technology of Waste Tire	105
4. Future in Domestic Tire Industry	105
Chapter 7. References	108
Additional.....	115

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	13
1. 과제구성	13
2. 연구개발 배경 및 필요성	14
3. 연구개발 목표	17
4. 연구개발 평가의 착안점 및 척도	20
5. 연구개발 추진체계	22
제 2 장 국내외 기술개발 현황	23
1. 페타이어 분말화 기술	23
2. 페타이어 개질 기술	25
3. TPV 소재 및 제품화 기술	27
4. 본 과제를 통한 연구결과의 차별성	28
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	29
1. 연구범위 및 연구수행 방법	29
2. 연구수행 내용 및 결과	33
3. 개발공정 물질수지 흐름도	89
4. 경제성 분석	90
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	91
1. 당초계획 대비 최종목표 달성도	91
2. 세부연구목표의 달성도	92
3. 해외기술수준을 감안한 성취도	93
4. 관련분야 기술발전예의 기여도	93
5. 정성적 실적	93
6. 정량적 실적	94
7. 연구개발의 부수적 효과	94
8. 기술실시계약 및 기술료 납부 실적	94
9. 실용화 실적	95
10. 기타 실적	95

제 5 장 연구개발결과의 활용계획	100
1. 과학기술적 응용 잠재력	100
2. 국내외 시장 현황 및 전망	100
3. 사업화 가능성	102
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	104
1. 'Total recycle'제도의 시행	104
2. 호주, 폐타이어의 재활용 방안 모색	104
3. 중국, 폐타이어 재활용 기술	105
4. 국내 타이어 산업의 현황 및 전망	105
제 7 장 참고문헌	108
부록	115

제 1 장 연구개발과제의 개요

1. 과제구성

가. 업무 분담

구분	기관명	책임자	참여연구원	담당 분야
주관	경상대학교	김진국	19명	TPV제조 양산화 및 제품화 기술개발
위탁	금오공과대학교	방대석	4명	TPV소재 제품 표준화/규격화 환경마크 및 GR마크
참여 기업	(주)한국티알	여희숙		TPV 제조 양산공정 구축 및 생산
참여 기업	(주)신도산업	황동욱		TPV 보도블럭, 라바콘 및 주차블럭 생산 환경마크등 표준화/규격화 업무 협조

나. 연구개발비

총연구비		연도별 연구개발비				
		1차년도	2차년도	3차년도	4차년도	
정부출연금	1,105,000천원	280,000천원	280,000천원	269,000천원	276,000천원	
기업체 부담금	현금	143,000천원	40,000천원	39,000천원	40,000천원	24,000천원
	현물	286,000천원	60,000천원	68,000천원	60,000천원	98,000천원
	소계	429,000천원	100,000천원	107,000천원	100,000천원	122,000천원
합 계	1,534,000천원	380,000천원	387,000천원	369,000천원	398,000천원	

구 분	총연구비	1차년도	2차년도	3차년도	4차년도
주관기관	1,419,000천원	355,000천원	357,000천원	339,000천원	368,000천원
위탁기관	115,000천원	25,000천원	30,000천원	30,000천원	30,000천원
위탁기관	천원	천원	천원	천원	천원
위탁기관	천원	천원	천원	천원	천원
합 계	1,534,000천원	380,000천원	387,000천원	369,000천원	398,000천원

2. 연구개발 배경 및 필요성

가. 연구개발 배경

(1) 폐타이어 재활용 요구 증대

최근 전 세계적으로 폐타이어의 발생 및 처리에 관한 문제가 날로 심각해지고 있다. 폐타이어는 첫째, 부피가 커서 매립지 확보가 곤란한 점, 둘째, 연소 시 SOx의 발생으로 인해 2차 환경오염의 우려가 있는 점, 셋째, 자동차 산업의 발달로 인해 폐타이어 발생량이 해마다 증가하고 있다는 점에서 폐기물의 처리 방법에 대한 연구개발 중요성이 날로 증대되고 있다.

(2) 국내 폐타이어 재활용의 문제

현재 국내 폐타이어의 발생량은 해마다 증가하고 있으며, 그에 따라 폐타이어 발생 및 처리에 관한 문제가 날로 심각해지고 있는 실정이다. 국내 폐타이어 재활용 현황을 보면 재활용 실적 상 외형적으로는 큰 문제가 없어 보이지만 폐타이어의 주 이용분야가 시멘트 킬른 또는 단순 소각에 의한 열원으로의 이용이 약 60%를 차지한다는 점에서 폐타이어 재활용의 경제성 문제가 심각하게 나타나고 있다. 경제성 문제를 해결하기 위한 부가가치를 높이는 노력이 필요하다.

구 분				2005		2006		2007		2008	
				증량	구성비	증량	구성비	증량	구성비	증량	구성비
재활용 실적	가공이용	고무분말	25,008	9.1	33,092	11.7	40,126	13.4	46,042	15.0	
			1,396	0.5	2,538	0.9	3,377	1.1	4,019	1.3	
			26,404	9.6	35,630	12.6	43,503	14.5	50,062	16.3	
	열이용	시멘트 킬른	170,521	62	173,299	61.2	188,083	63	164,708	53.5	
			5,425	2	5,992	2.1	3,744	1.3	6,855	2.2	
			175,946	64	179,221	63.3	191,827	64.3	171,563	55.7	
	원형이용	매립장공 사용	7,939	2.9	7,075	2.5	6,564	2.2	4,899	1.6	
			2,708	1	1,480	0.5	2,910	1	1,423	0.5	
			10,647	3.9	8,555	3	9,474	3.2	6,322	2.1	
	계			212,997	77.5	223,406	78.9	244,804	82	227,946	74.0
	제 3 자	재생타이어 원단	26,445	9.6	23,759	8.4	23,693	7.9	21,774	7.1	
			27,755	10.1	24,619	8.7	24,366	8.2	32,503	10.6	
			54,200	19.7	48,378	17.1	48,059	16.1	54,277	17.7	
	재활용실적 합계			267,197	97.2	271,784	96	292,063	98.1	285,042	91.7
	기타			7,875	2.8	11,206	4	5,836	1.9	22,048	8.3
발생량			275,072	100	282,990	100	298,499	100	307,928	100	

<표.1> 국내 폐타이어 재활용 현황

<표.1>에서와 같이 현재 국내 폐타이어 재활용은 크게 원형이용, 열원이용, 가공이용의 세 가지 방법으로 이루어지고 있다. 첫째, 폐타이어를 원형 그대로 이용하는 방법은 별도의 처리비용이 들지 않기 때문에 세 가지 방법 중 가장 경제적이거나 폐타이어의 형태 및 기능이 양호해야 하며, 그에 따라 수요와 공급이 제한적이라는 문제점을 가지고 있다. 둘째, 폐타이어를 소각하여 열원으로 이용하는 방법의 경우 폐타이어

를 대량으로 처리할 수 있으며, 형태 및 기능에 대한 제한이 없지만 초기 시설비용이 높고, 일차원적인 단순 소각에 의한 열원 이용이라는 점에서 경제적으로 많은 문제점을 지니고 있다. 셋째, 폐타이어 분쇄 후 가공 이용하는 방법의 경우 폐자원으로부터 상품성 있는 제품을 창출한다는 점에서 높은 경제성 지니고 있으나, 아직까지 기술적 제약에 의해 활성화가 미흡한 실정이다.

(3) 폐타이어 분말 가공의 경제성

폐타이어를 분쇄 후 분말을 이용한 제품 가공은 폐자원으로부터 상품성 있는 제품을 만들어낸다는 점에서 아주 높은 경제성을 지니고 있다. 특히 자원재활용에 있어 경제성은 가장 중요한 척도이며, 이러한 고무 분말 이용의 경우 열원이용, 원형이용 등의 다른 방법과 비교하여 초기 투자비용은 더 낮거나 비슷한 수준이지만 상품가치성에 의한 수입에 의해 투자 회수기간이 더 짧게 나타난다. 따라서 폐타이어를 분쇄 후 분말을 이용한 제품가공 방법은 폐타이어를 재활용하는 방법 중 가장 우수한 방법이라고 할 수 있다.

구분		시멘트 킬른연료	고무분말	열병합 발전
처리규모		400개/시간 200만개/년 =18,000톤/년	200개/시간 120만개/년 =10,800톤/년	800개/시간 450만개/년 =40,000톤/년
시설투자비		1)설비개조비 :40억원 2)기타:10억원 계 : 50억원	1)설비비 :50억원 2)건물,토지등:20억원 계 : 70억원	1)설비비 :350억원 2)건물,토지등:50억원 계 : 400억원
경제성 분석	세전 이익	약2.5억	약10.5억	약18.5억
	투자 회수 기간	20년	8.6년	21.6년
자료제공		일본 Onoda사	독일 CONDOX사	미국 California 열병합발전소

<표2>폐타이어 재활용의 경제성

나. 연구개발의 필요성

(1)경제·산업적 측면

현재 국내 고무플라스틱 복합소재(TPV)의 시장은 년 간 10,000톤으로 추정되며, 이 중 50%이상을 수입에 의존하고 있어 이로 인한 수입액은 50,000백만 원으로 추정되고 있다. 이렇듯 현재 국내에서는 TPV제조와 성형기술의 미흡함으로 인해 제품의 해외의존도가 높으며, 그에 따라 해마다 많은 양의 외화가 낭비되고 있다. 또한 현재 국내 폐타이어 재활용 현황을 보면 시멘트 킬른 또는 단순 소각에 의한 열원으로의 이용이 약 60%를 차지하고 있으며, 그에 따른 경제성 문제가 심각하게 나타나고 있다. 따라서 지금까지 시멘트 킬른 또는 단순 소각에 의한 열원으로의 이용처럼 일차원적인 폐

타이어의 재활용이 아닌 폐자원으로부터의 고부가가치 제품 창출뿐만 아니라 시장에서의 대외의존도 탈피와 더불어 우수한 품질과 가격경쟁력을 무기로 해외 시장을 개척할 수 있는 TPV제조와 성형공정에 대한 독자적인 기술개발이 시급한 실정이다.

(2) 환경적 측면

세계는 자원고갈, 쾌적한 삶의 추구 등 지구 환경에 대한 관심이 고조되어 있다. 이에 대한 각국의 규제도 점점 엄격해가고 있는 실정이다. 이에 따른 정부의 관심도 산업전반에 미치는 영향을 고려하여 점점 높아지고 있는 추세이며, 특히 현 정부는 '저탄소 녹색성장'이라는 슬로건을 내걸고 환경 친화적인 산업을 장려하고 있다. 그 중 폐자원의 재활용은 저탄소 녹색성장에 완벽히 부합되는 중점적인 기술이며, 특히 폐타이어의 재활용 기술은 처리비용 절감과 함께 매립·소각에 의한 2차적 환경오염을 방지할 수 있다.

(3) 사회·문화적 측면

현재와 같은 대량생산, 대량소비, 대량 폐기형 경제사회가 지속되는 한 금세기 중반 이전에 주요 천연자원의 고갈과 폐기물 처리계의 수용력 결여 등으로 경제성장이 어려워질 것으로 예견되고 있다. 따라서 다음 세대에게 가용자원과 쾌적한 환경을 물려주어 지속가능한 개발이 영속되도록 하기 위해서는 폐기물의 재활용이 강조되는 시점이다. 1995년 기준으로 천연자원의 가체기한을 살펴보면 석탄 외의 석유·천연가스 등의 에너지자원은 50여년, 철은 70여년, 구리·납·아연은 20~30년 정도인 것으로 알려져 있다. 이와 같이 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 폐타이어 재활용기술 개발을 통한 자원 순환형 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 처리시설 입지에 대한 주민반대와 처리가 어려운 것들의 유입으로 그 수용력이 결여되는 문제를 해소하는 수단도 되기 때문이다. 즉, 폐타이어의 재활용은 소각이나 매립할 양을 감소시켜 처리를 용이하게 할뿐만 아니라 천연자원을 대체할 수 있는 자원화기술이 절실하다. 따라서 폐타이어로부터의 환경소재 제조는 대량 폐기형 산업사회로부터의 사회적 문제를 해결하여 줄 수 있다.

3. 연구개발 목표

가. 연구개발의 최종목표

- (1) 폐타이어를 재활용하기 위한 고무플라스틱 복합소재 제조 실용화와 개발소재를 이용한 제품화 및 표준화/규격화 기술개발.
- (2) 폐타이어를 이용한 고무플라스틱 복합소재 양산화 공정 구축 및 생산.
- (3) 사출성형 및 미세발포 가공기술개발로 인한 TPV 소재 제품 다양화.
- (4) 폐타이어/폐플라스틱을 이용한 저비용복합소재 제조 기술개발.
- (5) 표준화/규격화를 통한 상품성 취득(환경마크 인증)

나. 연차별 연구개발 목표 및 내용

구분	연구개발목표	연구개발내용 및 범위
1차년도	<ul style="list-style-type: none"> - 고무플라스틱 복합소재 제조 실용화 공정 실증시험 - 양산화 개질 공정 구축(modification system)을 위한 기술개발 - 제품화 성형기술 확립(사출성형 및 미세발포압출(micro-foaming extrusion) 성형) - 고무플라스틱 복합소재(TPV) 표준화/규격화 	<ul style="list-style-type: none"> - 적정가공 온도, 압력, rpm 등 결정 - peroxide이용 monomer grafting 공정 - TPV 제품, 금형설계 및 제작 - 성형기술 확립을 위한 미세발포 장치 설계 및 system 구축 기반 - 사출성형용 및 압축성형용 TPV 소재의 표준화/규격화
2차년도	<ul style="list-style-type: none"> - 고무플라스틱 복합소재 제조 실용화 공정 시스템 안정화(1,000톤/년 규모) - 복합소재 이용 시작품 제작 및 평가 - 페타이어와 폐플라스틱을 이용한 고무플라스틱 소재 제조 요소 기술 확립 - Micro-foaming 기반 기술 확립(Lab) - 발포 TPV 소재 표준화/규격화 	<ul style="list-style-type: none"> - 양산화 가공조건 확립, 원료 개질 장치 - 시험편 제조(양산용 system) 및 물성 평가, - 시작품 제작, 제품물성 조사 및 경제성 평가 - TPV 발포 공정개발, 가공조건 확립, 발포품 제조 및 특성규명 - 발포TPV 복합소재 특성분석 및 규격화 - 페타이어/폐플라스틱 TPV 복합소재의 특성분석 및 규격화

구분	연구개발목표	연구개발내용 및 범위
3차년도	<ul style="list-style-type: none"> - 고무플라스틱 복합소재 제조 실용화 공정의 효율화 - 페타이어와 페플라스틱을 이용한 고무플라스틱 소재 제조 기술개발 및 물성 평가 - 제품화 성형기술 개발 - TPV 제품의 표준화 및 규격화(신율, 인장강도, 경도 등) 	<ul style="list-style-type: none"> - 원료 품질관리, 물질이송 원활화, 공정 효율화 - TPV 생산에 따른 판매가 결정, 1000톤/년 규모 - 적정 페플라스틱 수지 등 원료 선정, 배합기술 확립(RCAD), 가공조건 확립, 시작품 제작 및 평가 - 신율, 인장강도, 경도, 제품의 품질 평가 및 표준화/규격화 작업 수행 - 생산에 따른 판매가 결정
4차년도	<ul style="list-style-type: none"> - 고무플라스틱 복합소재를 이용한 제품의 다양화 및 안정화 기술 확립(사출제품 및 미세발포 압출제품) - 고무플라스틱 복합소재 및 제품의 상품가치성 평가(목표 제품: 기존 재료와의 물성 및 장점 도출) - 소재이용 제품들의 표준화/규격화 - 환경마크 또는 GR인증 신청 - 최종평가 및 보고서 제출 	<ul style="list-style-type: none"> - 제품 선정 및 요구물성 조사, →주차블럭, 러버콘, 도로 안전용품 등 시작품 제작 및 평가(품질, 경제성) - 소재 및 제품의 경제성 평가, 품질 평가(표준화/규격화), 신율, 인장강도, 경도, 밀도(발포체인 경우), 제품의 품질 평가 및 표준화/규격화 작업 수행(GR인증, 환경마크 신청/승인) - 페타이어/페플라스틱 TPV소재의 제품응용 확대 가능성 타진

4. 연구평가의 착안점 및 척도

년도	세부연구목표	가중치	평가의 착안점 및 척도
1차년도 (2006)	양산용 폐고무/플라스틱(TPV) 제조 공정 실증시험	50	공정의 합리성 (제조 소재의 물성) 인장강도 7Mpa, 신율 200%
	양산용 개질공정구축을 위한 기술개발	10	개질공정의양산화에 합리성
	시작품 선정 및 mold 제작	10	금형설계도 작성여부
	TPV의 적정 미세발포 압출 장치 구축	10	미세발포장치 설계도 및 구축 여부
	표준화/규격화를 위한 페타이어/PP TPV 복합소재의 물성평가	20	소재 평가물성 및 평가방법 제시여부 인장강도 7MPa, 신율 150% 이상
2차년도 (2007)	양산용 폐고무/플라스틱(TPV) 소재 제조 system 안정화	30	1,000톤/년 이상 system 구축 및 양산화 여부
	양산용 TPV 시편제조 및 특성조사	20	시편 물성 인장강도 10 MPa, 신율 250% 이상
	제품에의 응용(시작품제작)	30	제품 설계도 시작품 제작 여부 물성평가 및 경제성 평가
	TPV microfoaming 공정구축 및 적정 가공조건 확립	10	TPV 미세 발포 여부
	페타이어/페플라스틱 소재 제조 요소기술 확립	10	시편의 제조 여부 및 물성 , 경제성 인장강도 10 MPa, 신율 200% 이상

년도	세부연구목표	가중치	평가의 착안점 및 척도
3차년도 (2008)	양산화 공정의 효율화 조건 확립	40	물성 및 경제성, 적정성
	복합소재 생산		
	페타이어/페플라스틱 제조 formulation 개발	40	KSM 6710 규정에 적합성 및 시편 물성 시작품 제작 여부 인장강도 10 MPa, 신율 200% 이상
	복합소재 이용 제품의 표준화 및 규격화	20	응용제품의 요구물성제시(인장강도 10 MPa, 신율 200% 이상)
4차년도 최종평가	TPV 소재 제품의 다양화 및 안정화	40	시작품이 응용제품의 요구물성 적합성 여부 (요구물성 : 인장강도 6 MPa, 신율 : 200% 이상)
	고무플라스틱 복합소재 및 제품의 상품가치성 평가 확립	40	기존 TPV 소재 및 제품 경제성 평가 결과품질평가 결과 상품적합성
	복합소재 응용 제품(라바콘, 주차블럭) 도로안전용품)의 특성조사 및 표준화 및 규격화	20	응용제품의 물성제시 및 품질인증 신청 또는 인증결과 제시 여부

5. 연구개발 추진체계

연구기관	주관기관	참여기업	위탁기관 1
1차년도	<p>TPV 양산용 공정 시스템 구축</p> <p>양산용 TPV 제조 system 구축</p> <p>개질공정 구축</p> <p>시작품 제작용 제품설계 및 금형 설계</p> <p>TPV 적정 미세발포 압출장치 구축</p>	<p>TPV 양산화 공정 구축 및 소재 제조</p> <p>개질공정 구축</p> <p>양산용 TPV 제조 system 구축</p>	<p>소재 및 제품의 표준화/규격화</p> <p>적정물성을 갖는 환경친화적 소재 TPV 제조</p>
2차년도	<p>TPV 소재 제조 system 구축</p> <p>제품에의 응용</p> <p>TPV microfoaming 적정 가공조건 확립</p> <p>페타이어/페플라ستيك 소재 제조 기초기술 확립</p>	<p>양산용 TPV 시편 제조 및 특성조사</p> <p>시작품제작</p> <p>페타이어/페플라ستيك 소재 제조 기초기술 확립</p>	<p>TPV 발포제품 표준화/규격화</p>
3차년도	<p>페타이어/페플라ستيك 제조 formulation 개발</p> <p>제조 가공조건 확립</p> <p>배합조건 확립</p> <p>복합소재 제조</p>	<p>시편제조 및 물성평가</p> <p>양산화 공정의 효율화 조건 확립</p>	<p>제품의 표준화 및 규격화</p>
4차년도	<p>제품의 다양화 및 양산화 기술 확립</p> <p>제품 선정</p> <p>제품 물성조사 및 특성규명</p> <p>최종평가</p> <p>최종 보고서 작성</p>	<p>사출성형 및 발포 제품 제조 시작품 제작</p> <p>보고서 작성</p>	<p>제품의 경제성 평가</p> <p>보고서 작성</p>

제 2 장 국내외 기술개발 현황

1. 페타이어 분말화 기술

가. 국외

분말화 기술에는 상온 파쇄방식과 저온 냉동 파쇄방식이 알려져 있고, 최근 공냉식 파쇄법이 개발되었다. 분말화공정의 세계적인 추세는 고무분말 제품의 활성화를 시키기 위하여 미세분말(80mesh) 공정으로 가고 있는 실정이다. 현재 미세분말 기술개발로 미국의 Baker Rubber사가 Wet Grinding Mill Method로 100mesh 이하로 분말화 공정을 개발하고 있는 중이며, 러시아에서 방폭 방법으로 100mesh까지 실험실적으로 이루어졌다. 상업화된 것으로는 유럽의 Continental Tire사와 Elden사 미국의 Rouse Rubber사 등에서 상온분쇄, 냉동분쇄 분말을 판매하고 있다.

- 해외 개발 중 기술(상업화 안된 기술)

- 러시아 ① high temperature shear powdering technology
② 방폭 분말화 기술
- 미국 : 공명 분말화 기술(Resonance Disintegration)

<Table.3> 상온/냉동파쇄방식 시설사례 비교

구분	상온파쇄방식	냉동파쇄방식	공냉식 파쇄법
주요 공정			
회사	·독일 WASUN사 ·독일 PENUGUM사 ·덴마크 LENAN사	·독일 INTEC사 ·체코 REFFOR-RECYCLING사	·체코 TUBAHHOLD사 ·미국 CRT사

나. 국내

국내의 페타이어 처리 현황은 대한타이어공업협회가 주관 하에 처리하고 있으며 2003년부터는 예치금제로부터 생산자 책임 재활용제로 전환되어 관리하고 있다. 분말 재활용에 있어서는 상온 분쇄법으로 최근까지 한국자원재생공사가 시화공장에서 운영을 하였지

만 현재는 분말생산을 중단한 상태이다. 한국자원재생공사를 대신해 페타이어분말 대량 생산을 (주)코오롱건설과 한국가스공사의 합작회사인 (주)크리오텍이 2006년부터 상온 분쇄법으로 50mesh 분말까지 생산하고 있다. 향후 LNG를 이용한 냉동 분쇄법으로 미세분말을 포함하여 연간 12,000톤 생산계획하고 있다. 이밖에 부성종합산업사, 대종화학, (주)삼우 등이 있는데 분말사업이 영세화되어 있어 미세분말화까지는 개발이 이루어지지 않는 실정이다.

- 본 실험실 분말화 기술

본 실험실에서는 프론티어사업 1단계(2000~2003) 연구를 수행하여 페타이어 미세분말 제조 분쇄 system(pilot)을 구축하였다.(Fig. 1) Fig. 1의 system은 금속과 이물질이 분리된 페타이어 chip(15~20mm)을 입도 3~5mm 정도의 분말로 granulator(Fig.1의 왼쪽)에서 분쇄한 후 이를 분쇄기의 투입구로 투입시켜 분쇄구의 작동으로 인하여 분쇄되는데 미세 분쇄기의 distributor에 원료를 분할해 주어 단계적으로 분쇄가 이루어진다. (crusing, cutting, grinding 등으로 순차적으로 진행됨) 분쇄된 분말의 분쇄기 본체에서 back filler 가 설치되어 있는 cyclone으로 빠져나가고 분쇄 안 된 분말은 분쇄기 속에 남아 계속 분쇄가 진행된다.

분쇄된 분말들은 포집구로 cyclone으로 공기로 인하여 포집되게 되는데 포집구에서 공기를 빼주기 때문에 분쇄기 안의 공기 순환이 되어 폐고무 마찰에 의한 열의 발생을 최소화하고 또한 냉각 챔버를 부착하여 열의 발생을 최소화하여 분말의 특성유지를 하게 하였다. cyclone으로 포집된 미세분말은 배출구를 통하여 배출되게 된다. (특허 제0339265 호) 이 system은 상온 분쇄식 system으로 구축을 하여 종래의 냉동분쇄 방법으로도만 미세 분말이 가능하던 것을 극복하고 입도 80mesh 정도의 미세분말이 제조가능하게 되었으며 저소음, 저진동의 효율성을 증대시켜 작업안정성 향상하였다. 이는 종래에 냉동분쇄만으로 가능한 미세분말의 제조가 상온분쇄 방법으로 발생열을 분산하여 줌으로서 또한 분쇄 방법의 개발로 인하여 가능하게 하였다.

Granulator

미세분쇄기

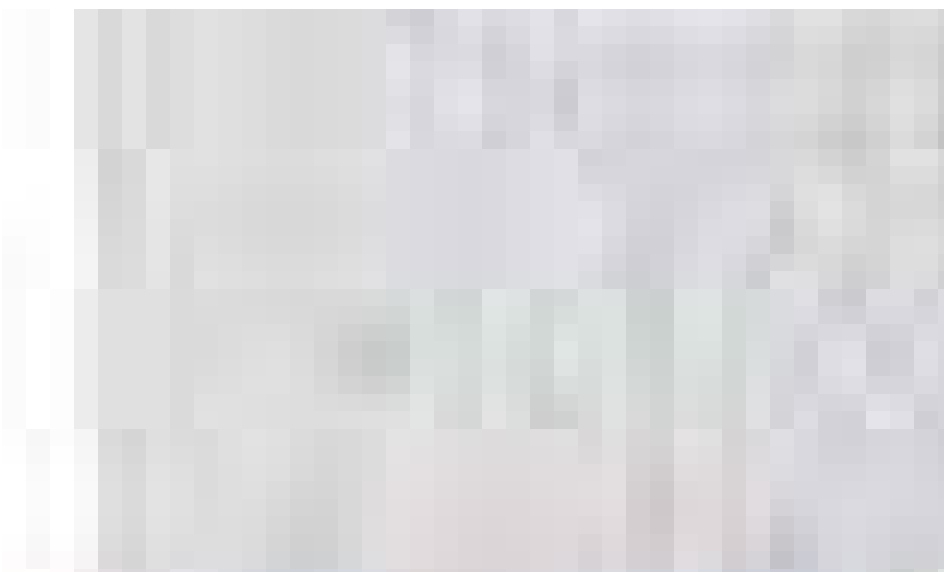


Fig. 1. 본 연구실 보유의 분말화 공정 system (pilot).

2. 분말개질 기술

가. 국외

고분자 표면개질 방법은 크게 화학적 처리방법과 물리적 처리방법으로 구분되는데 세부적으로는 액상화학처리법, 기상(산화)처리법, 방사선과 자외선을 이용한 고분자 그래프트중합, 플라즈마 및 이온빔 조사법 등이 있으며, 고무분말에 활성화기를 도입하는 방법이다. 유럽의 Vredenstein사는 고무분말에 반응성가스인 염소가스로 처리하여 개질분말을 판매하고 있으며, Huls사는 화학적 결합 재료 전처리 하고 있다. 또한 미국의 Composite Particle사도 기상처리법으로 처리하고 판매하고 있다. 이중 최근 가장 연구가 활발한 것이 Akron 대학의 초음파처리법이나 아직 상업화하지 못하고 있다. 경쟁력을 갖춘 개질방법으로서는 연속식 방법이 요구된다.

나. 국내

- 본 실험실

국내에서 폐고무 개질방법으로 여러 가지 처리법이 개발되어 있지만 Fig. 3에 4kW의 초음파 발생으로 수냉식으로 ultrasonic horn을 냉각시켜 양산화 system을 구축하여 1단계 참여기업인 (주)평화특수고무에 설치하였다. 본 실험실에서는 양산화 system을 고려한 연속식방법으로서의 초음파 환형 진동자를 이용한 폐고무 표면 개질장치(특허 제 0542111호), 회전식 초음파 처리를 이용한 고분자 분말 표면 개질장치(Fig. 4, 특허 제 0529238호), 감마선을 이용한 폐고무 개질장치(특허 제 0468324호), 마이크로파를 이용한 폐고무 표면개질 방법(특허 제 0513742호) 방법을 개발하였다. 또한 경희대 류승훈 교수 그룹에서는 물리적 개질방법이 아닌 화학적 개질방법으로 UV를 이용한 아민기 grafting 기술 (Fig. 5) 및 과산화물을 이용한 아민기 grafting 개질기술을 동시에 개발하였다.

Fig. 2 본 연구실보유 Ozone/ultrasonic 개질 system(pilot).



Fig. 3 양산용 초음파 개질 system.



Fig. 4 회전식 초음파 처리장치

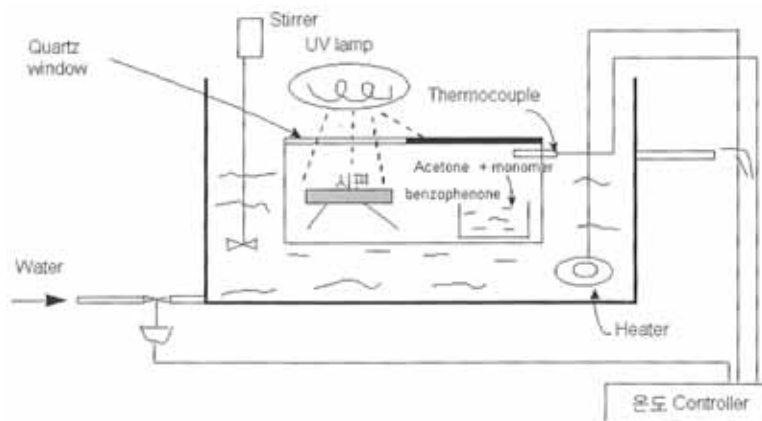


Fig. 5 UV grafting 처리장치

3. TPV 소재 및 제품화 기술

가. 국내

(1) 고무플라스틱 복합소재

현재 페타이어 분말과 플라스틱의 혼합에 관한 연구는 몇몇 연구팀에 의해 연구되고 있지만, 기존의 연구는 미세 폐고무 분말이 아닌 입도가 큰 분말의 사용으로 요구하는 물성에 크게 뒤떨어져 연구단계에 머물고 있고, TPV 개념이 아닌 페타이어를 충전제로 사용한 단순 블렌드의 개념이었다. 하지만 본 연구에서는 1단계에서 페타이어 초음파 개질 분말로 바라스트매트와(Fig. 6) 방진고무(Fig. 7)제조 양산화 기술개발을 이룩하였고, 2단계에서는 페타이어분말과 플라스틱 수지간의 dynamic reaction 기술개발로 자동차용 brake pedal cover(Fig. 8) 및 쓰레기분리 수거함 wheel(Fig. 9)의 시작품을 사출성형으로 제작함으로써 제품화 기술을 바탕으로 친환경 복합소재에 대한 양산화 system 구축과 제품구성에 상당한 영향을 발휘하리라 생각된다. 특히 본 연구의 2단계(2003~2006) 위탁연구기관이었던 경희대학교 류승훈 교수 연구팀에 의해 양산용 페타이어분말 반응성 monomer grafting 기술을 확립하여 페타이어와 플라스틱의 복합소재 제조 양산화 시 상용성(compatibility) 증진에 크게 기여할 것으로 기대된다.

(2) 각종 열가소성 제품

열가소성 탄성체는 기존고무가 나타내는 탄성을 지님과 동시에 플라스틱이 지니는 가공이 용이하다는 점이 장점인 재료로써 자동차 부품 및 호스, 튜브, 가스켓, 수송용 벨트 등의 응용분야에서 기존의 가황고무나 플라스틱을 대체하고 있으며, 새로운 용도개발이 급속히 이루어지고 있다. 열가소성 고무 가황체 중 TPV(Thermoplastic Vulcanizate)는 기존의 열경화성 가황고무의 독특한 특징인 높은 신장율(~1000%)을 나타냄과 동시에 기존의 열가소성 플라스틱의 성형기법으로 다양한 형태의 가공이 가능한 열가소성 탄성재료로써, 최근 자동차 고무부품을 비롯한 스포츠 용품, 의료용 소재, 기계부품 등과 같은 다양한 분야에 응용이 시도되고 있다.

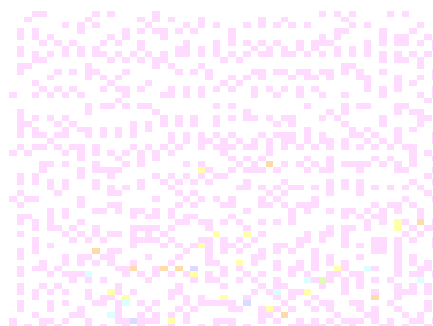


Fig. 6 개질 바라스트매트.



Fig. 7 방진·방음매트.



Fig. 8 브레이크 페달 cover

<본 연구개발 시작품 TPV 이용제품>



Fig. 9 쓰레기 분리수거함 바퀴

<본 연구개발 시작품 TPV 이용제품>

나. 국외

(1) 고무플라스틱 복합소재

일본 및 유럽에서는 고무플라스틱 복합소재의 경우 페타이어 분말과 플라스틱의 복합소재는 시도되지 않고 있고 다만 기업체에서의 폐고무가 아닌 virgin 고무를 이용한 TPV는 이미 상품화되어 있고 이에 대한 연구와 개발이 활발하다. 하지만 일본의 Toyota 사에서는 페타이어분말이 아닌 폐 EPDM 분말과 플라스틱 수지를 압출기 내에서 블렌딩시키는 연구를 현재 계속 진행하고 있다.

○ 미국

Akron Univ.의 Isayev 교수 연구팀에서 수년전부터 초음파 처리를 통한 폐고무의 개질로 폐고무와 플라스틱의 블렌드 기술은 정립되었지만 이를 이용한 제품화 기술은 아직 진행되고 있지 않고 있다. 한편 세계적인 추세에 따라 AES사(santoprene), Dupont사 등 TPV에 대한 개발과 상품판매가 활발히 이루어지고 있다.

4. 본 과제를 통한 연구결과의 차별성(독창성)

개발 기술 내용	국내외 타 기술과의 비교(차별성 여부)
페타이어와 플라스틱의 복합소재	타 기술은 고무와 플라스틱의 복합소재이며, 폐기물과의 복합소재는 아니다.
제품화 기술	도로안전용품 (주차블럭, 라바콘, 보도블럭)
PP 개질	PP에 MA를 grafting 개질 처리하여 고성능의 물성 구현
Dynamic Reaction	페타이어 분말과 플라스틱 수지의 Dynamic Reaction을 통한 물성 및 기계적 성질 향상
발포공정	초임계 유체를 이용한 TPV 발포공정

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

1. 연구범위 및 연구수행 방법

<1차년도>

연구범위	연구수행 방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용
고무플라스틱 복합소재 제조 실용화 기술개발	양산용 페고무/플라스틱 (TPV) 제조 공정 실증시험	적정가공 온도, 압력, rpm 등 결정
	고분자 개질공정구축을 위 한 기술개발	peroxide이용 monomer grafting 공 정
제품화 성형기 술 확립	시작품 선정 및 mold 제작	① 제품설계 ② 금형설계 및 제작
	TPV의 적정 미세발포 압출 장치 구축	① 미세발포 장치 설계 ② system 구축기반
고무플라스틱 복합소재 표준 화/규격화	표준화/규격화를 위한 페타 이어/PP TPV 복합소재의 물성평가	페타이어/PP 조성별, 오일함량별, 성형방법별 물성평가(비중, 경도, 인 장특성 등)
	페타이어/PP TPV 복합소재 의 표준화/규격화	사출성형용 및 압축성형용 TPV 소 재의 표준화/규격화

<2차년도>

연구 범위	연구수행 방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용
고무플라스틱 복합소재 제조 실용화 공정 시스템	양산용 폐고무/플라스틱(TPV) 소재 제조 system 안정화	① 적정 제조 가공조건 확립 ② 혼합장치 효율화 ③ 원료 개질 장치
	양산용 TPV 시편제조 및 특성조사	① 시험편 제조(양산용 system) 및 물 성평가 ② RCAD 프로그램 적용
복합소재 이용 시작품 제작 및 평가	제품에의 응용(시작품제작)	① 금형제작 ② 시작품제작 ③ 제품물성 조사 및 경제성 평가
제품화 성형기술 확립	TPV microfoaming 공정구축 및 적정 가공조건 확립	① TPV 발포 공정개발 ② 가공조건 확립 ③ 발포체(foam)제조 및 특성규명
	페타이어/PP 발포 TPV 표준화/규격화	① 발포TPV 복합소재 특성분석 및 표 준화/규격화
페타이어와 페플라스틱을 이용한 고무플라스틱 소재 제조 요소 기술	페타이어/페플라스틱 소재 제조 요소기술 확립	① 상용화제 선정 ② 기계선정 ③ 가공조건 확립 ④ 시편제조 및 평가 ⑤ 페타이어/페플라스틱 TPV 복합소 재의 특성분석 및 표준화/규격화

<3차년도>

연구범위	연구수행 방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용
고무플라스틱 복합소재 양산화 공정의 효율화	양산화 공정의 효율화 조건 확립	① 원료 품질관리 ② 물질이송 원활화
	복합소재 생산	① TPV 생산에 따른 판매가 결정 ② 1000톤/년 규모 ③ 양산 TPV물성조사
페타이어와 페플라ستيك을 이용한 고무플라스틱 소재 제조	페타이어/페플라ستيك 제조 formulation 개발	① 적정 페플라ستيك 수지 등 원료 선정 ② 배합기술 확립(RCAD) ③ 가공조건 확립 ④ 시작품 제작 및 평가
페타이어/PP TPV 응용제품의 표준화 및 규격화	복합소재 이용 제품 (도로안전용품)의 표준화 및 규격화	① 신율, 인장강도, 경도 ② 제품의 품질 평가 및 표준화/규격 화 작업 수행

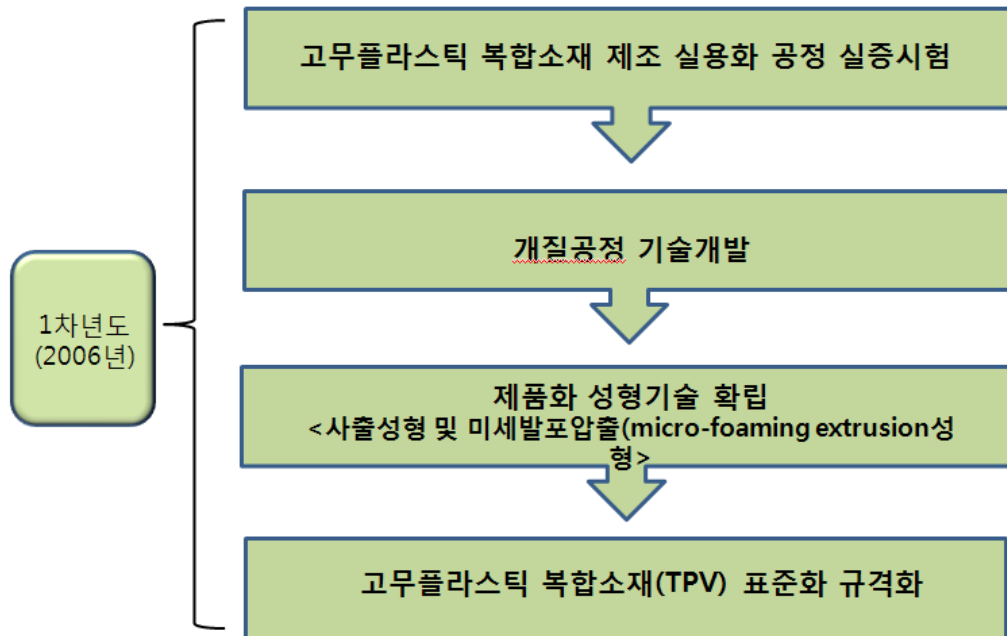
<4차년도>

연구 범위	연구수행 방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용
고무플라스틱 복합소재를 이용한 제품의 다양화 및 안정화 기술 확립	TPV 소재 제품의 다양화 및 안정화	<ul style="list-style-type: none"> ① 제품 선정 및 요구물성 조사 ② 사출제품 제작(시작품) ③ 시작품 평가(품질, 경제성)
고무플라스틱 복합소재 및 제품의 상품가치성 평가	고무플라스틱 복합소재 및 제품의 상품가치성 평가 확립	<ul style="list-style-type: none"> ① 소재 및 제품의 경제성 평가 ② 품질평가(표준화/규격화)
페타이어/페플라스틱 TPV 응용제품의 표준화/규격화	복합소재 응용 제품(castor, 도로안전용품)의 특성조사 및 표준화 및 규격화	<ul style="list-style-type: none"> ① 신율, 인장강도, 경도, 밀도(발포체인 경우) ② 제품의 품질 평가 및 표준화/규격화 작업 수행(환경마크 신청/승인) ③ 페타이어/페플라스틱 TPV소재의 제품응용 확대 가능성 타진

2. 연구수행 내용 및 결과

가. 1차년도 연구수행 내용 및 결과

(1) 1차년도 연구수행 목표 및 내용



(2) 1차년도 연구수행 결과

① 고무플라스틱 복합소재 제조 실용화 공정 실증실험

본 기술개발의 2단계에서는 고무플라스틱 복합소재 pilot system(100톤/년)을 구축 하였으며, 이를 기반으로 하여 본 3단계 연구개발에서는 PP와 waste powder를 이용한 TPV 제조 핵심공정(Dynamic reaction process)구축하여 구축된 양산화 공정에서 적정가 공 온도, 압력, rpm 등을 실증실험을 통해 결정하여 TPV 소재의 양산화 가능성을 확보 하였다.

Fig. 10. TPV 제조 핵심공정(생산능력 : 1000 톤/년 이상)



② Dynamic reaction process

본 기술개발에서는 TPV 제조 핵심공정을 구축하여 압출기 내에서 PP와 페타이어분말의 계면사이를 서로 반응시키는 dynamic reaction을 통한 가공방법을 사용하였다. dynamic reaction process는 반응성기를 가지고 있는 혼합물이 압출기 내에서 충분한 시간동안 체류되면서 동적반응에 의해 고무적 성질과 함께 열가소성 수지의 성질을 갖게 된다. dynamic reaction process에서 가장 중요한 요소는 압출기 내에서 동적반응에 필요한 충분한 체류시간을 갖는 적정 Screw조합이 필수적이다. 본 기술개발에서는 Screw조합에 따른 PP/WGRT(Polypropylene/Wastegroundtirepowder) 복합소재의 물성변화를 조사하여 최적의 Screw조합을 선정하였으며, 압출기 내에서의 Screw구간별 혼합물의 FTIR Peak 와 Morphology의 분석을 통해 Dynamic reaction을 확인하였다.

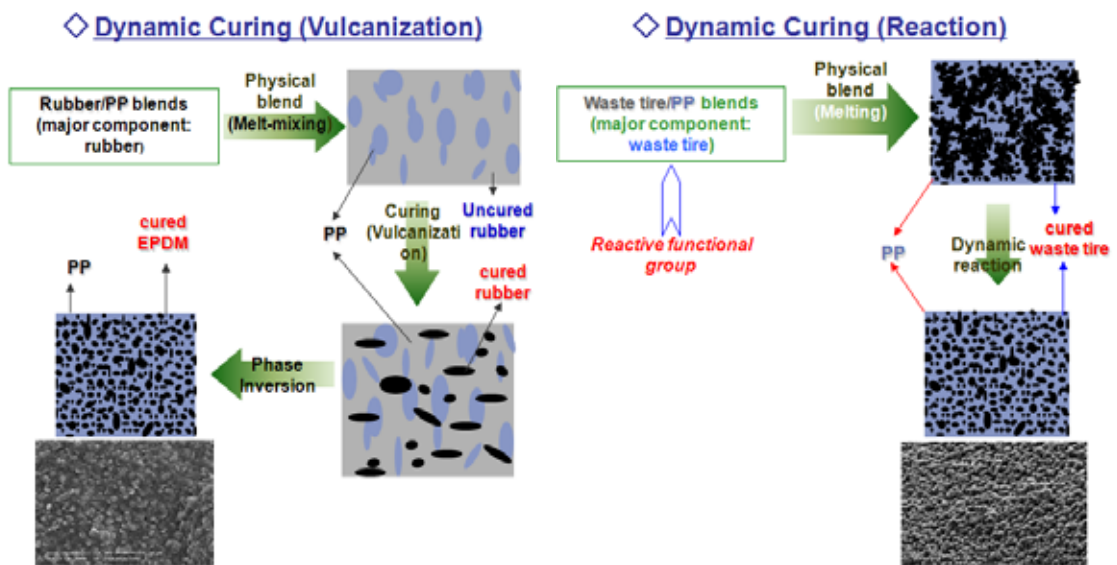


Fig. 11. Dynamic Vulcanization & Dynamic Reaction Mechanism

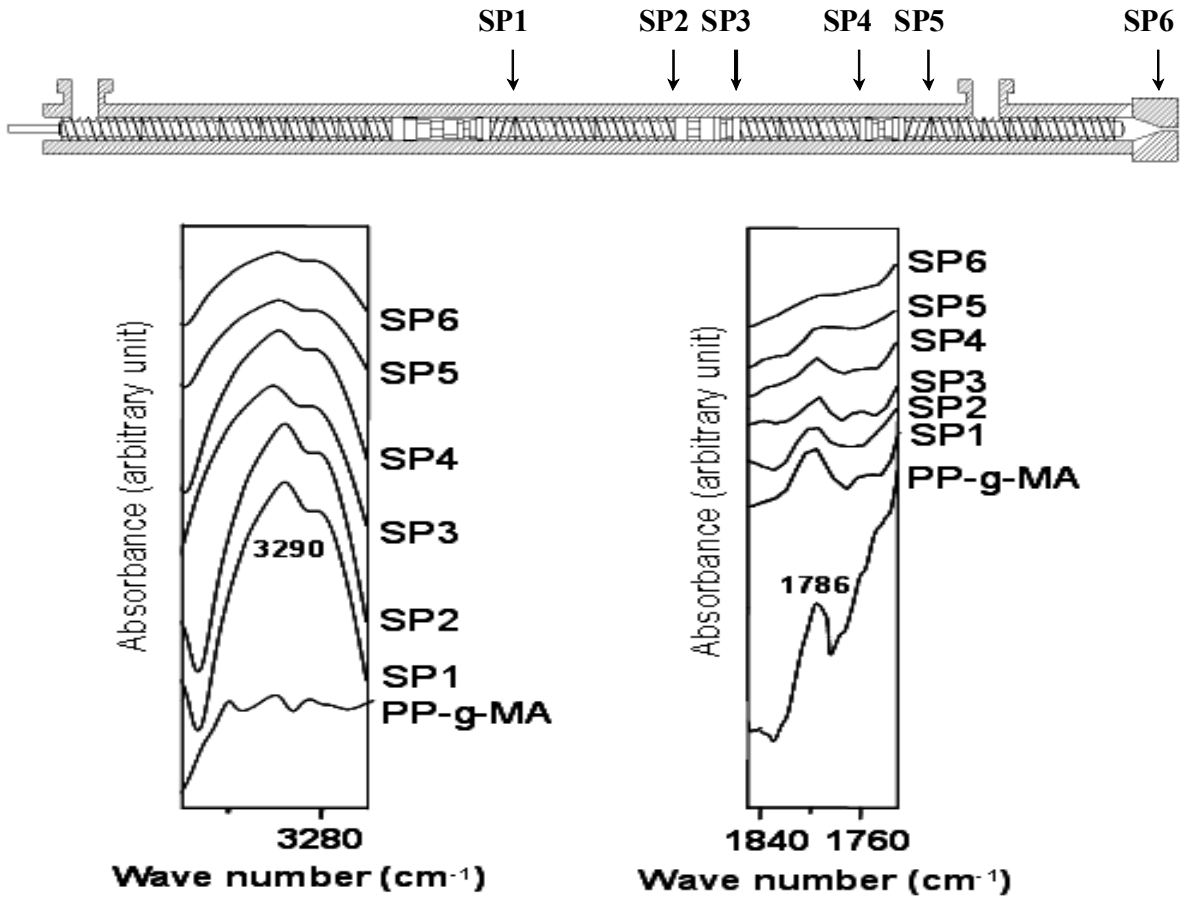


Fig. 12. Screw구간 별 PP-g-MA/WGRT의 FTIR peak 변화

Screw구간 별 PP-g-MA/WGRT의 FTIR peak변화 관찰 결과 3290cm⁻¹ 부분에서 WGRT OH 그룹의 Peak를 확인할 수 있었으며, Screw구간이 경과할수록 peak의 크기가 감소하는 것이 관찰 되었다. 또한 1786cm⁻¹ 부분에서 MA의 C=O Peak를 확인하였으며, WGRT OH 그룹의 Peak와 마찬가지로 Screw구간이 경과함에 따라 Peak의 세기가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 두 가지 Peak변화를 통해 압출기 내에서 Melt Processing동안 Dynamic Reaction이 진행됨을 알 수 있었다.

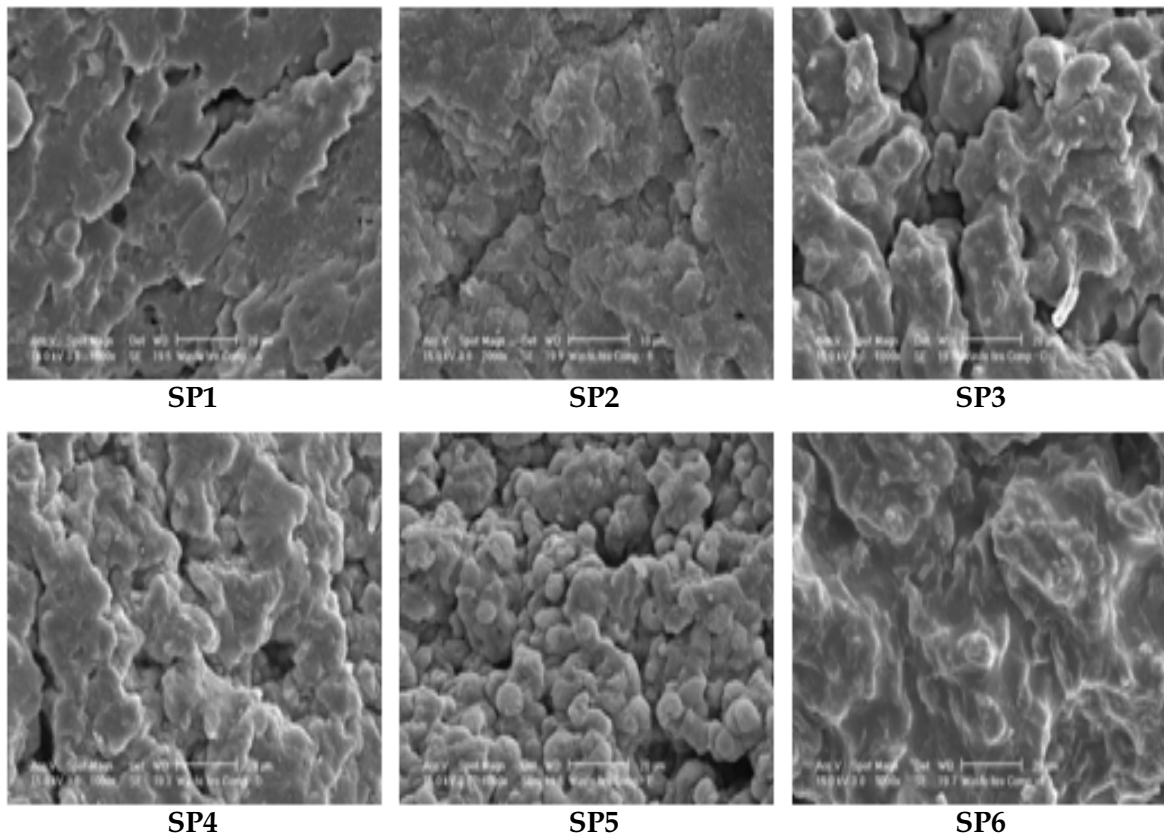


Fig. 13. Screw구간 별 혼합물의 Morphology 변화

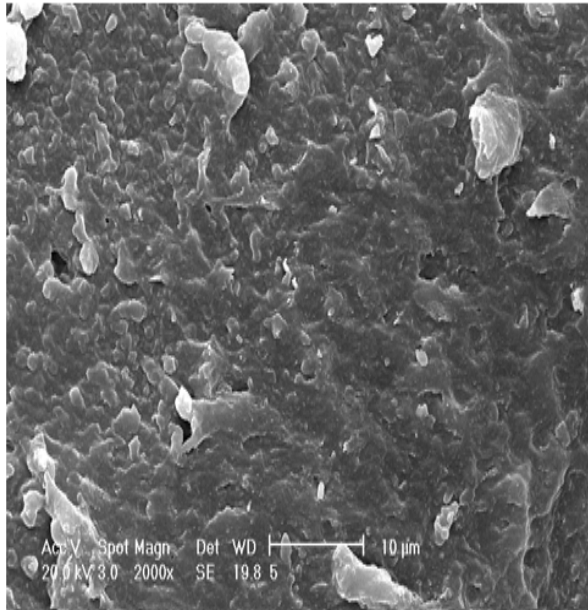
Screw구간이 경과함에 따라 rubber matrix/PP domain에서 PP matrix/rubber domain으로 변화와 함께 PP와 WGRT의 혼합을 관찰 할 수 있었으며, 이를 통해 반응경과에 따른 PP-g-MA/WGRT의 Morphology 변화를 알 수 있었다.

③ 개질공정 기술개발

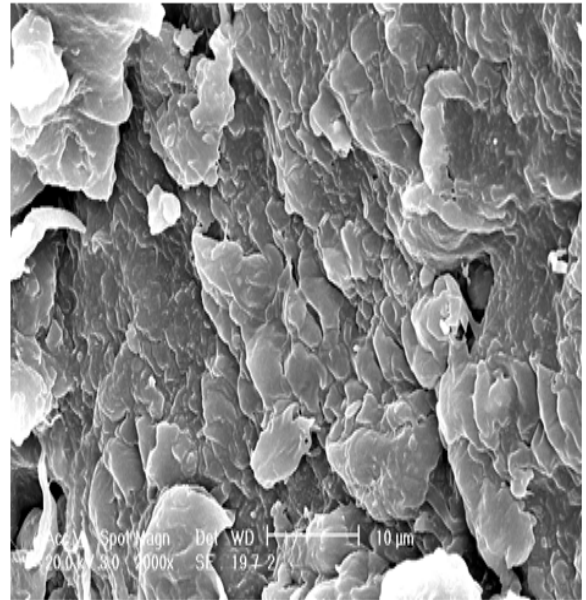
양산용 개질공정구축을 위한 기술개발로서 페타이어의 개질공정과 플라스틱 수지 개질공정을 구축하였다.

○페타이어 개질공정

페타이어 개질공정은 초음파를 이용한 개질공정을 선정하여 초음파 장치의 연속 개질공정 System을 설계하였으며, SEM을 이용하여 개질된 페타이어 분말을 형태학적으로 분석하였다.



untreated



ultrasonic treated

Fig. 14. untreated & ultrasonic treated 페타이어분말



Fig. 15. 초음파를 이용한 페타이어 연속 개질장치

○플라스틱 수지 개질공정

고무플라스틱복합소재(TPV)가 제대로 된 물성 및 특성을 발휘하기 위해서는 두 가지 물질의 단순 혼합이 아닌 두 물질사이의 반응이 일어나야 한다. 따라서 본 기술개발에서는 PP에 반응성기를 도입하기 위해 PP를 개질시키기 위한 연구를 진행하였으며, PP를 개질시키기 위한 방법으로 PP에 MA(Maleic anhydride)를 grafting시키는 방법을 선정하였다. PP와 MA의 grafting반응 메카니즘은 다음과 같다.

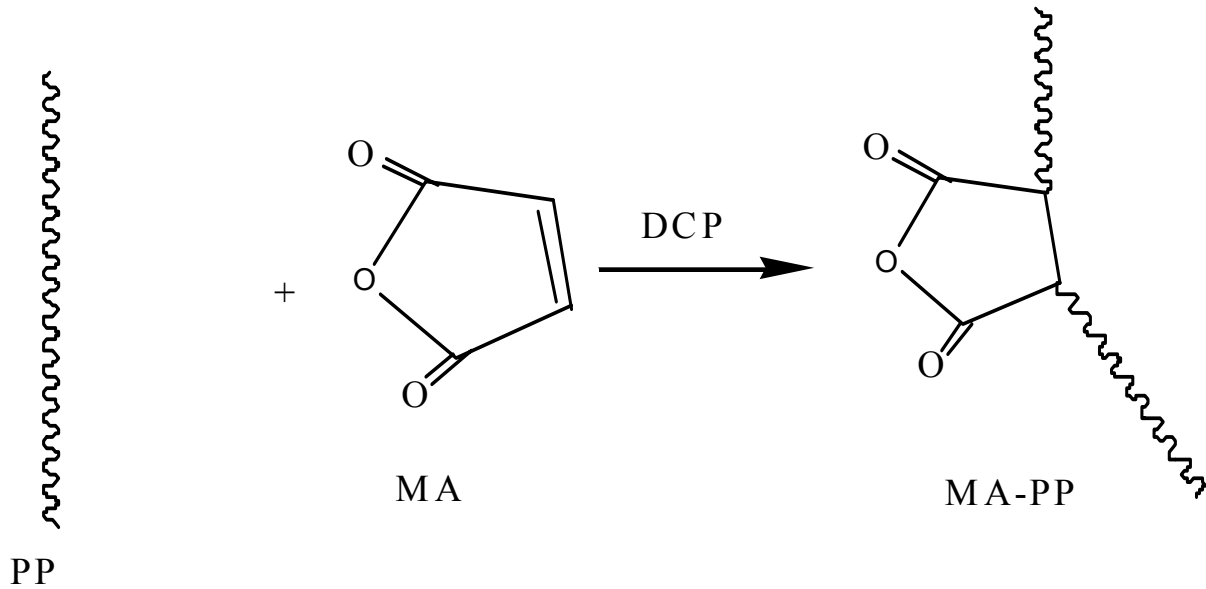


Fig. 15. PP-g-MA 반응 메카니즘

PP에 MA기를 도입시키면 PP에 grafting되어있는 MA기가 반응성기로 작용하여 페타이어 분말에 존재하는 -OH기와의 반응성이 향상되어 물성이 증가한다. PP-g-MA와 페타이어 분말의 반응 메카니즘은 다음과 같다.

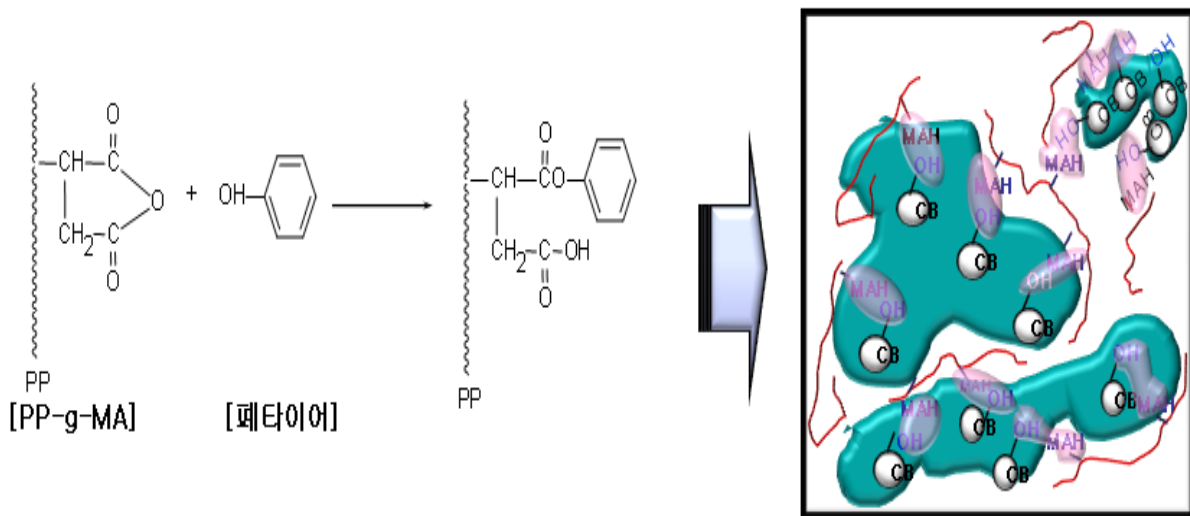


Fig. 16. PP-g-MA와 페타이어 분말의 반응 메카니즘

PP(100wt%)/MA(2wt%)에 반응을 위한 peroxide(0.2wt%)를 첨가한 후 2분간 mechanical mixing을 거쳐 압출기 내에 투입하여 PP-g-MA를 제조하였으며, PP에 MA의 grafting을 확인하기 위하여 FTIR로 분석하였다. 각각의 PP와 MA의 FTIR peak를 분석한 후에 압출기내에서 제조한 PP-g-MA를 분석한 결과 Wavenumber[cm-1] 1854, 1790, 1710에서 PP-g-MA peak를 확인할 수 있었으며, 이를 토대로 PP에 MA가 성공적으로 grafting되었다는 것을 알 수 있었다. 카보닐(carbonyls) 그룹이 1790cm⁻¹에서 강한 피크가 나타났으며, 약한 흡수 피크가 1854cm⁻¹에서 관찰되었다. 이는 PP backbone에 그래프팅 되어있는 Succinic anhydride ring의 symmetric C=O stretching vibration과 asymmetric C=O stretching vibration에 의해서 피크가 나타남을 알 수 있다. 그리고 1710cm⁻¹에서도 succinic acid의 C=O stretching vibration에 의해 피크가 나타남을 확인할 수 있었으며, 이 피크는 PP 분자사슬 내에 그래프팅 되어있는 Succinic anhydride의 고리열림 반응으로 인해 Maleic acid가 그래프팅 된 것이다.

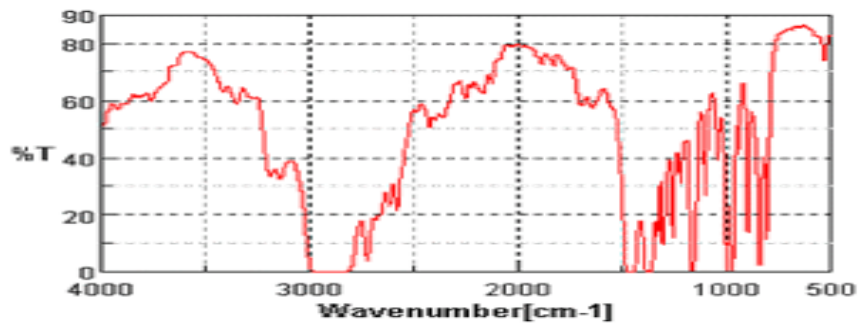


Fig. 17. PP의 FTIR peak

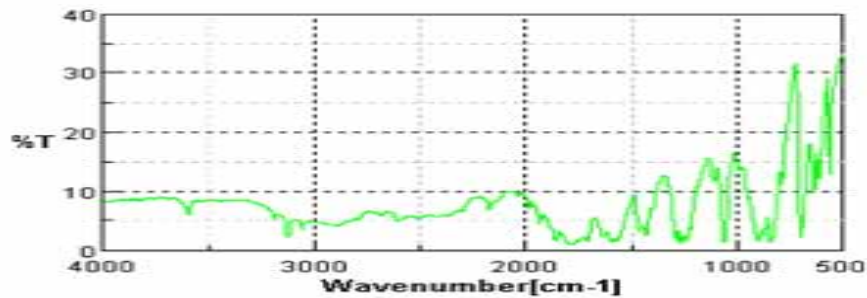


Fig. 18. MA의 FTIR peak

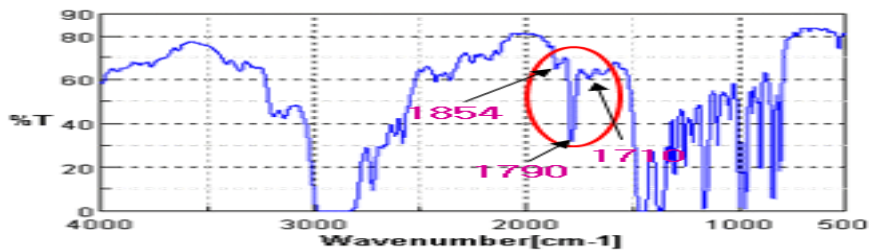


Fig. 19. PP-g-MA의 FTIR peak

④ TPV 발포기술 확립

기존 TPV 성형은 열가소성 수지의 모든 가공법으로 성형이 가능하지만 대부분 사출성형으로 제품을 제조하고 있으며, 그에 따라 폐타이어분말을 이용한 TPV 소재로 적용제품을 찾아 사출성형으로 제품화하는 것은 한계가 있다. 본 기술개발에서는 TPV 소재를 이용하여 고부가가치성의 제품제작 및 제품을 다양화하기 위해 발포성형기술을 상용화하고자 하였으며, 1차 년도에는 발포성형기술에 대한 정보 수집을 통해 초임계유체를 이용한 발포장치(Batch type)를 선정하였다.

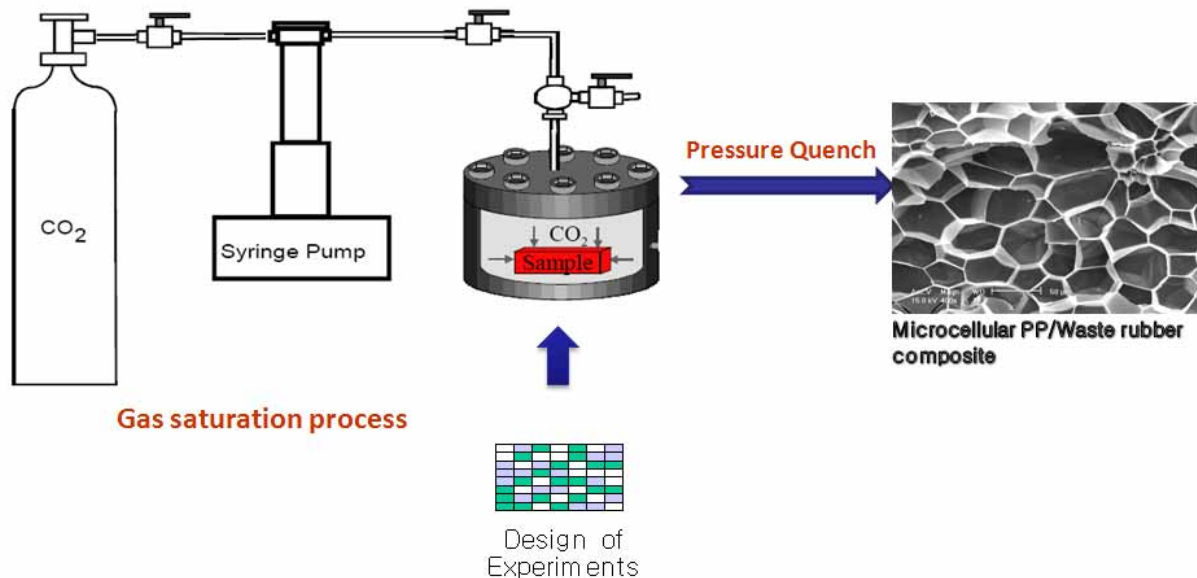


Fig. 20. Batch Microcellular Foaming Process

⑤ 고무플라스틱 복합소재 TPV 표준화/규격화

○ PP/WRGT 함량별 물성조사

PP/WRGT 복합소재의 표준화/규격화를 위해 PP/WRGT 함량별 시편을 제조하여 경도(Hardness), 인장강도(Tensile strength), 신장율(Elongation at break)의 물성을 측정하였다. 측정결과 Hardness의 경우 함량 변화에 따른 물성변화가 거의 관찰되지 않았으나, Tensile strength와 Elongation at break의 경우 PP/WRGT 함량 변화에 따라 증가와 감소 경향을 나타냈다. Tensile strength의 경우 PP/WRGT의 함량이 30:70일 때 7MPa에서 PP/WRGT의 함량이 45:55일 때 11.4MPa로 PP의 함량이 증가함에 따라 Tensile strength가 향상되는 경향이 나타났다. Elongation at break의 경우 PP/WRGT의 함량이 30:70일 때 121%에서 PP/WRGT의 함량이 45:55일 때 88%로 PP의 함량이 증가함에 따라 Elongation at break가 감소하는 경향이 나타났다. 이러한 결과는 PP와 WRGT의 근본적인 물리적 성질에 의한 것이라고 볼 수 있다. Tensile strength의 경우 PP의 자체적인 Tensile strength가 WRGT에 비해 높기 때문에 PP/WRGT 복합소재의 구성성분 중 PP의 함량이 증가할수록 Tensile strength가 높아지는 결과가 나타났다. 또한 WRGT의

Elongation at break가 PP에 비해 높기 때문에 WGRT의 함량이 증가할수록 Elongation at break가 높아지는 결과가 나타났다.

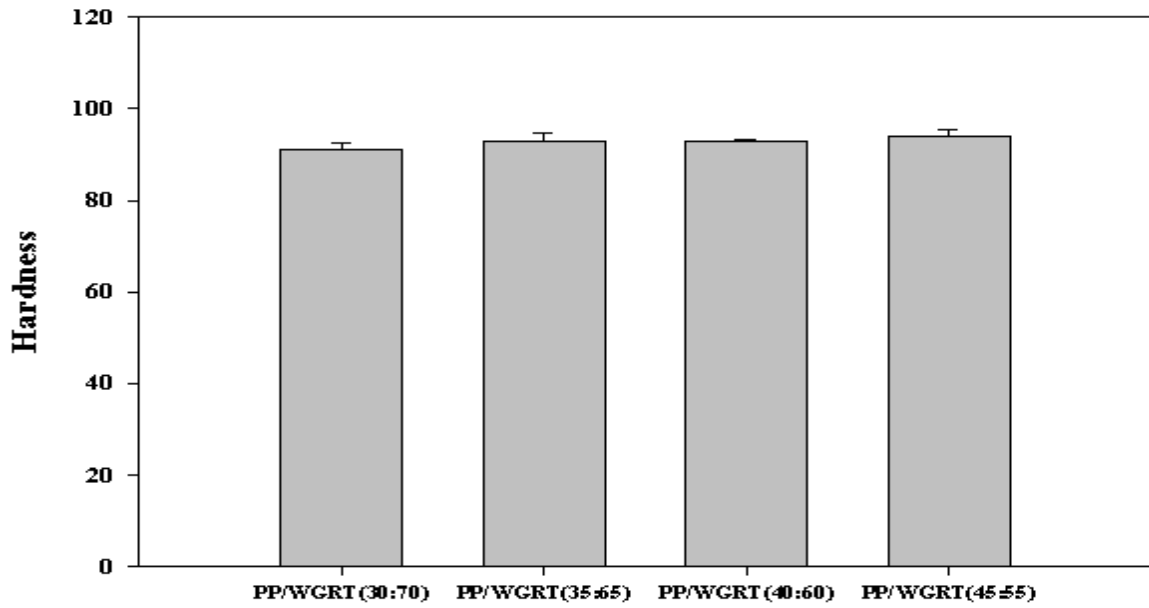


Fig. 21. PP/WGRT 복합소재의 함량별 Hardness

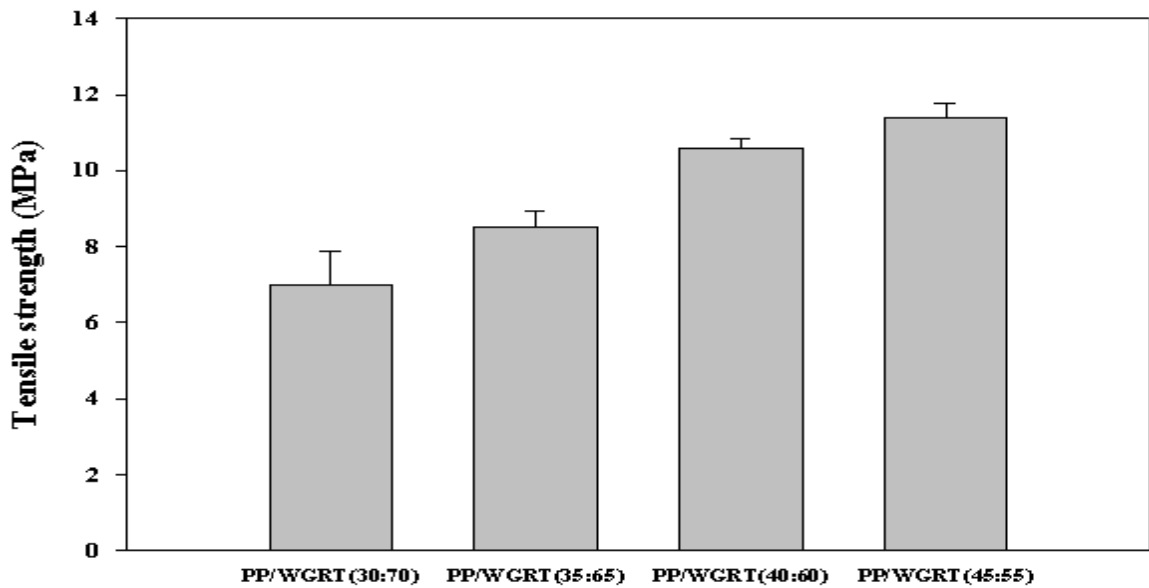


Fig. 22. PP/WGRT 복합소재의 함량별 Tensile strength

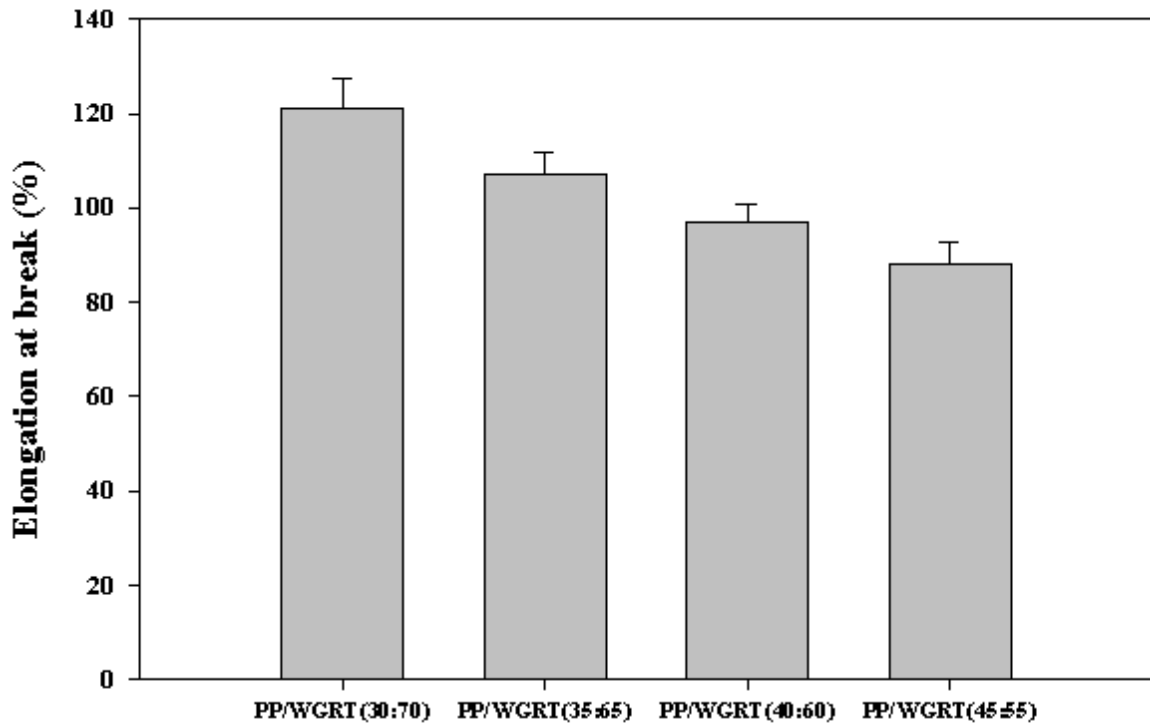


Fig. 23. PP/WRGT 복합소재의 함량별 Elongation at break

○PP-g-MA/WRGT 함량별 물성조사

PP에 MA를 grafting시켜 개질한 PP를 사용하여 제조한 PP-g-MA/WRGT 복합소재의 함량별 물성측정결과 PP/WRGT 복합소재와 비슷한 경향을 나타냈으나, Hardness의 경우 PP함량이 증가함에 따라 Hardness가 PP/WRGT 복합소재에 비해 더 크게 증가하는 것이 관찰되었다. Tensile strength와 Elongation at break의 경우 PP/WRGT 복합소재와 마찬가지로 PP-g-MA/WRGT 함량 변화에 따라 증가와 감소 경향을 나타냈다. Tensile strength의 경우 PP-g-MA/WRGT의 함량이 30:70일 때 7.3MPa에서 PP-g-MA/WRGT의 함량이 45:55일 때 11.2MPa로 PP의 함량이 증가함에 따라 Tensile strength가 향상되는 경향이 나타났다. Elongation at break의 경우 PP-g-MA/WRGT의 함량이 30:70일 때 151%에서 PP-g-MA/WRGT의 함량이 45:55일 때 105%로 PP의 함량이 증가함에 따라 Elongation at break가 감소하는 경향이 나타났다. 이러한 결과 또한 PP/WRGT 복합소재의 경우와 마찬가지로 PP와 WRGT의 근본적인 물리적 성질에 의한 것이라고 볼 수 있다. PP-g-MA를 하였을시 PP보다는 신율면에서 증가함이 뚜렷하게 나타나 말릭안하드릭 기능기가 페타이어 분말과의 결합을 나타냄을 다시 확인하였다.

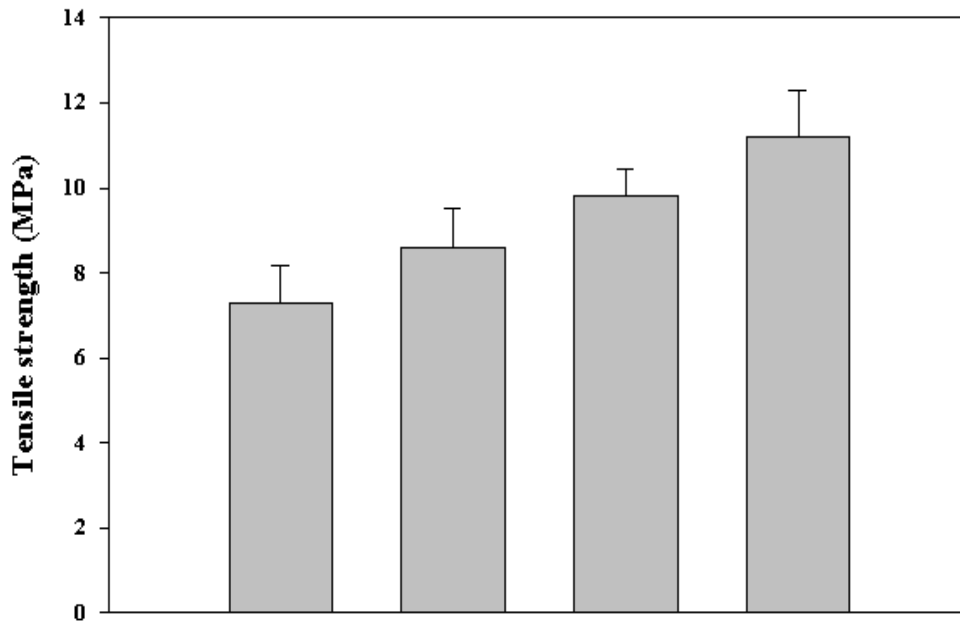


Fig. 24. PP-g-MA/WRGT 복합소재의 함량별 Hardness

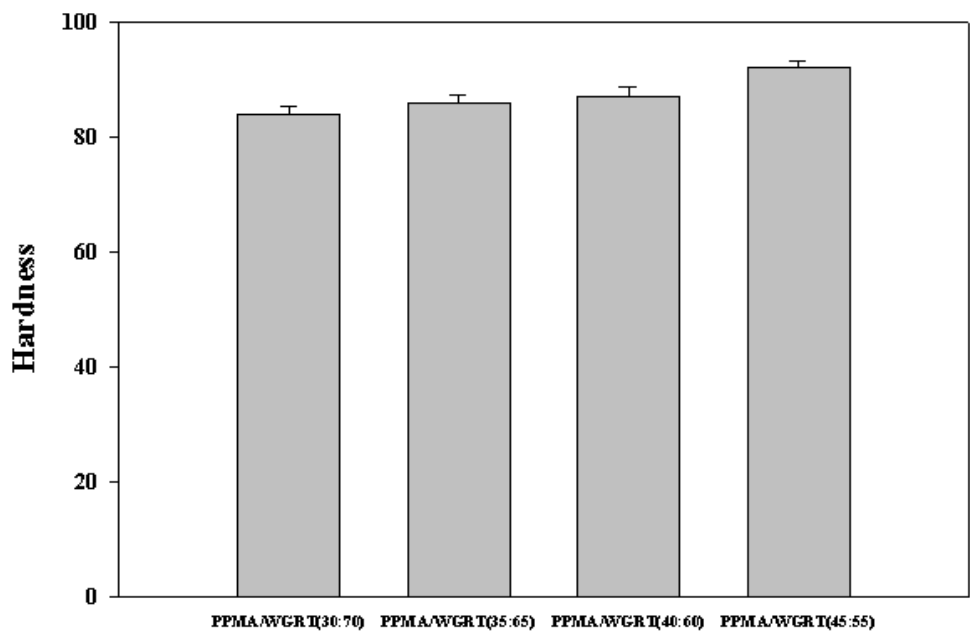


Fig. 25. PP-g-MA/WRGT 복합소재의 함량별 Tensile strength

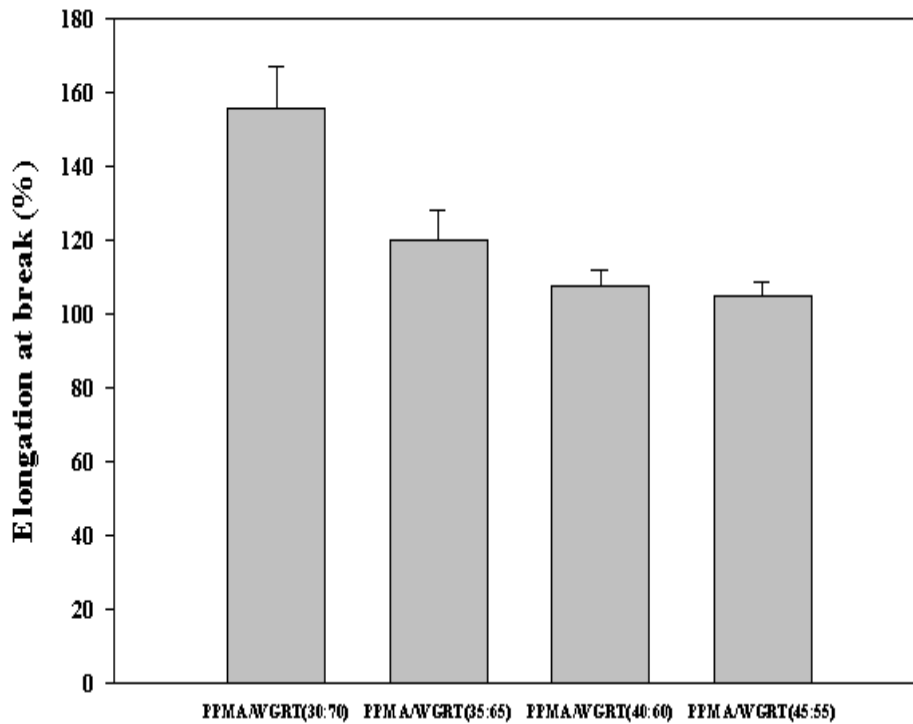


Fig. 26. PP-g-MA/WRGT 복합소재의 함량별 Elongation at break

○PP-g-MA/WRGT, PP/WRGT함량별 물성비교

<Table.4>PP-g-MA/WRGT 복합소재의 함량별 물성비교

	Hardness	Tensile strength	Elongation at break(%)
PP/WGRT(30:70)	91	7	121
PPMA/WGRT(30:70)	84	7.3	156
PP/WGRT(35:65)	93	8	107
PPMA/WGRT(35:65)	86	8.6	120
PP/WGRT(40:60)	93	10	97
PPMA/WGRT(40:60)	87	9.8	108
PP/WGRT(45:55)	94	11	88
PPMA/WGRT(45:55)	92	11.2	105

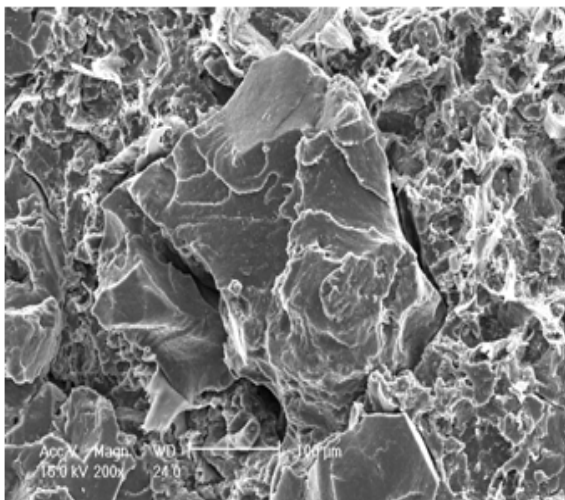
PP-g-MA/WRGT, PP/WRGT 함량별 물성비교결과 Tensile strength와 Hardness의 경우 PP-g-MA/WRGT 복합소재와 PP/WRGT 복합소재 양쪽에서 비슷하게 나타났지만, Elongation at break의 경우 PP-g-MA/WRGT 복합소재가 PP/WRGT 복합소재에 비해 현저히 높게 나타났다. 플라스틱/고무와 같은 물리적 혼합물의 경우 기계적 물성이 두 물질 간의 상용성에 의존된다. PP/WRGT 복합소재의 경우 PP와 WRGT의 계면 결합력이 낮아 Elongation at break가 낮게 나타나는 결과가 나왔지만 PP-g-MA/WRGT 복합소재의 경우 PP에 반응성기 MA가 도입되어 WRGT와의 반응성 증가에 의해 계면 결합력이 향상 되었다고 할 수 있으며, 그에 따라 PP/WRGT 복합소재에 비해 더 높은 Elongation at break를 나타냈다고 볼 수 있다.

○ 상용화제 및 bitumen 함량별 물성조사

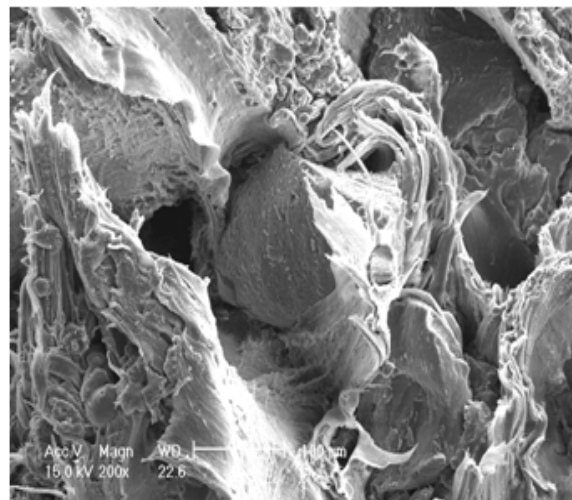
상용화제 및 bitumen 첨가가 PP/WRGT 복합소재에 미치는 영향을 알아보기 위해 PP/WRGT 복합소재 제조 시 상용화제 및 bitumen 함량을 변화 시켜 제조한 시편의 물성을 측정하였으며, 상용화제로는 SEBS-g-MA를 사용하였다. 물성 측정 결과 상용화제 및 bitumen을 첨가하지 않을 경우 Tensile strength는 비교적 높게 나타났으나 Elongation at break가 현저히 낮게 나타났다. 상용화제 및 bitumen의 함량이 증가할수록 Tensile strength는 낮아지는 경향이 나타났지만 Elongation at break가 향상되는 것이 관찰되었다. 이러한 Elongation at break의 향상 결과는 PP와 WRGT 두 물질 간의 상용성 향상에 의한 것이며, 상용화제 및 bitumen의 첨가에 의해 PP와 WRGT간의 반응성이 향상되었고, 그에 따라 내부결합력이 강화되었기 때문이라고 볼 수 있다.

<표.5> 상용화제 및 bitumen 함량별 PP/WRGT 복합소재의 Tensile strength/Elongation at break

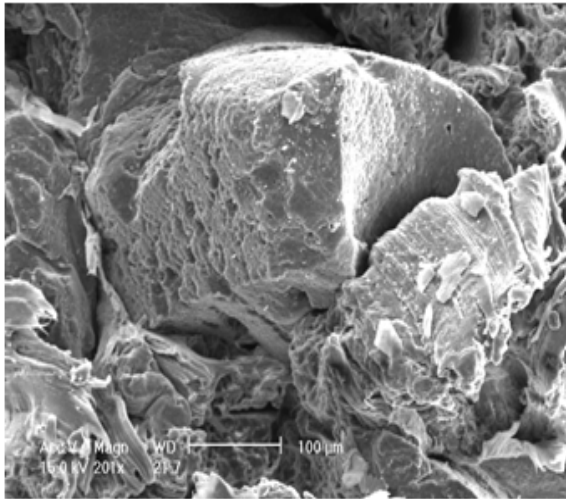
Blend	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)
PP/WRGT=40/60	9.8	51.6
PP/(WRGT: bitumen)(50:50)=40/60	9.5	134.3
PP/WRGT/SEBS-g-MA=40/40/20	9.0	190.6
PP/(WRGT: bitumen)(60:40)/SEBS-g-MA=40/40/20	8.6	220.2
PP/(WRGT: bitumen)(50:50)/SEBS-g-MA=40/40/5	8.0	208.4
PP/(WRGT: bitumen)(50:50)/SEBS-g-MA=40/40/20	8.4	305.2
PP/(WRGT: bitumen)(50:50)/EPDM-g-MA=40/40/20	7.6	182.3
PP/(WRGT: bitumen)(50:50)/PP-g-MA=40/40/20	10.3	154.3
PP/(WRGT: bitumen)(50:50)/SEBS=40/40/20	7.8	333.8



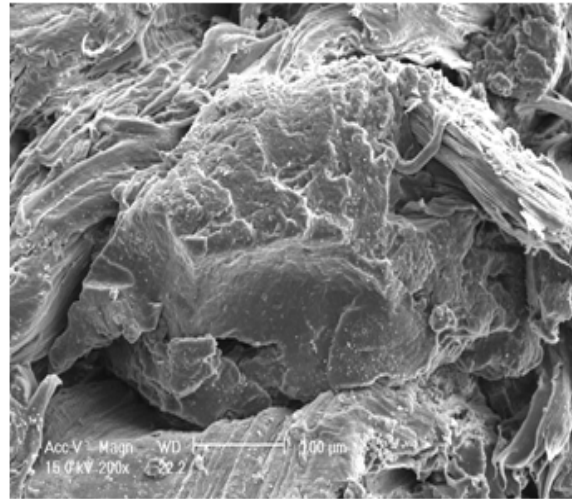
PP/WRGT=40/60



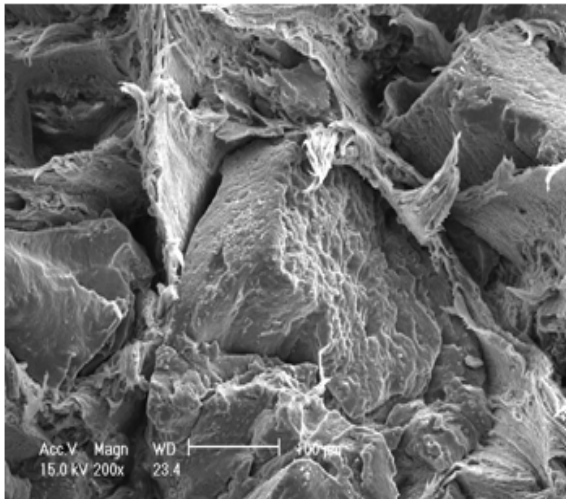
PP/(WRGT: bitumen) (50:50)=40/60



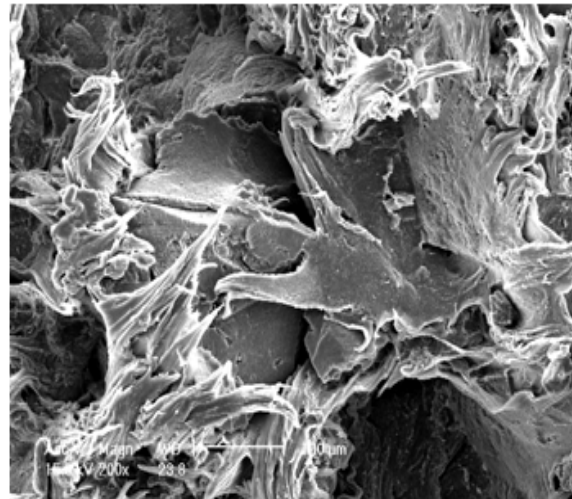
PP/WRT/SEBS-g-MA=40/40/20



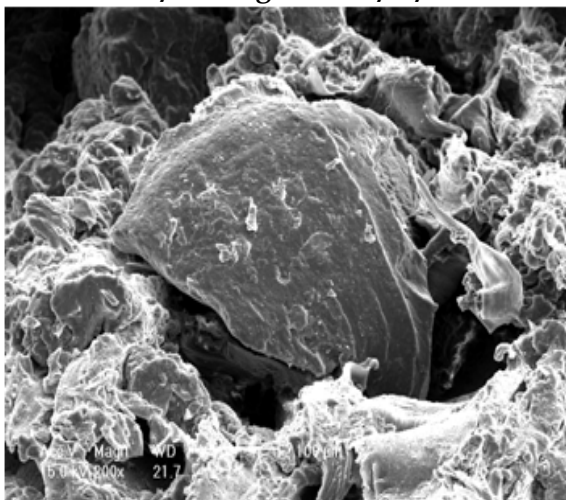
**PP/(WRT: bitumen)(60:40)
/SEBS-g-MA=40/40/20**



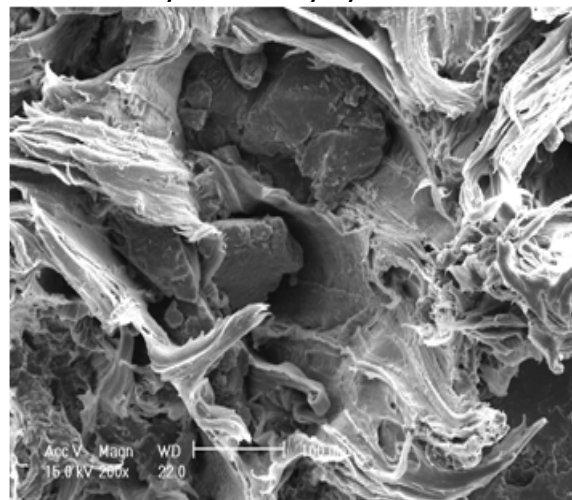
**PP/(WRT: bitumen)(50:50)
/SEBS-g-MA=40/40/20**



**PP/(WRT: bitumen)(50:50)
/SEBS =40/40/20**



**PP/(WRT: bitumen) (50:50)
/EPDM-g-MA=40/40/20**



**PP/(WRT: bitumen) (50:50)
/PP-g-MA=40/40/20**

Fig. 27. SEM micrographs of the fracture surface for the blends after tensile measurement

○ TPV 물성에 미치는 오일첨가 영향 조사

TPV 제조 시 첨가되는 오일은 가공 시 PP 용융체에 의해 흡수된다. 용융상태에서 오일은 PP와 EPDM 상 사이에 침투 존재하며, PP에 존재하는 결정영역들이 오일을 release 하므로 PP에는 많은 오일이 내포되지 않고, release 된 오일은 고무 상에 의해 흡수된다. 그러므로 오일함량이 페타이어/PP TPV 소재의 용융점도, 경도 및 여러 주요 특성에 영향을 주며, 그에 따라 TPV의 물성 등급이 달라진다. 본 기술개발에서는 각 오일별 첨가에 따른 가공특성, 탄성, 발열특성, 경도 등을 조사하였으며, 그 중 파라핀 오일의 조성변화에 따른 페타이어/PP-gMA 복합소재의 물성평가를 실시하였다.

<Table.6>TPV 물성에 미치는 오일첨가 영향

측정특성	파라핀 오일	나프텐 오일	아로마틱 오일
저온특성	양호	양호	불량
가공특성	불량	양호	특히 양호
항오염성	특히 양호	양호	불량
탄성	양호	양호	양호
발열특성	낮음	보통	높음
경도	양호	양호	양호

<Table.7>페타이어/PP-g-MA+파라핀오일(10vol%) 조성별 물성

페타이어/PP+파라핀계 오일 (10vol%) (조성별)	단위	70:30	65:35	60:40	55:45
비중	-	0.94	0.93	0.93	0.93
경도	Shore A	86	85	83	81
인장강도	Mpa	5.3	4.4	3.1	2.8
신장율	%	48	37	30	21

<표.8>페타이어/PP-g-MA+파라핀오일(20vol%) 조성별 물성

페타이어/PP+파라핀계 오일 (20vol%) (조성별)	단위	70:30	65:35	60:40	55:45
비중	-	0.94	0.93	0.92	0.91
경도	Shore A	83	80	78	77
인장강도	Mpa	4.3	3.5	2.7	2.0
신장율	%	45	34	22	19

파라핀 오일의 조성변화에 따른 페타이어/PP-gMA 복합소재의 물성평가결과 파라핀 오일의 함량이 증가함에 따라 경도, 인장강도, 신장율이 저하되는 결과를 관찰할 수 있었다. 이러한 이유는 TPV 제조 시 첨가된 파라핀오일이 가공 시 페타이어/PP-gMA 복합소재 내에 흡수되기 때문이며, PP에 존재하는 결정영역들이 오일을 release 하므로 PP에는 많은 오일이 내포되지 않고, release 된 오일은 고무 상에 의해 흡수되기 때문에 페타이어의 함량이 가장 높은 페타이어/PP-g-MA의 함량이 70:30인 복합소재의 경우 인장강도가 파라핀오일 함량 10%일 때, 5.3MPa에서 20%일 때, 4.3MPa로 가장 크게 저하되는 것이 관찰되었다.

나. 2차년도 연구수행 내용 및 결과

(1) 2차년도 연구수행 목표 및 내용

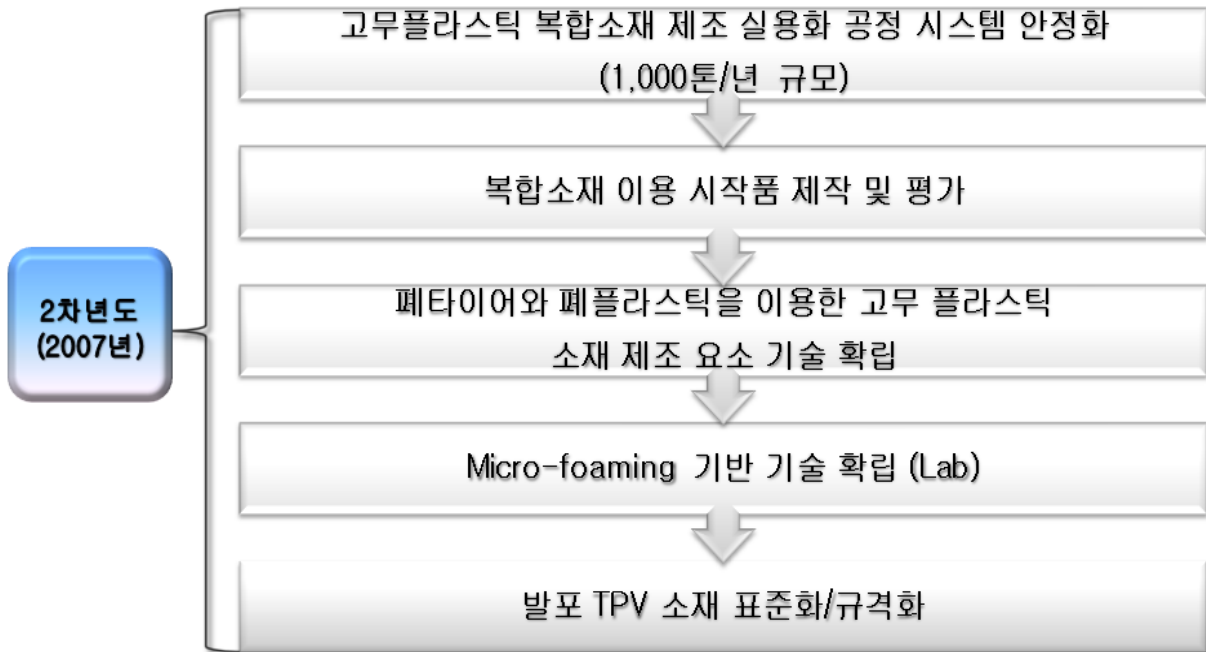




Fig. 29. 제작 시작품 [보도블럭(좌), Cap]

③ 페타이어와 폐플라스틱을 이용한 고무 플라스틱 소재 제조 요소 기술 확립

복합소재의 가격경쟁력을 높이기 위하여 2가지 원료를 폐기물로 사용한 복합소재 기술 개발로서 상용성, 가공성 등을 고려하여 폐플라스틱으로서 재생 폴리프로필렌을 선정 후 페타이어/폐플라스틱 TPV복합소재 제조 및 물성평가를 실시하였으며, 그에 따라 페타이어/폐플라스틱 TPV복합소재의 제품화시 필요한 물성을 확보하였다.

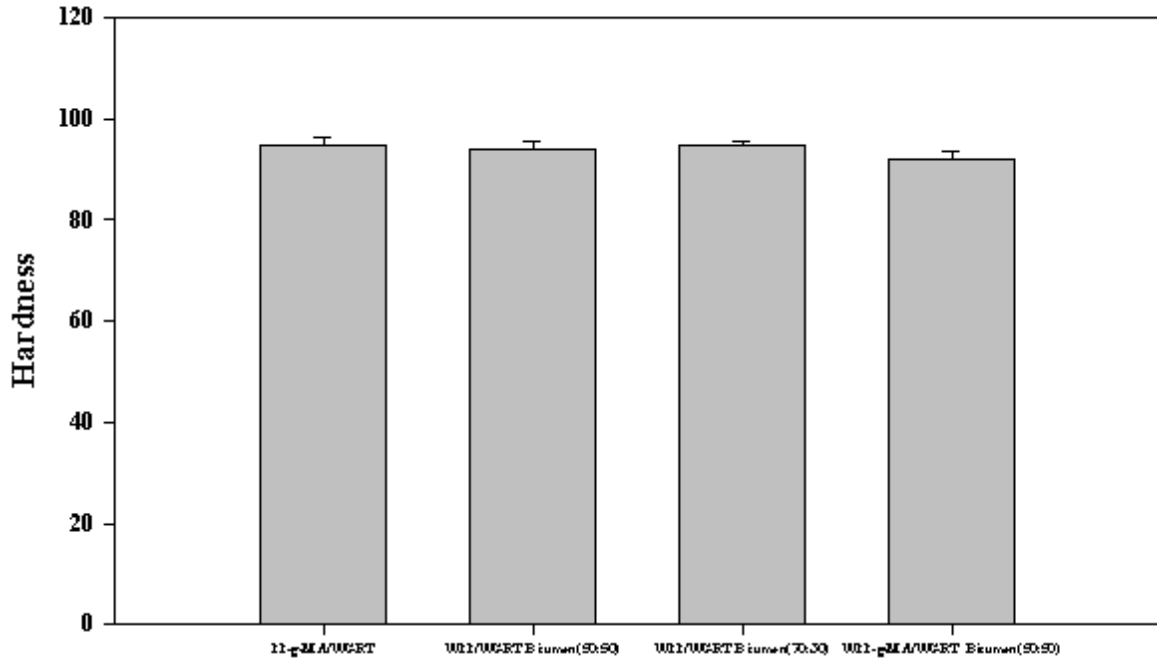


Fig. 30. TPV 복합소재의 성분별 Hardness

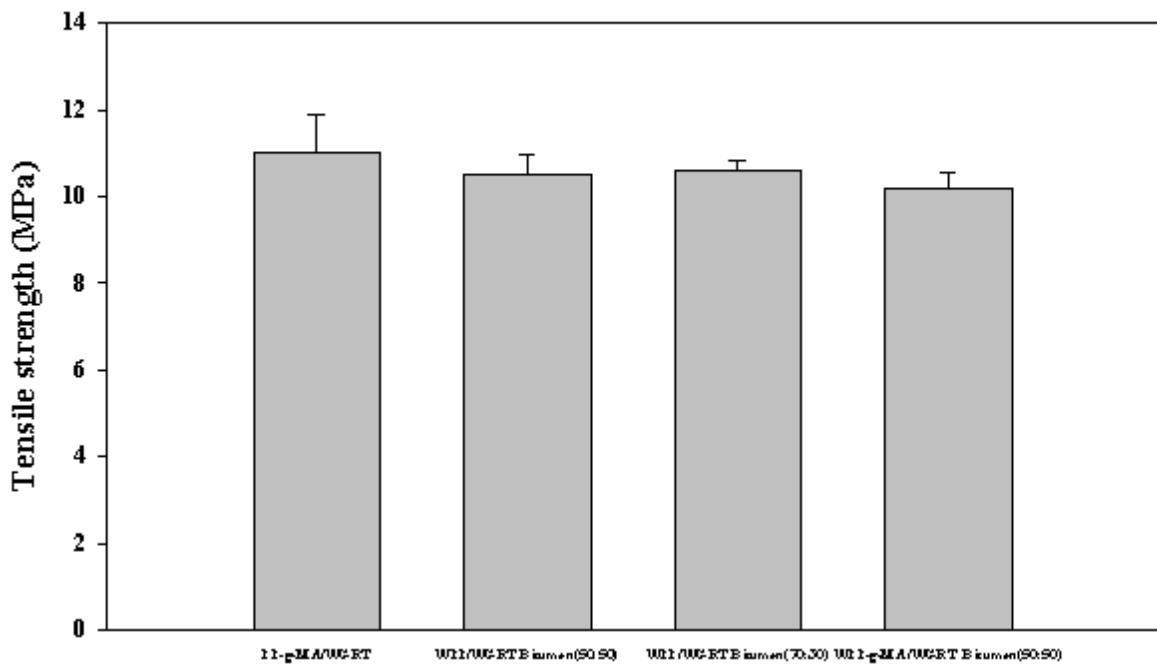


Fig. 31. TPV 복합소재의 성분별 Tensile strength

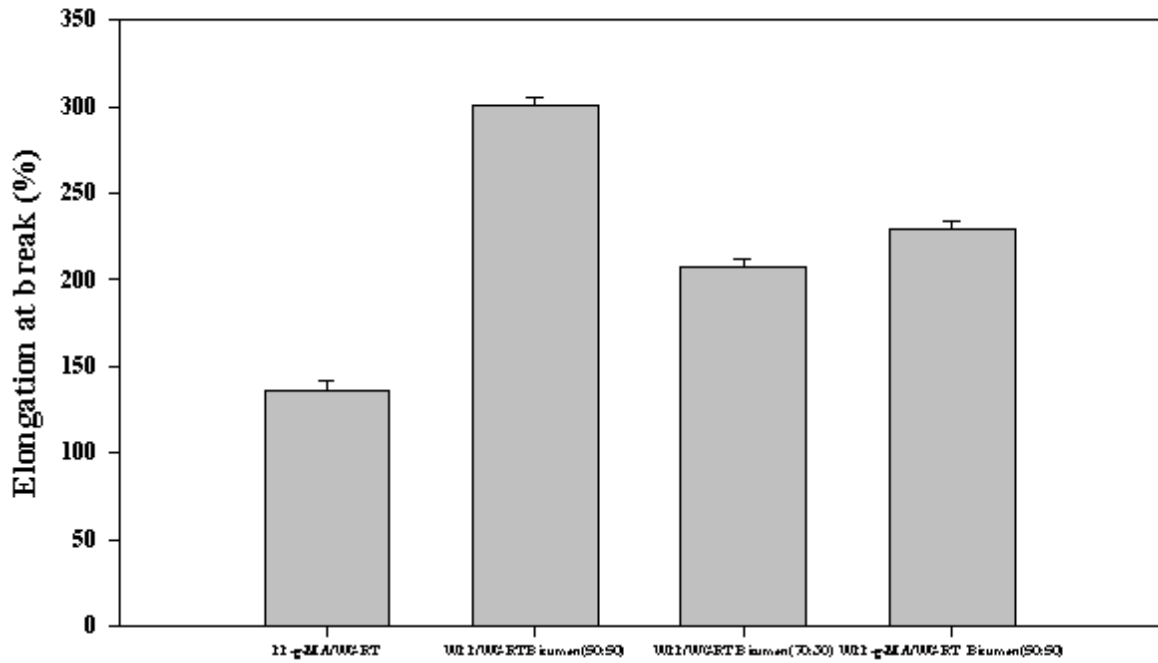


Fig. 32. TPV 복합소재의 성분별 Elongation at break

④ Micro-foaming 기반 기술 확립, 발포 TPV소재 표준화/규격화

○ 미세발포 압출장치의 구축을 완료하였으며, 실증시험을 실시하였다.



Fig. 33. 초임계유체 이용 발포장치

○ 발포 TPV소재 표준화/규격화

발포 TPV소재 표준화/규격화를 위해 발포 압출체를 이용한 분석 시편 제조 및 특성조사를 실시하였다. 발포체 시편 제조 시 압력/온도에 따른 Cell size 및 density를 평가한 데이터를 규격화 하고 소재의 물성 및 발포 공정 확립을 통해 양산화 시 재활용 소재 및 제품의 상품화 가능성을 확보하였다.

<표.9>WGRT/PP 초임계유체 이용 발포체 시편의 특성

T	P	f		Cell density N0	Relative
Temperature	Pressure	WGRT	Cell size D (μm)	(cells/cm3)	density
(℃)	(MPa)	(Wt %)			
145 (-1)	12(-1)	0(-1)	2.38	2.09×1010	0.871
145 (-1)	12(-1)	40(+ 1)	2.16	1.68×1010	0.918
145 (-1)	15(0)	20	2.56	1.87×1010	0.859
145 (-1)	18(+ 1)	0(-1)	3.12	1.62×1010	0.795
145 (-1)	18(+ 1)	40(+ 1)	2.86	1.39×1010	0.854
155 (0)	12(-1)	20	2.51	1.97×1010	0.860
155 (0)	15(0)	0(-1)	3.11	1.96×1010	0.765
155 (0)	15 (0)	20(0)	2.93	1.82×1010	0.806
155 (0)	15(0)	20(0)	2.80	1.87×1010	0.823
155 (0)	15(0)	20(0)	2.72	1.84×1010	0.837
155 (0)	15(0)	20(0)	2.85	1.85×1010	0.816
155 (0)	15(0)	20(0)	2.84	1.86×1010	0.817
155 (0)	15(0)	40(+ 1)	2.67	1.85×1010	0.844
155 (0)	15(0)	20(0)	2.84	1.86×1010	0.817
165(+ 1)	12(-1)	0(-1)	4.26	1.15×1010	0.682
165(+ 1)	12(-1)	40(+ 1)	3.12	8.96×109	0.875
165(+ 1)	15(0)	20(0)	6.05	4.86×109	0.640
165(+ 1)	18(+ 1)	0(-1)	28.90	3.16×108	0.200
165(+ 1)	18(+ 1)	40(+ 1)	15.28	5.35×108	0.500

○ WGRT 함량 변화에 따른 발포체 시편의 특성 평가

발포체 시편 제조 시 WGRT의 함량을 20~50%로 변화하여 함량변화에 따른 발포체 시편의 Foam density, Cell size, Cell density, Impact strength를 평가하였다. Foam density의 경우 WGRT의 함량이 증가에 비례하여 함께 증가하였다. Cell size의 경우 WGRT의 함량이 40%일 때까지는 큰 변화가 나타나지 않았으나 WGRT의 함량이 50%이상부터는 Cell size가 급격히 증가하는 것이 관찰되었다. Cell density는 WGRT의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈으며, Impact strength는 WGRT의 함량 40%까지는 물성증가를 나타냈지만 함량 50%이상부터는 다시 감소하는 경향을 나타내어 함량 40%에서 가장 우수한 물성을 보이는 것으로 판단되었다.

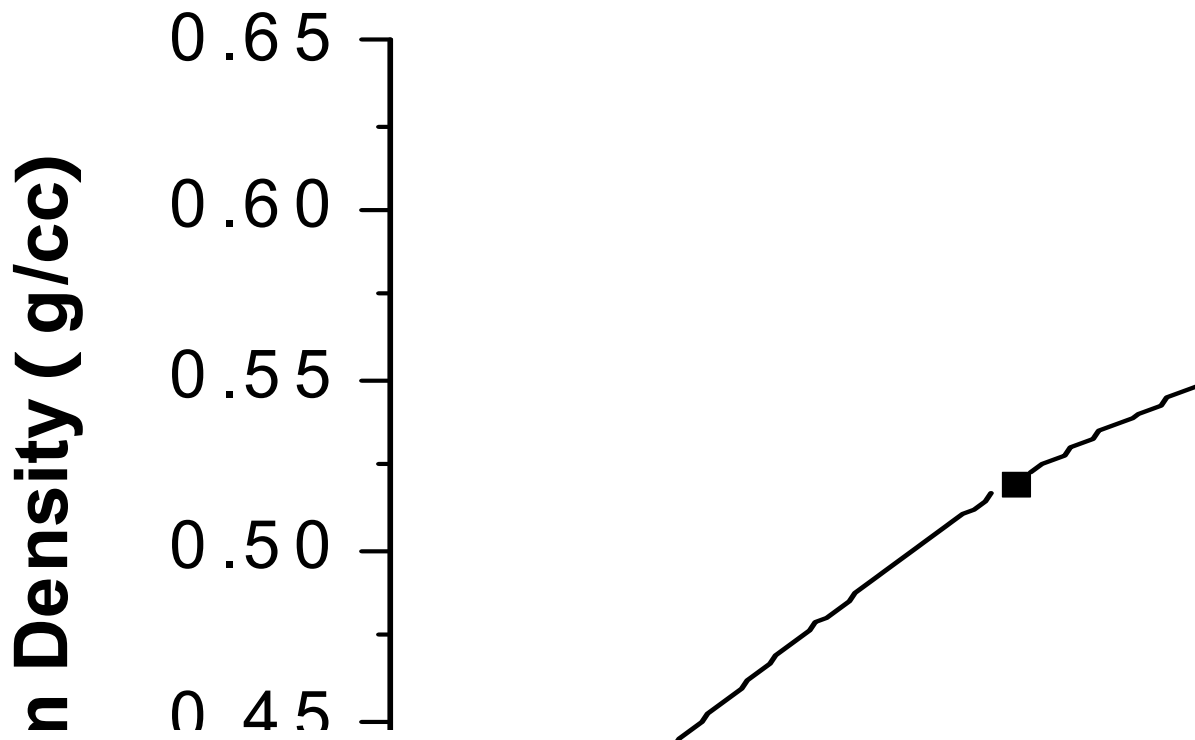


Fig. 34. WGRT의 함량증가에 따른 Foam density의 변화

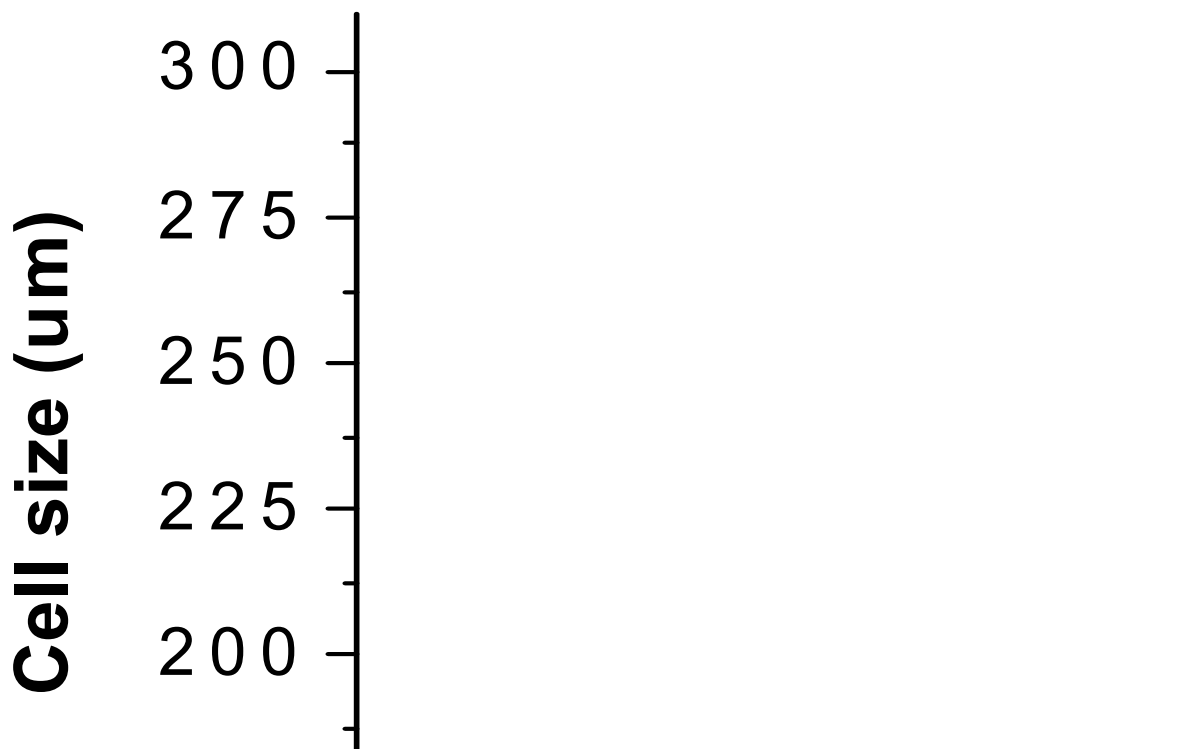


Fig. 35. WGRT의 함량증가에 따른 Cell size의 변화

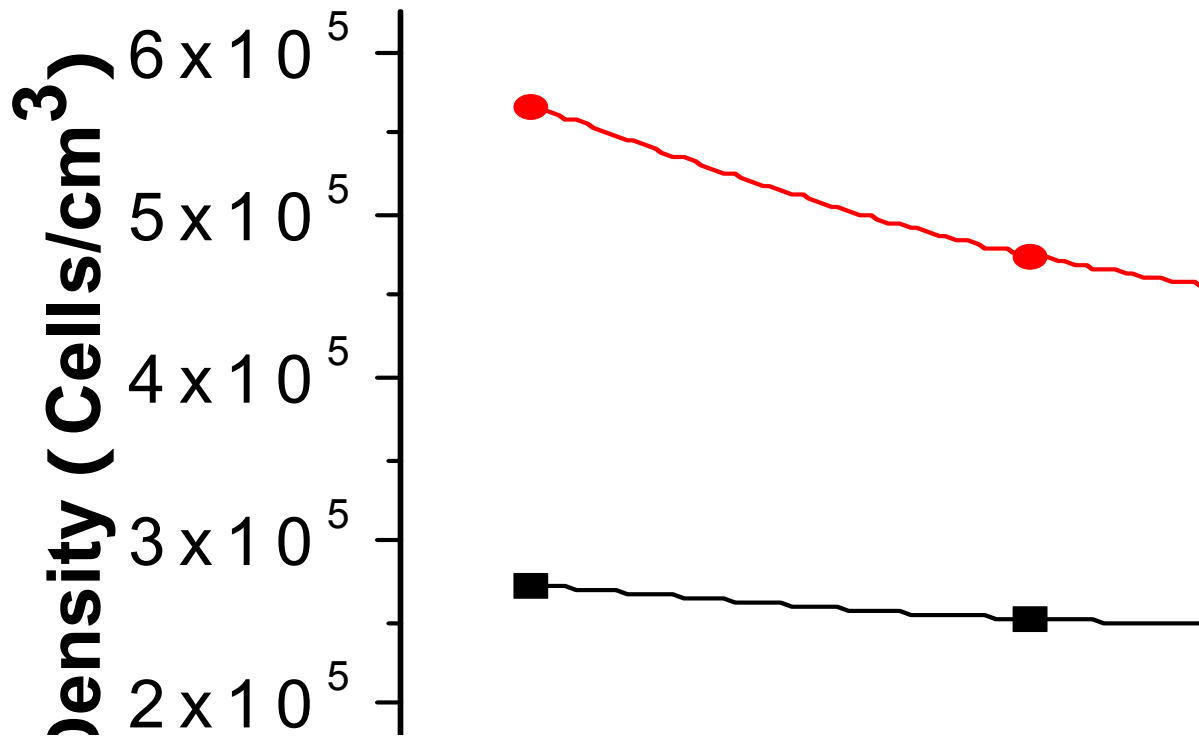


Fig. 36. WGRT의 함량증가에 따른 Cell density의 변화

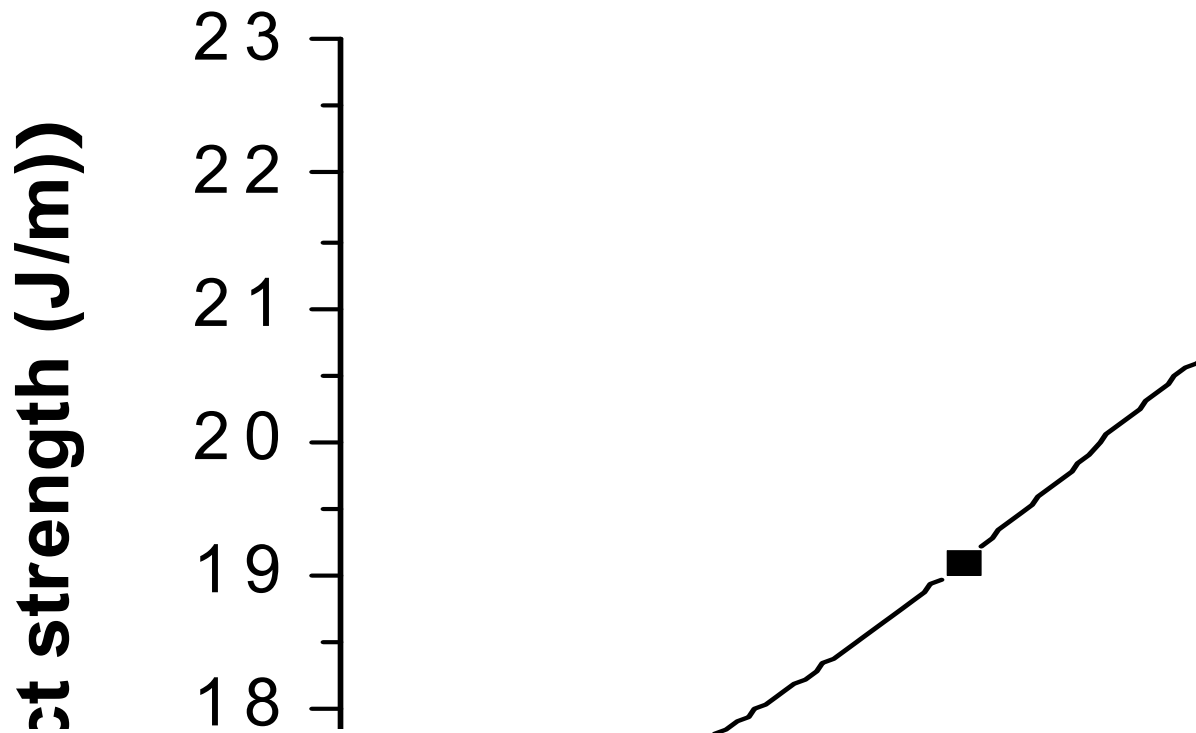


Fig. 37. WGRT의 함량증가에 따른 Impact strength의 변화

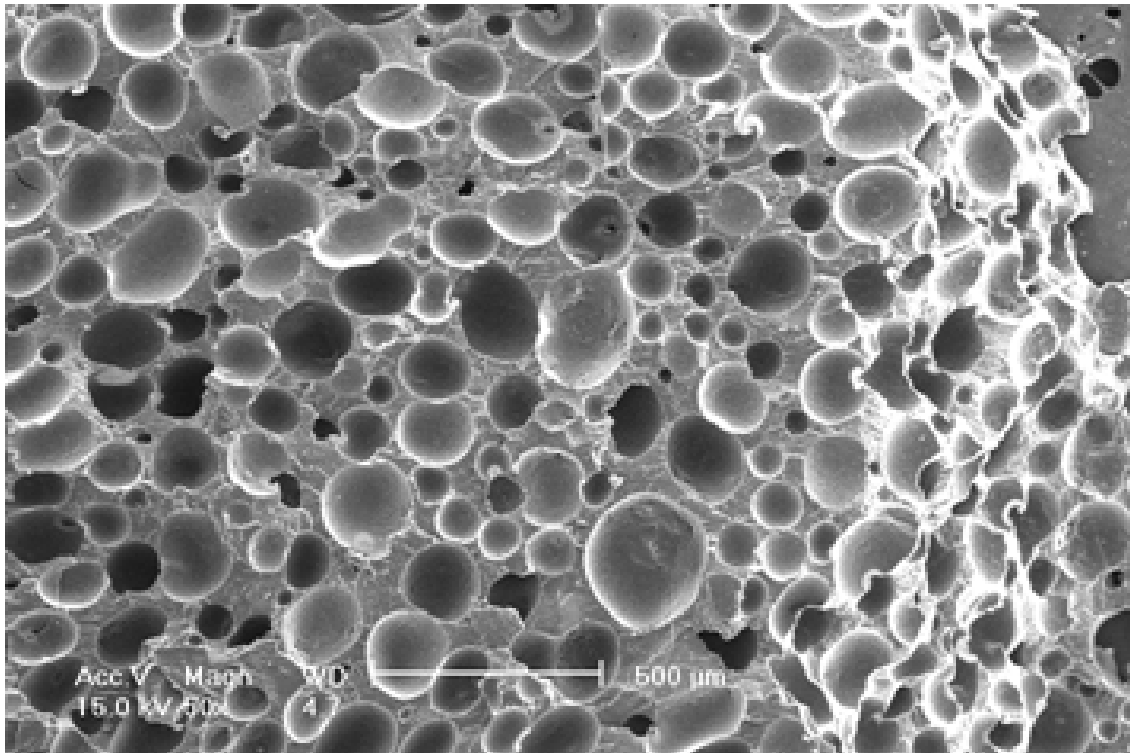


Fig. 38. WGRT/PP 80:20 (Scale bar is 500 μm)

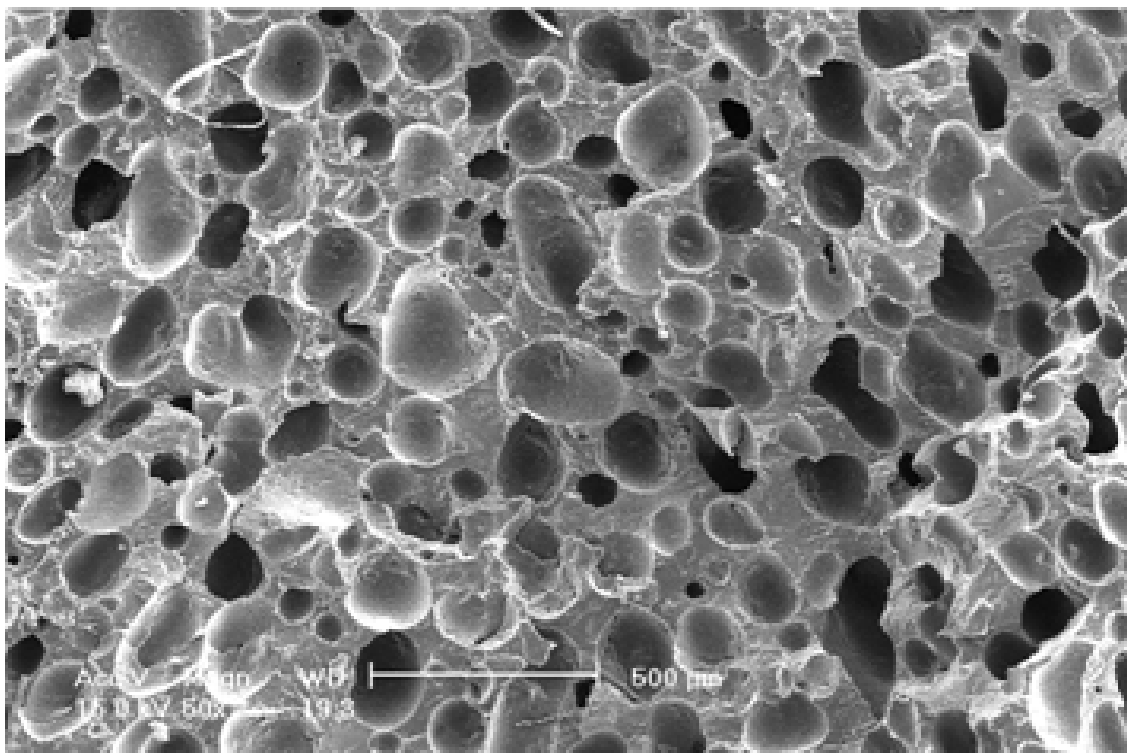


Fig. 39. WGRT/PP 70:30 (Scale bar is 500 μm)

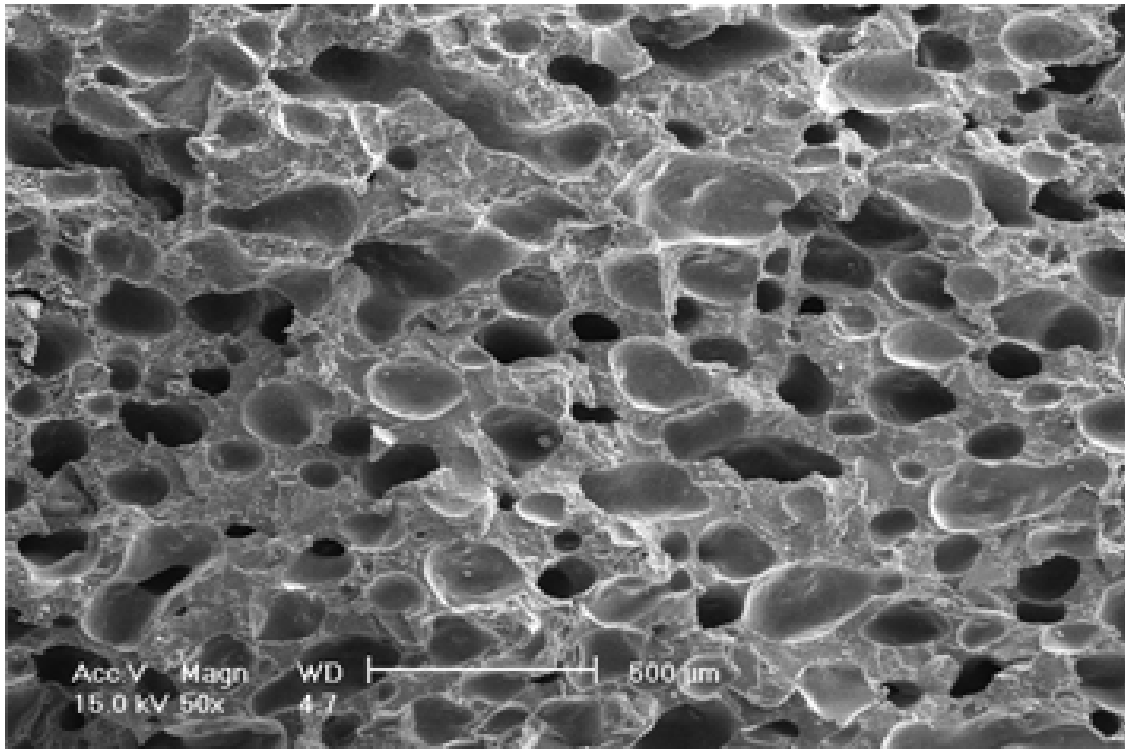


Fig. 40. WGRT/PP 60:40 (Scale bar is 500 μm)

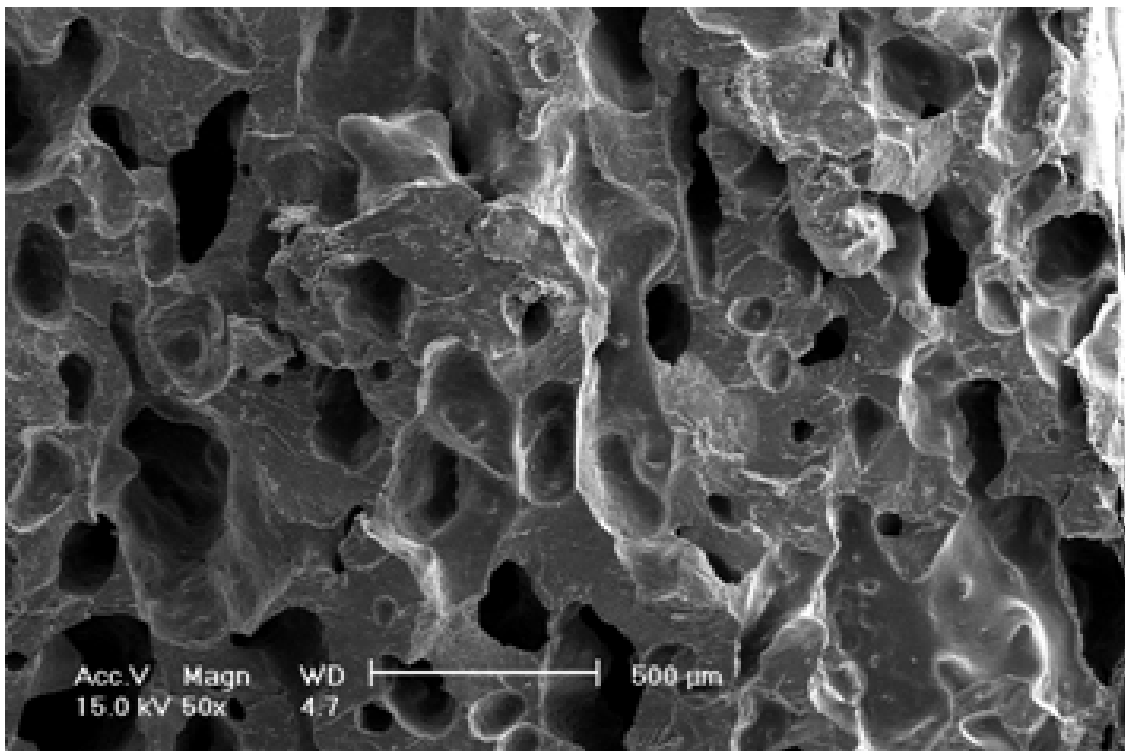


Fig. 41. WGRT/PP 50:50 (Scale bar is 500 μm)

WGRT의 함량 증가에 따라 기포의 크기와 발생 구역이 균일해지는 것을 관찰할 수 있으며, 이를 통해 Cell size가 증가하고 Cell density가 감소하는 것을 알 수 있다.

○ 가공조건에 따른 발포체 시편의 특성 평가

발포체 시편의 제조 시 가공조건(압력, 온도, Depressurization time)변화에 따른 발포체의 특성을 조사하였다. Cell size의 경우 압력, 온도, Depressurization time의 증가에 비례하여 함께 증가하는 경향을 나타냈으며, Cell density는 온도와 압력, Depressurization time이 증가함에 따라 감소하였다.

<Table.10>Processing condition and foam characteristics for PP-g-MA/WGRT (50/50) samples

Pressure MPa	Temperature °C	Depressurization time s	Average cell size D µm	Cell density N ₀ cells/cm ³	Relative density %
16	140	3			0.6080
16	145	3	31	1.77×10^8	0.4187
16	150	3	75	8.41×10^7	0.0989
16	154	3	86	7.56×10^7	0.0752
16	150	15	175	3.02×10^6	0.1947
10	150	3	25	2.85×10^8	0.4685
12	150	3	149	6.21×10^6	0.1610
14	150	3	191	5.41×10^6	0.0952
18	150	3	51	1.98×10^8	0.1294

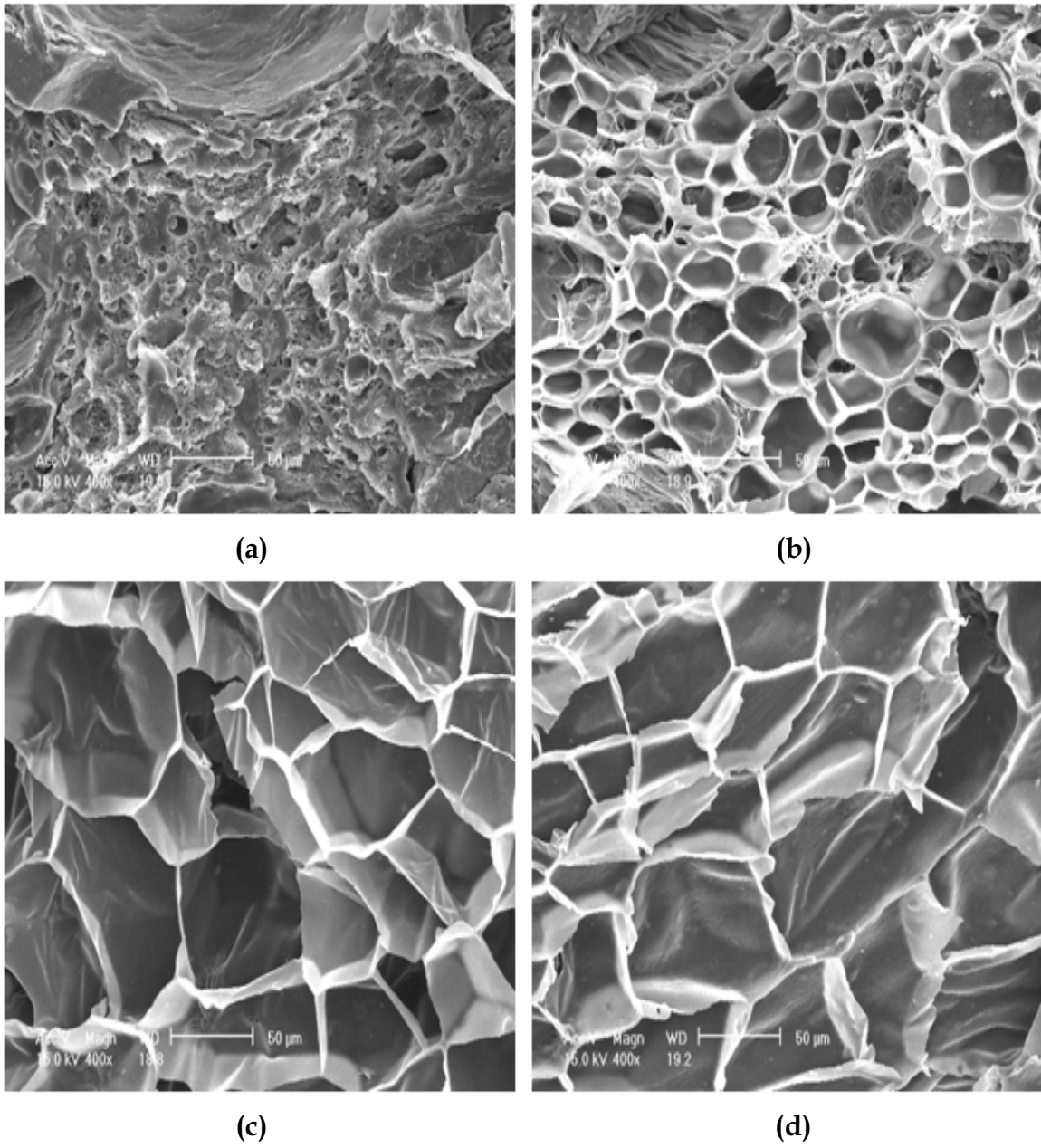
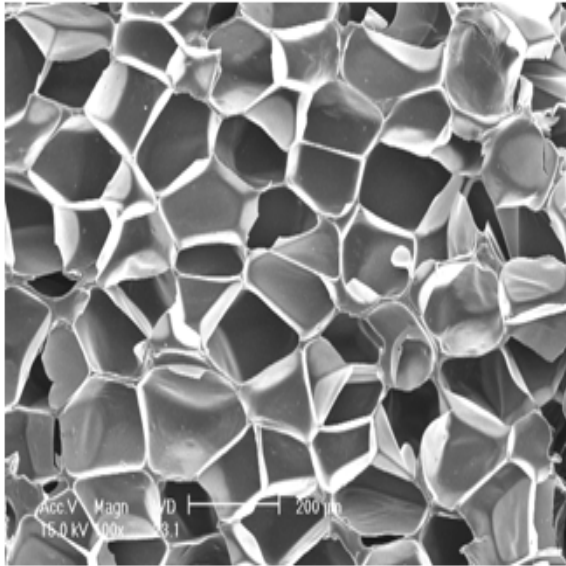
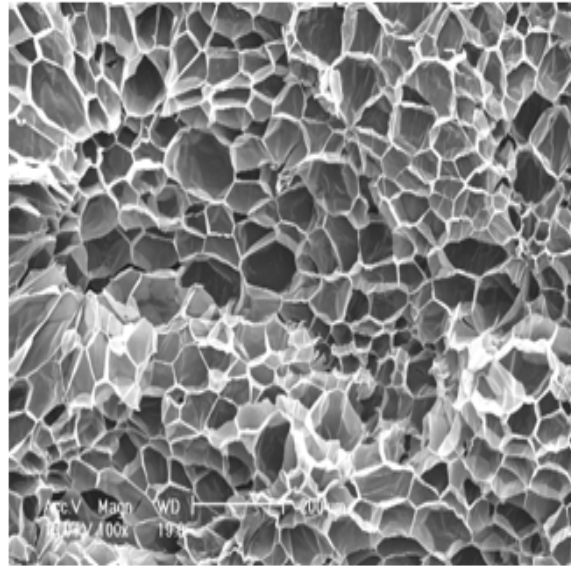


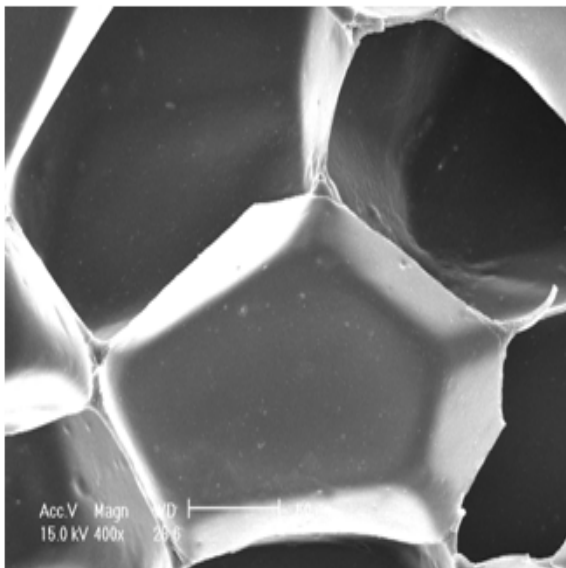
Fig. 42. Effect of saturation temperature(a) 140 (b) 145 (c) 150 (d) 154 (Scale bar is 50 μm)



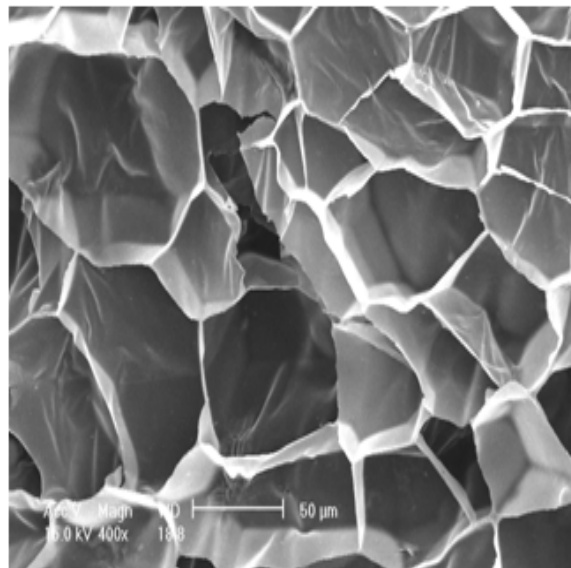
(a)



(b)

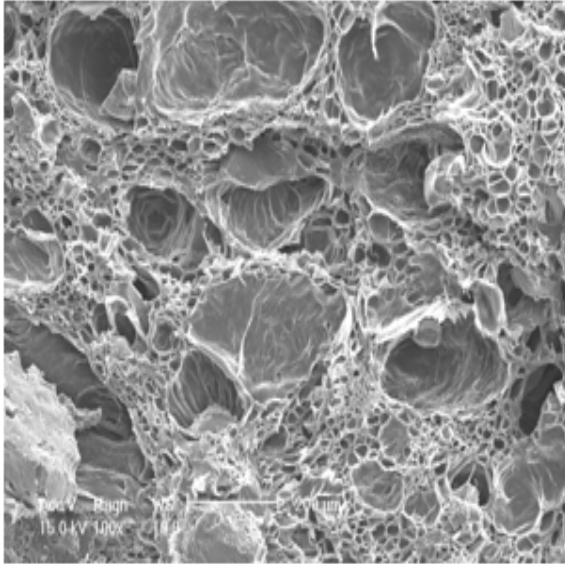


(c)

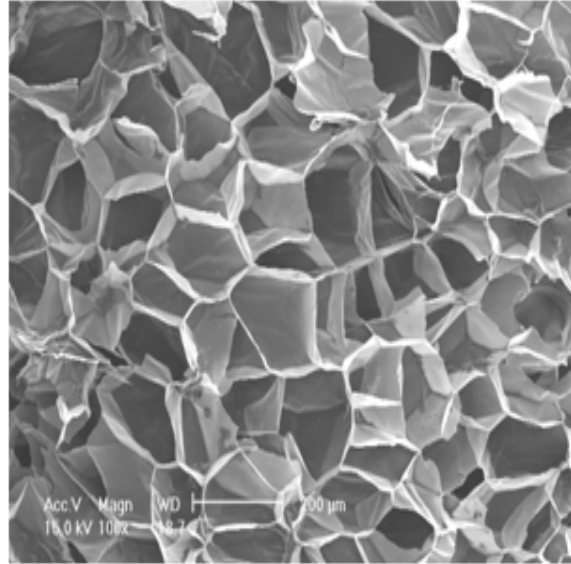


(d)

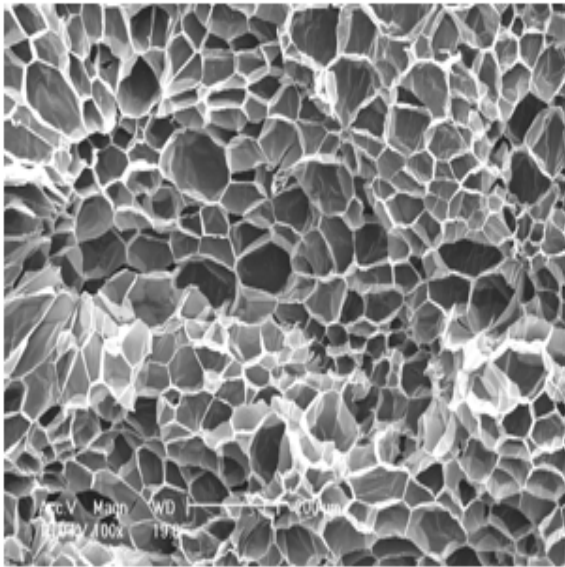
Fig. 43. Effect of depressurization time
(a) 15 s, (b) 3 s. (Scale bar is 200 μm); (c) 15 s, (d) 3 s. (Scale bar is 50 μm)



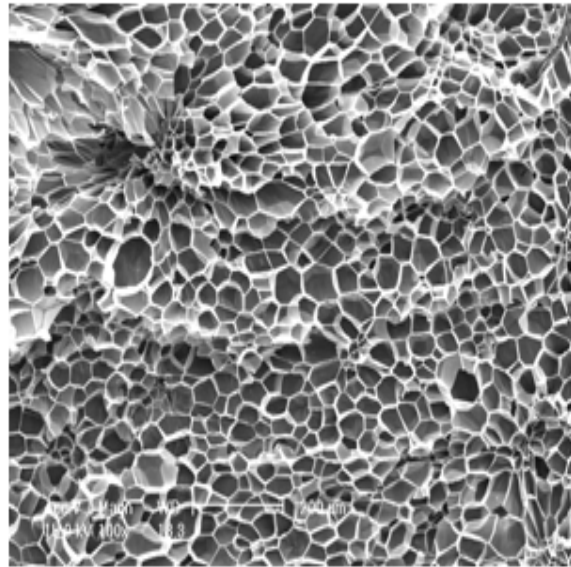
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 44. Effect of saturation pressure
(a) 10 MPa, (b) 14 MPa, (c) 16 MPa, (d) 18 MPa. (Scale bar is 200 μm)

○ WGRT/PP-g-MA 발포체 시편의 특성 평가

WGRT/PP-g-MA 발포체 시편의 SEM 분석 결과 WGRT/PP 발포체 시편에 비해 Cell density가 감소하는 것을 확인하였다.

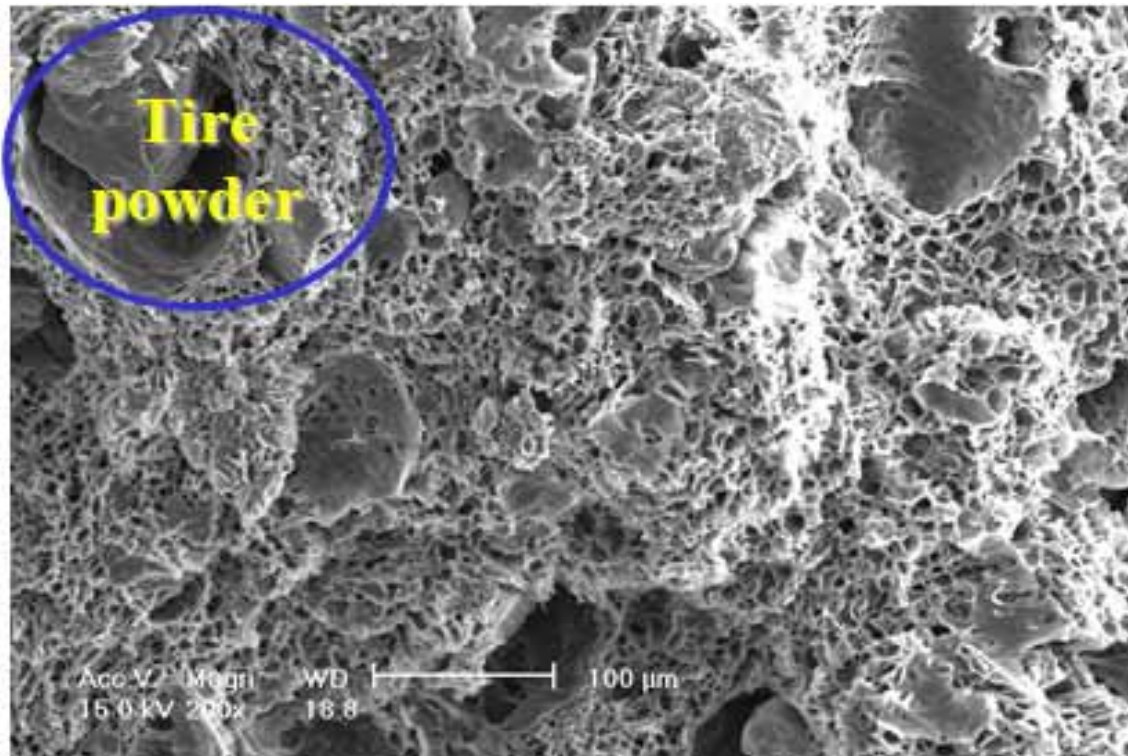


Fig. 45. PP/WGRT=50/50 Foam

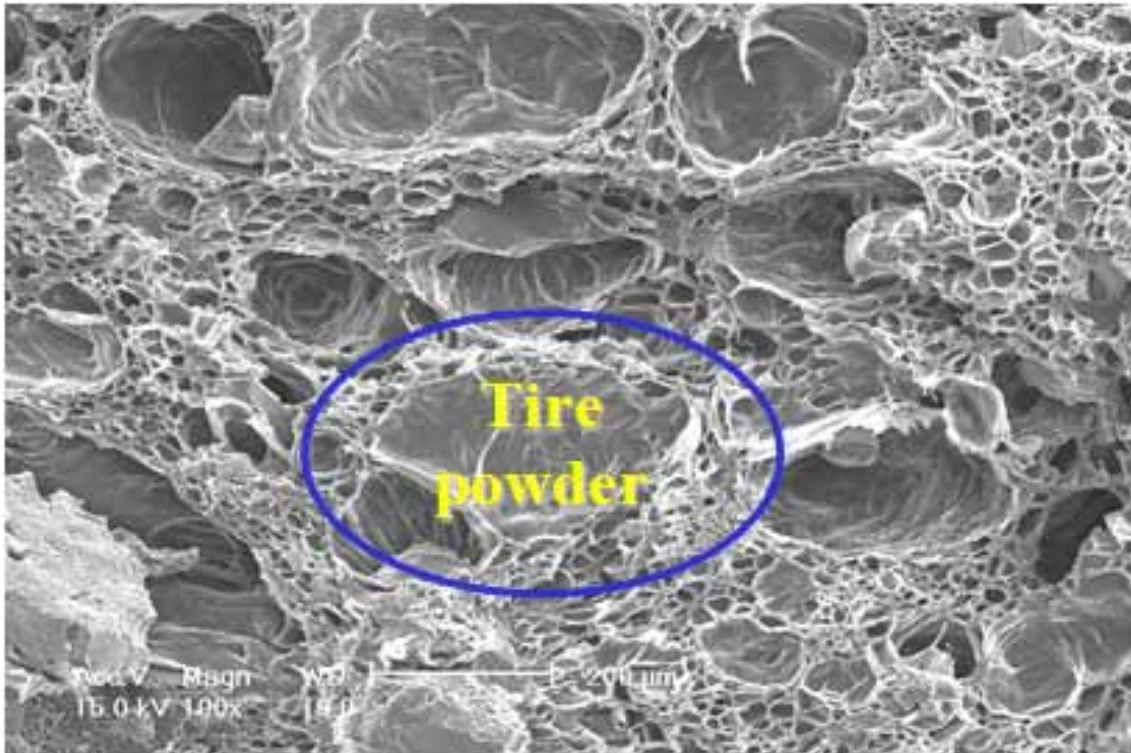
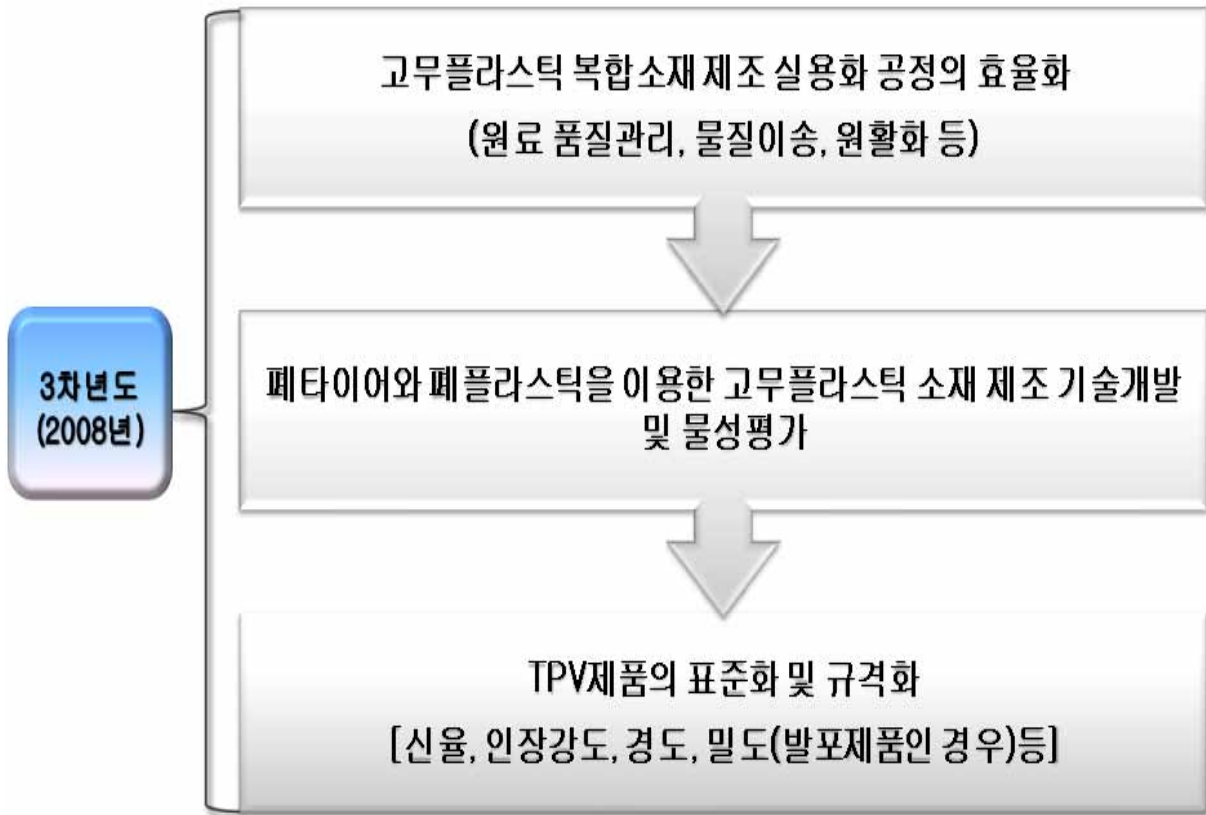


Fig. 46. PP-g-MA/WGRT=50/50 Foam

다. 3차년도 연구수행 내용 및 결과

(1) 3차년도 연구수행 목표 및 내용



(2) 3차년도 연구수행 결과

① 고무플라스틱 복합소재 제조 실용화 공정의 효율화

2차년도에 참여기업(한국티알)측과의 페타이어/PP 복합소재 양산을 위한 구체적 진행 계획을 수립하여 실증시험을 바탕으로 양산 공정(1,500톤/년)을 구축하였으며, 3차년도에는 추가적으로 건조압출기 싸이클론 system을 구축하여 생산량 증대 및 TPV소재의 물성 균일화를 이루었다.



Fig. 47. TPV 양산 system

<Table.11>Lab/Pilot/양산 소재의 물성비교

	인장강도(MPa)	신율(%)
Pilot	8.38	145.24
양산	12.1	135

**<Table.12>상업용 TPV 소재와의
물성비교**

구분	인장강도 (MPa)	신율 (%)	경도 (shore A)	비고(특허관계)
Santoprene	4.7	350	56	Santoprene
현대EP	6.86	430	73	plasmer
금호폴리켄	5.09	350	56	Inoprene
폐자원 이용 TPV (한국티알)	8.4	79	54	WGRT/PP복합체
	12.1	135	54	WGRT/PP복합체(상용화 제 첨가 10wt%)

양산화 공정 개략도 작성을 통한 공정단계별 문제점을 파악하여 처방서를 작성하였고, 공정의 효율화를 통한 생산량 증가를 이루었으며, 공정의 확립을 통해 페타이어/PP 복합 소재의 상업화 및 소재의 제품화를 위한 소재의 필요물성과 생산량을 만족할 수 있는 페타이어/PP 복합소재 제조 실용화 공정의 구축 및 확립을 완료하였다.

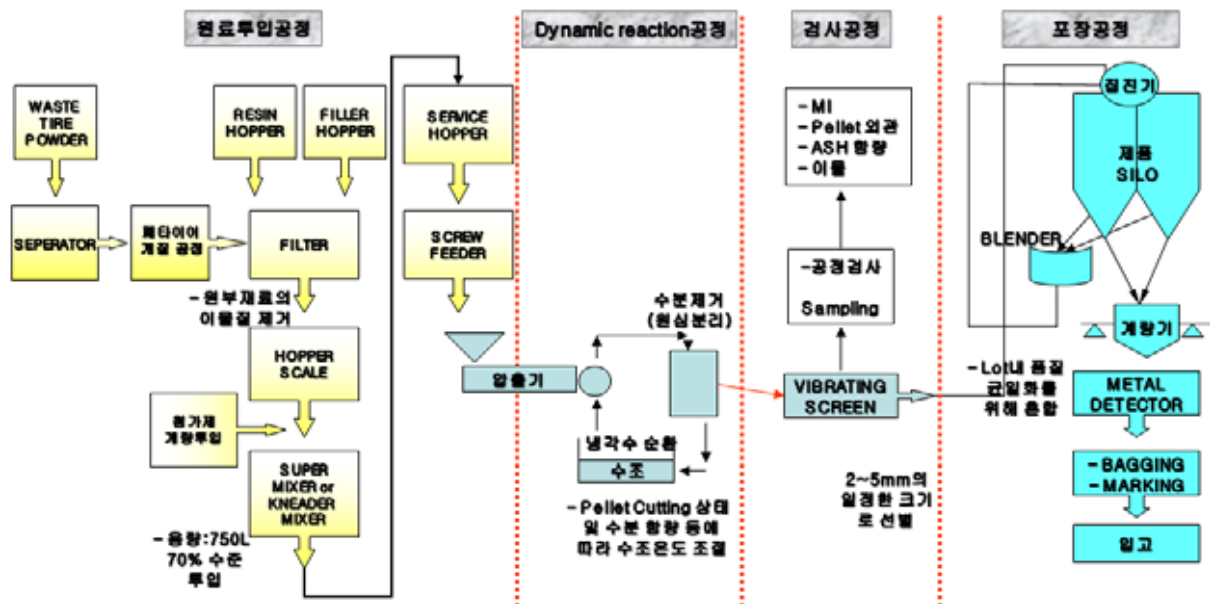


Fig. 48. 양산화 공정 개략도



Fig. 49. 양산화 전처리 공정



Fig. 50. 양산화 컴파운드 공정

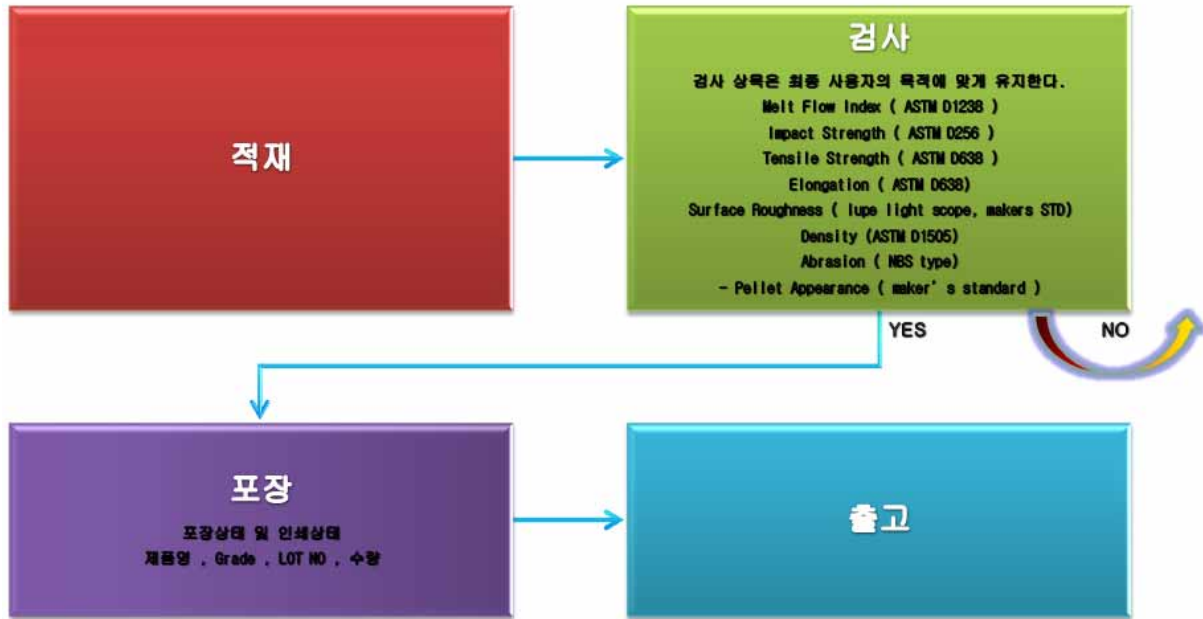


Fig. 51. 양산화 검사 공정

② 페타이어와 폐플라스틱을 이용한 고무플라스틱 소재 제조 기술개발 및 물성평가

○ RCAD 프로그램을 통한 폐 PP/페타이어분말 적정 formulation 결정

RCAD (Rubber Computer Aided Design) 프로그램은 컴퓨터 소프트웨어로서 고무 컴파운드에 있어 많은 실험오차를 줄이고 실험의 횟수를 줄이고자 개발된 프로그램이다. 이는 확률이론, 수학적 통계, 컴퓨터 과학 및 고무컴파운드 디자인의 많은 실제 경험을 조합하여 만든 것이다. 이 프로그램은 고무제품 formulation 결정 연구개발에 널리 사용되고 있을 뿐만 아니라 기능변수를 최적화하는데도 많이 사용되고 있다. 이 프로그램을 이용하여 페타이어분말과 PP를 기본으로 각종 상용화제나 신재 고무를 첨가하여 재료의 경도나 물성을 요구에 맞게 formulation 할 수 있는 프로그램이다. 또한 여러 고무제품의 적정 컴파운드 formulation 결정을 하기위해 널리 사용될 수 있는 프로그램이기 때문에 본 기술개발에서는 RCAD 프로그램을 폐플라스틱/페타이어분말 복합소재의 formulation 을 결정하는데 적용하여 얻어낸 formulation과 실제 제조시편과의 물성을 비교하여 폐플라스틱/페타이어분말 복합소재의 적정 formulation을 도출하였다.

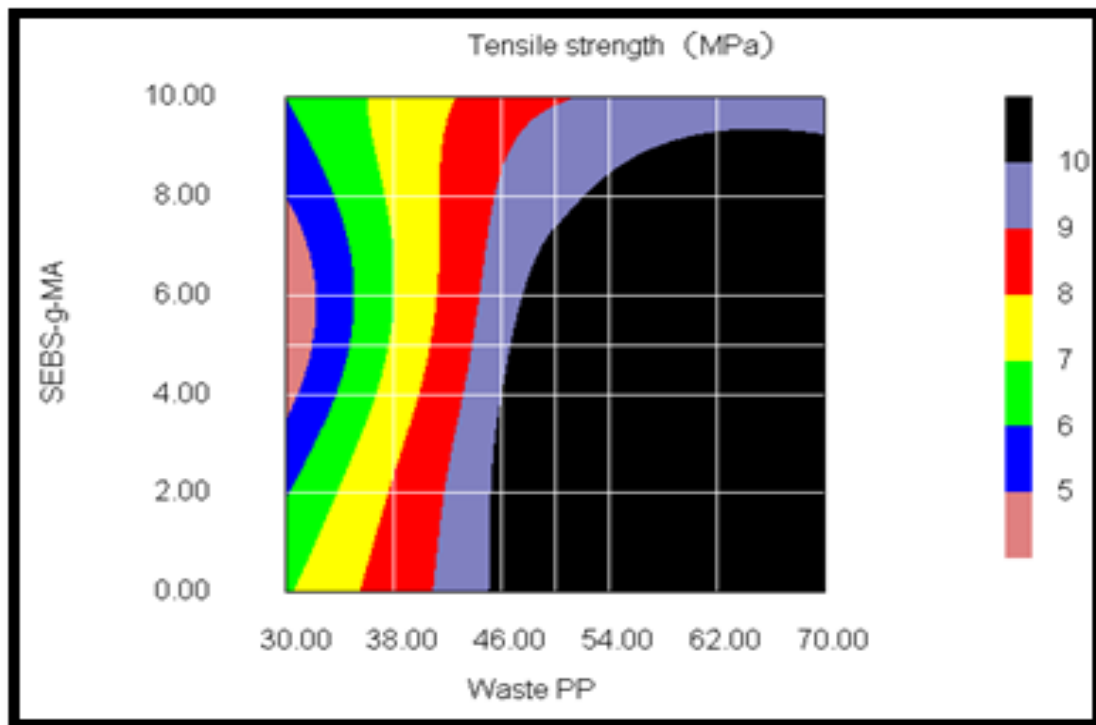


Fig. 52. 폐 PP/페타이어분말의 formulation변화에 따른 Tensile strength

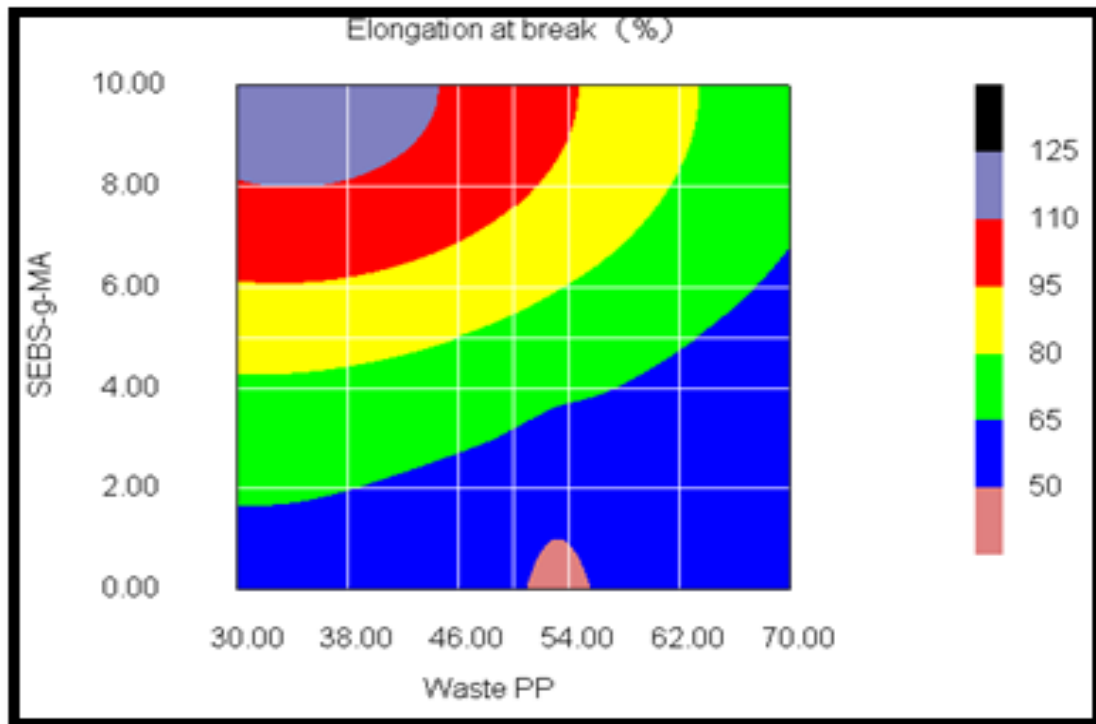


Fig. 53. 폐 PP/폐타이어분말의 formulation변화에 따른 Elongation at break

<Table.13> 폐 PP/폐타이어분말의 formulation변화에 따른 Tensile strength/Elongation at break

Ex.NO Materials	1	2	3	4	5	6	7
WGRT	50	56.67	43.33	63.33	70.00	30.00	36.67
Waste PP	50.00	43.33	56.67	36.67	30.00	70.00	63.33
SEBS-g-MA	5	10	0.00	1.67	6.67	3.33	8.33
Tensile strength / Elongation at break	8.72 / 87.70	8.38 / 145.24	9.6 / 49.78	7.05 / 76.63	5.15 / 71.85	12.2 / 56.72	10.55 / 90.03

		RCAD	Pilot(30 Φ)
기계적물성	인장강도 (Mpa)	8	8.38
	파단신율 (%)	125	145.24

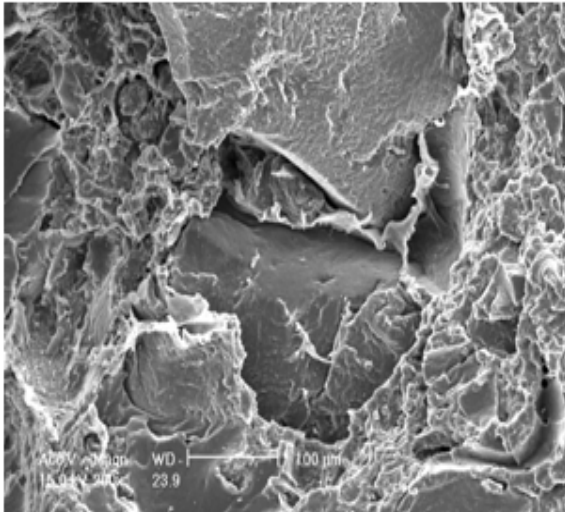
<Table.14>RCAD프로그램&Pilot(Φ30)물성비교
(페타이어/페플라스틱/상용화제=56.67/43.33/10)

○ 페타이어와 페플라스틱을 이용한 고무플라스틱 소재의 물성평가

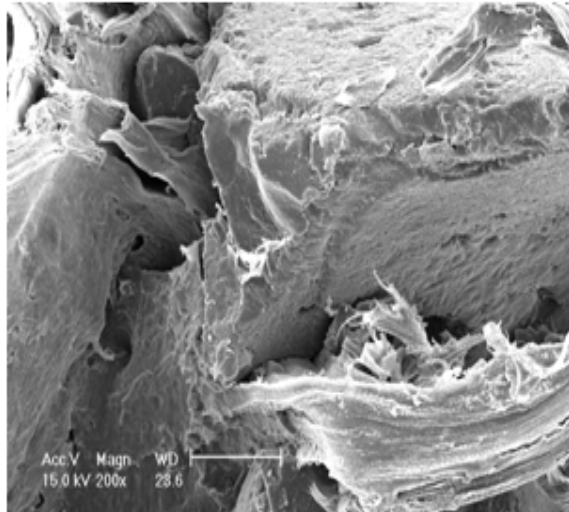
페타이어와 페플라스틱을 이용한 고무플라스틱 소재의 물성평가를 위해 상용화제 및 bitumen 함량을 변화 시켜 WPP/WGRT 복합소재 시편을 제조하여 물성을 측정 하였다. 물성 측정 결과 PP/WGRT 복합소재의 경우와 유사하게 상용화제 및 bitumen을 첨가하지 않을 경우 Tensile strength는 비교적 높게 나타났으나 Elongation at break가 현저히 낮게 나타났다. 상용화제 및 bitumen의 함량이 증가할수록 Tensile strength는 낮아지는 경향이 나타났지만 Elongation at break가 향상되는 것이 관찰되었다. 이러한 Elongation at break의 향상 결과는 PP와 WGRT 두 물질 간의 상용성 향상에 의한 것이며, 상용화제 및 bitumen의 첨가에 의해 PP와 WGRT간의 반응성이 향상 되었고, 그에 따라 내부결합력이 강화되었기 때문이라고 볼 수 있다.

Blend	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)
WPP/WGRT=40/60	10.7	73.0
WPP/(WGRT: bitumen)(50:50)=40/60	8.9	154.0
WPP/WGRT/SEBS-g-MA=40/40/20	10.8	140.8
WPP/(WGRT: bitumen)(70:30)/SEBS-g-MA=40/40/20	9.9	241.6
WPP/(WGRT: bitumen)(60:40)/SEBS-g-MA=40/40/20	8.5	303.9
WPP/(WGRT: bitumen)(50:50)/SEBS-g-MA=40/40/20	8.4	345.1
WPP/(WGRT: bitumen)(50:50)/EPDM-g-MA=40/40/20	8.2	255.4
WPP/(WGRT: bitumen)(50:50)/PP-g-MA=40/40/20	10.7	120.1
WPP/(WGRT: bitumen) (50:50)/SEBS=40/40/20	8.0	444.1
WPP/(WGRT: bitumen)(50:50)/SEBS-g-MA =40/40/5	8.4	230.3

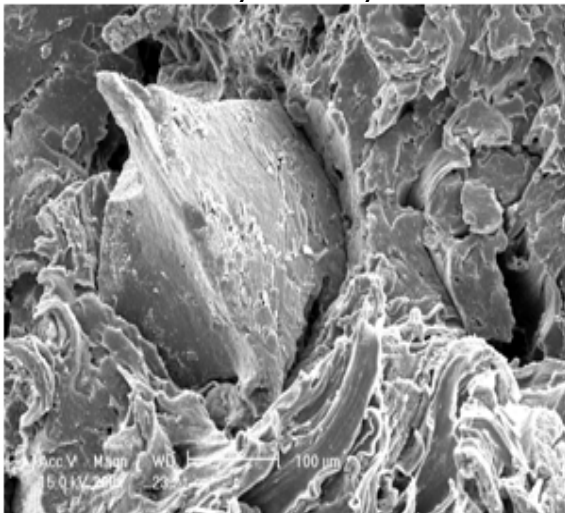
<Table.15>상용화제 및 bitumen 함량별 WPP/WGRT 복합소재의
Tensile strength/Elongation at break



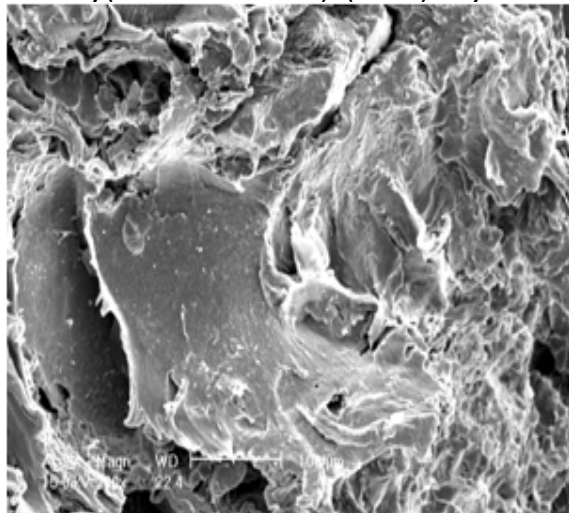
WPP/WRT=40/60



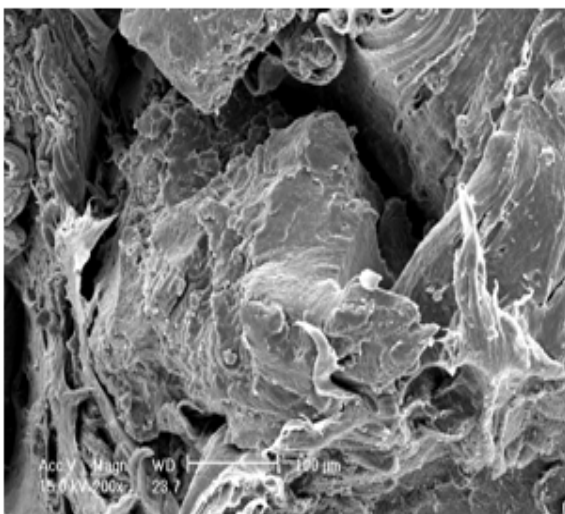
WPP/(WRT: bitumen) (50:50)=40/60



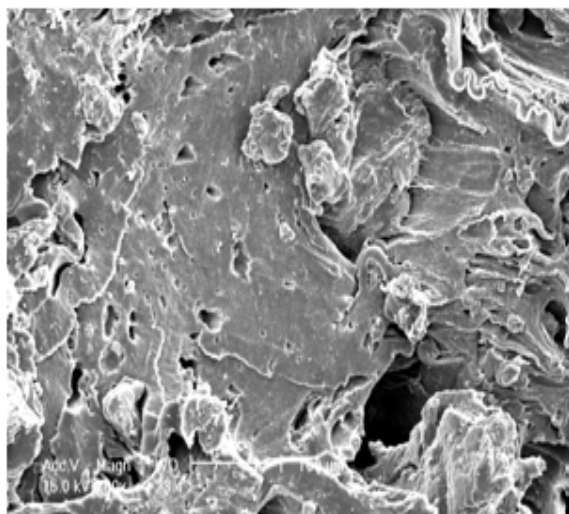
WPP/WRT/SEBS-g-MA=40/40/20



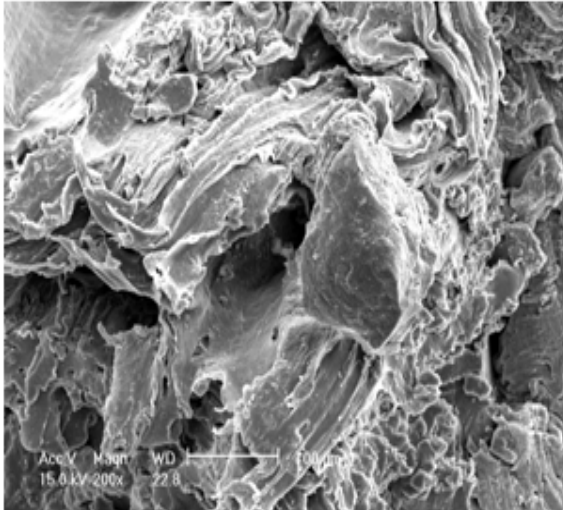
**WPP/(WRT: bitumen)(70:30)
/SEBS-g-MA=40/40/20**



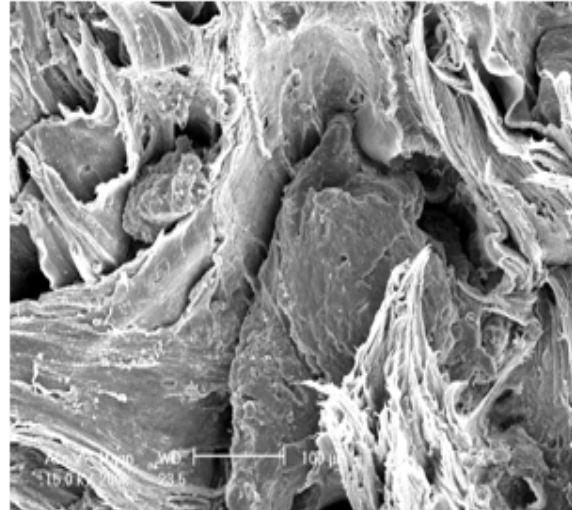
**WPP/(WRT: bitumen)(60:40)WPP/
/SEBS-g-MA=40/40/20**



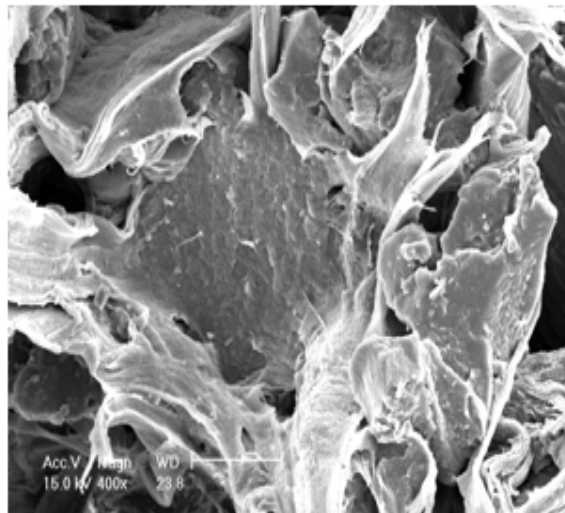
**(WRT: bitumen)(50:50)/
SEBS-g-MA =40/40/20**



WPP/(WRT: bitumen)(50:50)/
EPDM-g-MA=40/40/20



WPP/(WRT: bitumen) (50:50)/
PP-g-MA=40/40/20

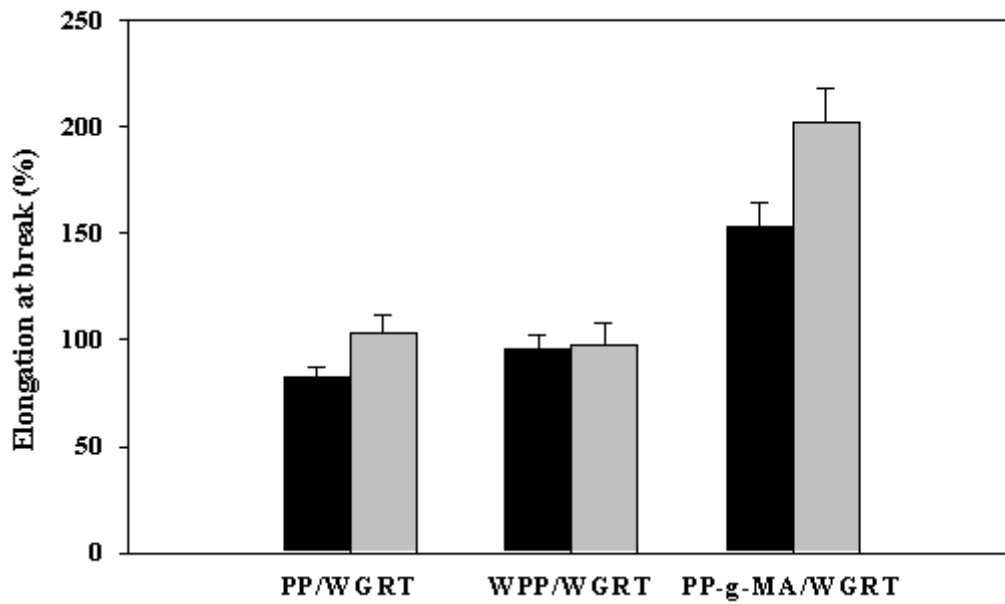


WPP/(WRT: bitumen) (50:50)/SEBS =40/40/20

Fig. 54. SEM micrographs of the fracture surface for the blends after tensile measurement

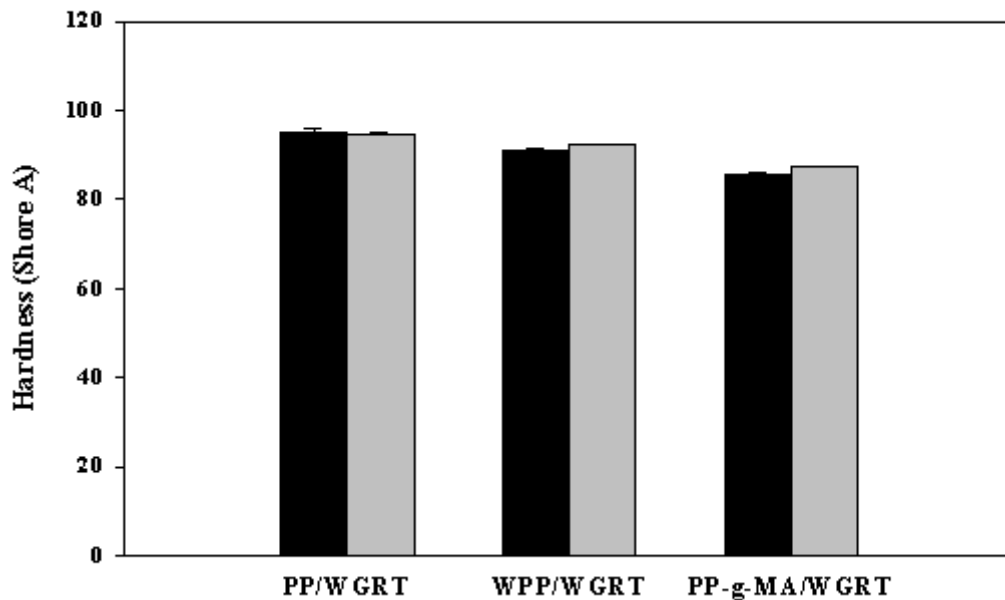
③ TPV 제품의 표준화 및 규격화

복합소재 이용 제품(TPV 보도블럭, 도로안전용품)의 표준화 및 규격화를 위해 PP/페타이어 복합소재를 이용한 보도블럭 제작을 위한 물성 측정 및 요구물성 평가를 실시하였으며, 상용화제인 SEBS-g-MA의 함량에 따른 PP/페타이어 복합소재에 미치는 물성변화 및 최적 조건을 선정하여 PP/페타이어 소재의 물성을 data화하였다. PP종류 변화에 따른 시편의 물성측정 결과 Tensile strength와 Hardness는 비슷한 수치를 나타냈지만 Elongation at break의 경우 PP 또는 WPP를 사용한 시편에 비해 PP-g-MA를 사용한 시편에서 더 높은 물성을 나타냈다. SEBS 및 상용화제의 함량변화에 따른 WPP/페타이어 복합소재 시편의 물성측정 결과 SEBS의 함량이 증가할수록 Elongation at break가 향상되는 것이 관찰 되었으며, PP-g-MA에 비해 SEBS의 첨가가 PP/페타이어 복합소재 Elongation at break를 더 크게 향상시킨다는 것을 알 수 있었다.



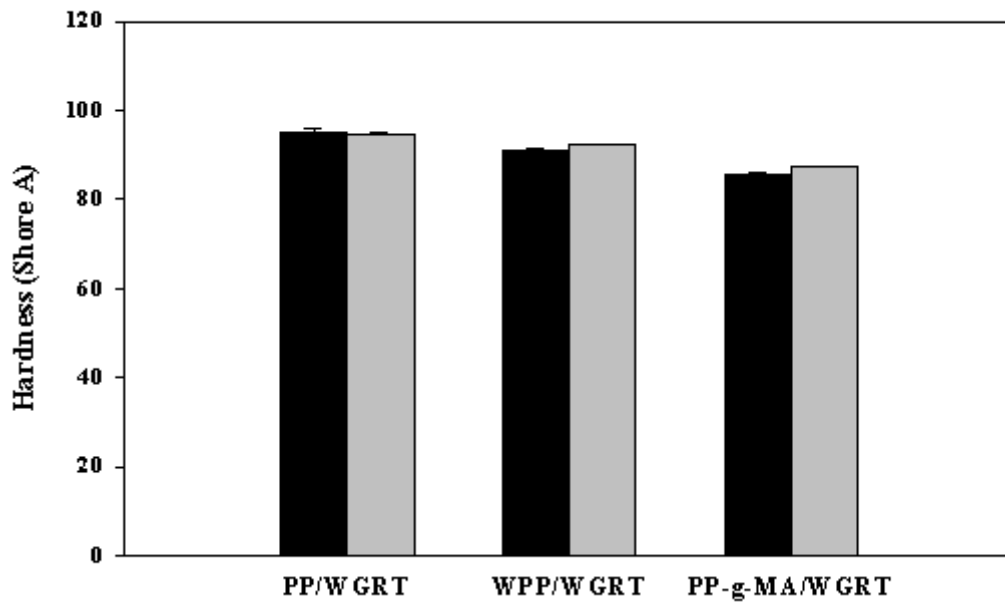
PP/WGRT	82.5000	102.8000
WPP/WGRT	95.7000	97.8000
PP-g-MA/WGRT	153.7000	202.3000

<Fig. 55, 표.16>PP 종류별 elongation at break



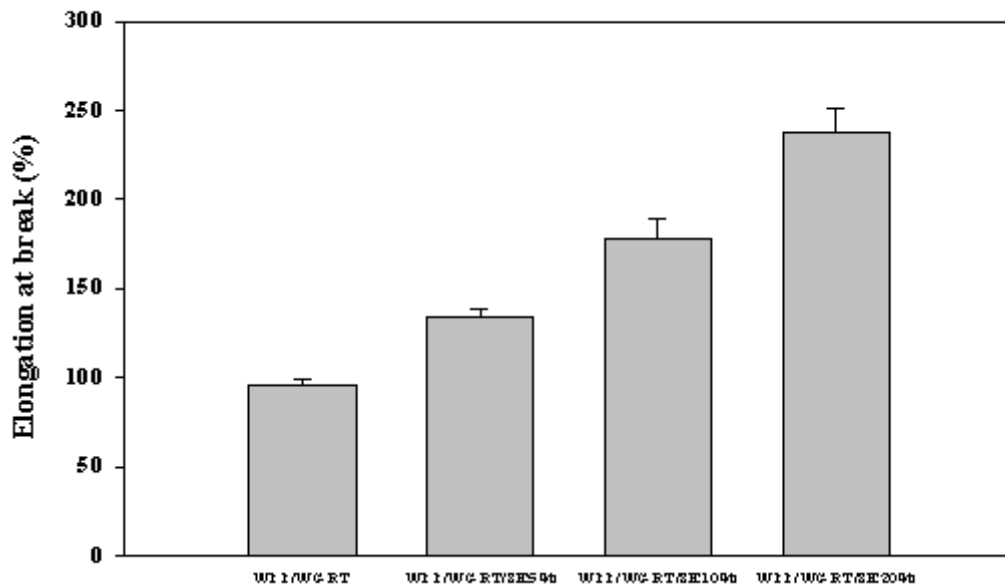
PP/WGRT	95.2000	94.8000
WPP/WGRT	90.8000	92.3000
PP-g-MA/WGRT	85.7800	87.2000

<Fig. 57, 표.17>PP종류별 hardness 비교



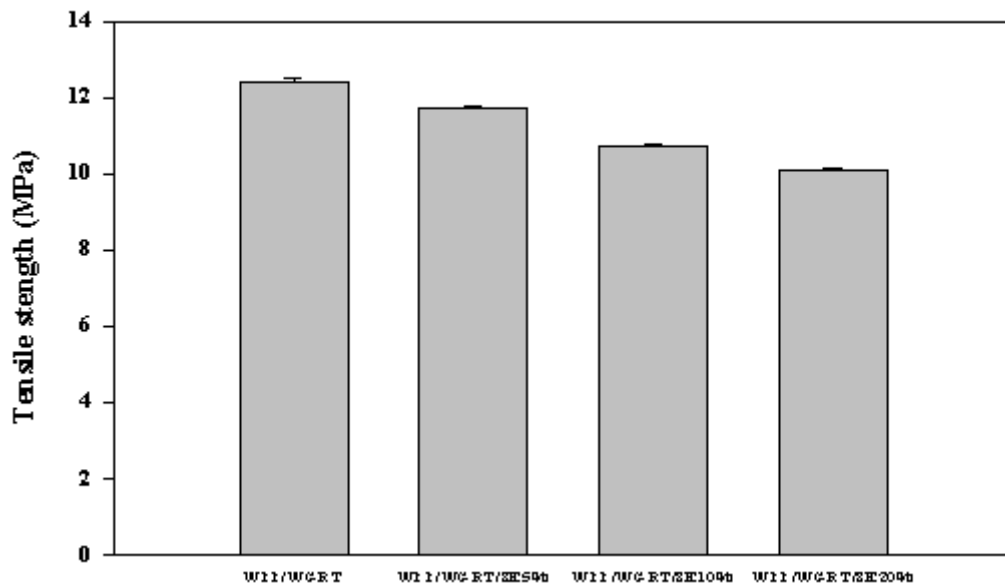
PP/WGRT	13.0000	13.2000
WPP/WGRT	12.4000	11.8000
PP-g-MA/WGRT	12.8000	12.7000

<Fig. 58, 표.18>PP종류별 Tensile 비교



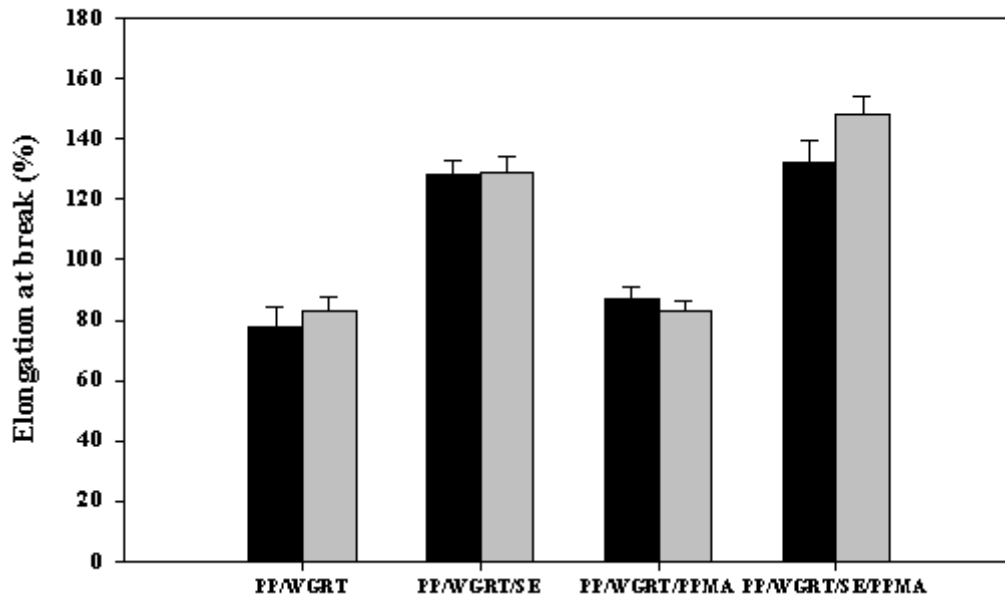
WPP/WGRT	95.7000
WPP/WGRT/SE5%	133.5000
WPP/WGRT/SE10%	177.5000
WPP/WGRT/SE20%	237.7000

<Fig. 59, 표.19>SEBS 첨가에 따른 WPP/페타이어 복합체의 elongation at break의 변화



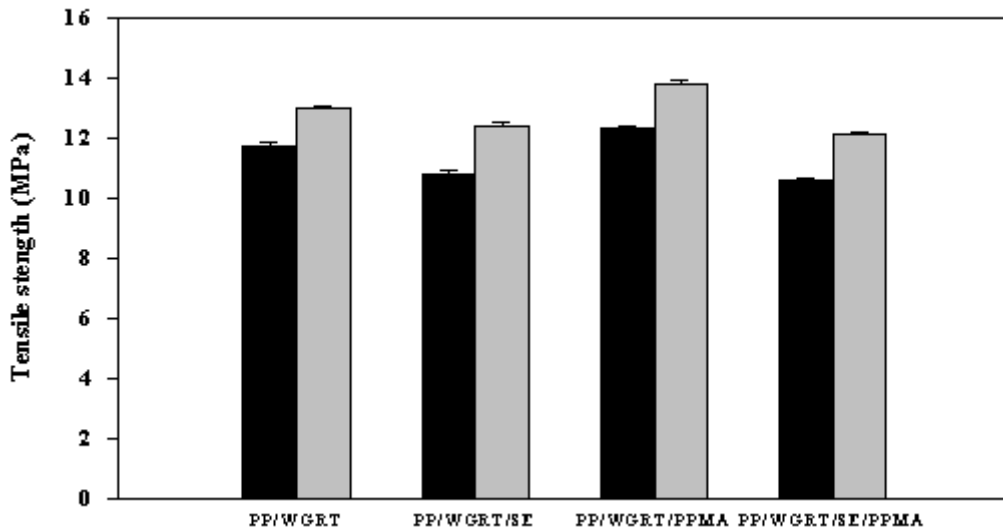
WPP/WGRT	12.4000
WPP/WGRT/SE5%	11.7000
WPP/WGRT/SE10%	10.7000
WPP/WGRT/SE20%	10.1000

<Fig. 60, 표.20>SEBS 첨가에 따른 WPP/폐타이어 복합체의 Tensile strength의 변화



PP/WGRT	78.0000	83.0000
PP/WGRT/SE	128.0000	129.0000
PP/WGRT/PPMA	87.0000	83.0000
PP/WGRT/SE/PPMA	132.0000	148.0000

<Fig. 61, 표.21>상용화제 첨가에 따른 WPP/폐타이어 복합체의 elongation at break의 변화



PP/WGRT	11.7000	13.0000
PP/WGRT/SE	10.8000	12.4000
PP/WGRT/PPMA	12.3000	13.8000
PP/WGRT/SE/PPMA	10.6000	12.1000

<Fig. 62, 표.22>상용화제 첨가에 따른 WPP/페타이어 복합체의 Tensile strength의 변화

TPV소재이용 제품의 표준화 및 규격화 업무 중 품질에 대한 인증을 받기 위해 GR 및 환경마크취득을 목표로 하여 인증마크 획득을 위한 평가자료, 인증절차에 관한 자료 수집과 페타이어/PP 소재의 보도블럭 및 castor제품 표준화 및 규격화를 위한 자료 조사를 실시하였으며, 참여업체인 신도산업과의 회의를 통해 주차블럭을 시제품으로 선정하여 주차블럭 시제품의 표준화 절차 및 인증마크 획득을 위한 사전조사를 진행하였다. 보도블럭을 제작하기 위한 페타이어/페플라스틱 소재를 양산화 공정을 통해 생산하여 조성별 시편을 한국시험연구원에 위탁 평가 의뢰하여 TPV소재이용 제품의 표준화 및 규격화 업무 중 GR 마크 획득에 관한 요구물성 확보 및 인증업무 전반에 관한 기반을 마련하였으며, 자체 표준화를 통한 4차년도에 계획한 폐자원을 이용한 제품의 표준화 절차를 작성하였다.



GR인증



환경마크

Fig. 63. GR/환경마크

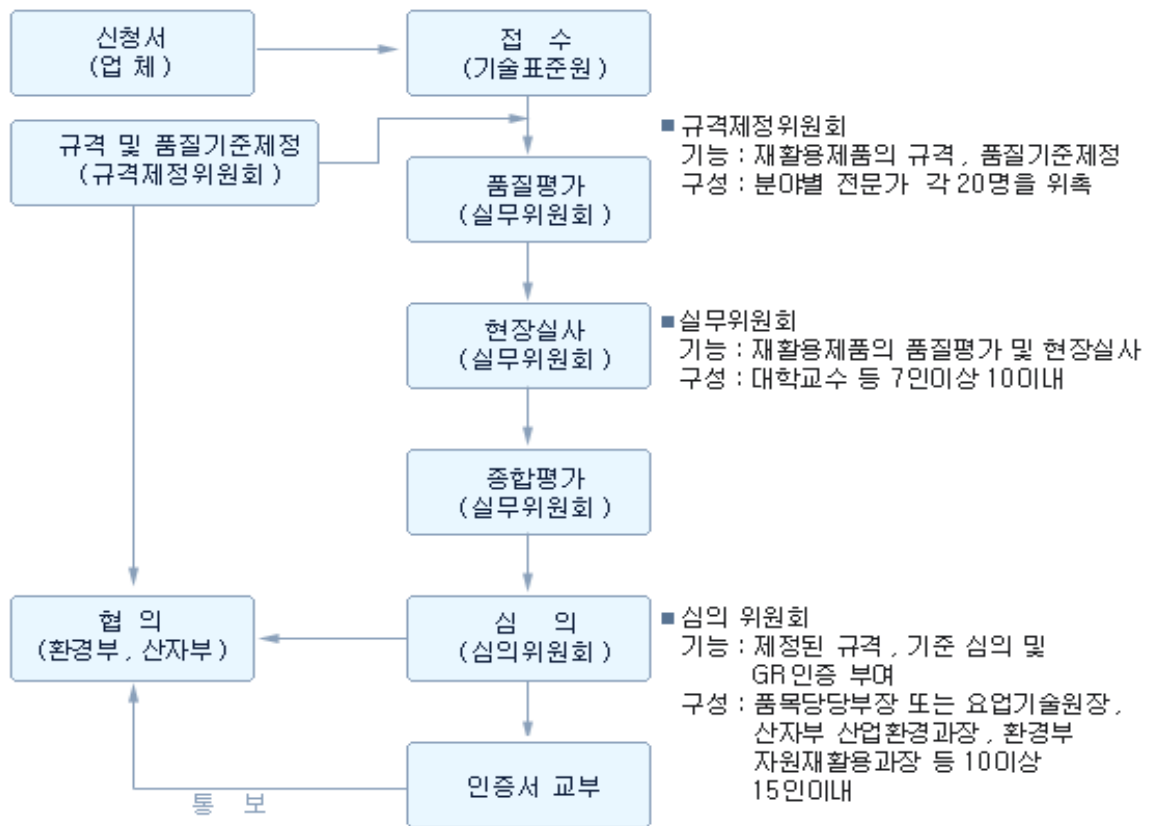


Fig. 64. GR 인증 절차

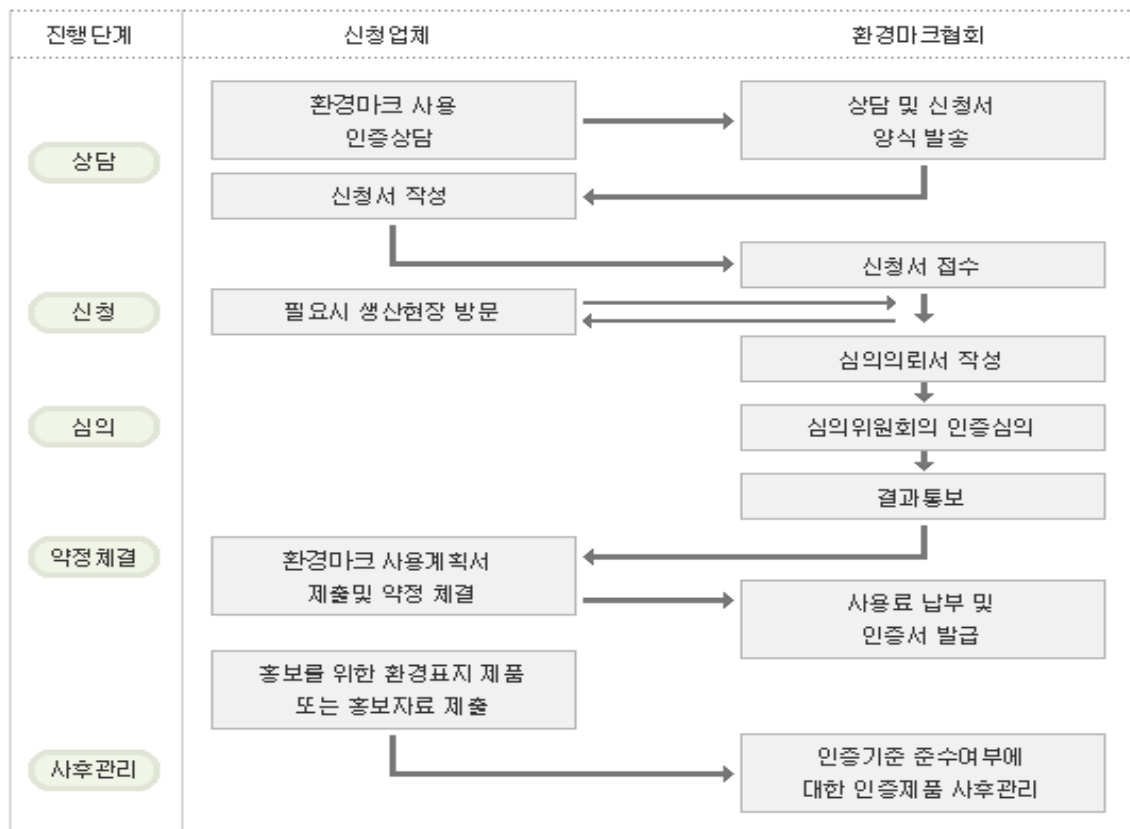
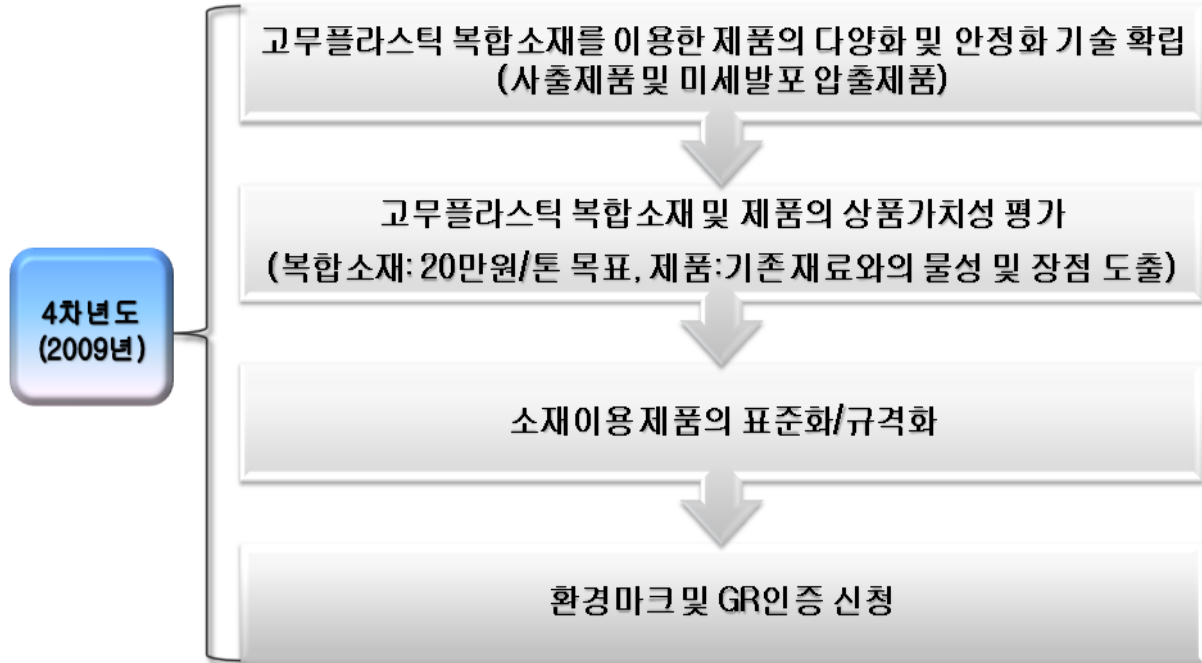


Fig. 65. 환경마크 인증 절차

라. 4차년도 연구수행 내용 및 결과

(1) 4차년도 연구수행 목표 및 내용



(2) 4차년도 연구수행 결과

① 고무플라스틱 복합소재를 이용한 제품의 다양화 및 안정화 기술확립

4차 년도에는 3차 년도까지 축적된 TPV 양산화 제조공정, 양산화 개질기술, 발포 성형 기술을 바탕으로 TPV소재를 이용한 고무가가치 응용제품을 선정하고, 시작품을 제작하였으며, TPV소재 이용제품의 상품가치성 평가와 품질인증을 주목표로 하여 양산화 공정을 통한 소재 및 제품의 사업화 가능성을 위한 연구를 실시하였다. 특히 TPV 응용제품의 확대를 위해 1~3차 년도에 구축된 data를 기반으로 요구물성을 충족할 수 있는 제품에 대한 자료조사 및 제품인증의 규격을 조사하여 총 6종의 시작품을 제작하였다.



Fig. 66. 보도블럭

○ 고무보도블럭이란 산업표준화법 제4조 규정에 따라 페타이어, 일반 신발 깔창 (구두, 운동화)등 폐고무를 주원료로 하여 제조한 것으로 보도, 학교 운동장, 주택 정원, 선착장, 수영장 등에 사용되는 바닥재로 규정되어 있다. 고무보도블럭의 외관상 조건은 겉모양이 균일하고 갈라진 금, 비틀림, 얼룩, 흠 또는 깨진 곳이 없어야 한다는 점이다. 본 기술개발에서는 PP/페타이어를 20:80비율로 TPV소재를 제조하여 고무보도블럭을 제작하였다.

<Table.23>고무보도블럭의 요구물성

시험항목		품질	
		1종	2종
인장시험	인장강도(Kg/cm ²)	50이상	25이상
	신장율(%)	150이상	120이상
경도 (HS)		55이상	



Fig. 67. 라바콘

○ 라바콘은 긴급도로공사 시 통행차량을 유도하거나 각종 공사현장의 공사장 경계 표시 등 차량 및 보행자의 안전유도를 위해 세워두는 표식물이다. 라바콘은 일반도로용과 고속도로용으로 구분되며, 본 기술개발에서는 PP/페타이어를 50:50비율로 TPV소재를 제조하여 라바콘을 제작하였다.

<Table.24>라바콘의 규격

	일반도로용	고속도로용
규격	W360 × L360 × H500 W360 × L390 × H700 W360 × L390 × H750	W400 × L400 × H750



Fig. 68. 주차블럭

○ 주차블럭은 자동차가 주차장의 주차구획선에 안전하게 주차하여 건물의 벽체 또는 주차되어 있는 차량과의 충돌을 방지하기 위해 주차구획선 안에 설치하여 주차 시 정확한 거리측정 없이도 차량의 바퀴가 닿아 주차구획선을 벗어나지 못하도록 하는 고정 블록이다. 본 기술개발에서는 PP/페타이어를 40:60비율로 TPV소재를 제조하여 주차블럭을 제작하였다.

<Table.25>주차블럭의 규격

규격(mm)	W750 × L150 × H110
--------	--------------------



Fig. 69. 과속방지턱

○ 과속방지턱은 일반도로구간의 낮은 주행속도가 요구되는 일정 도로구간에서 통행차량의 과속주행을 방지하고, 생활공간이나 학교지역 등 일정지역에서 통과차량의 진입을 억제하기 위하여 설치하는 시설물이다. 본 기술개발에서는 PP/페타이어를 30:70비율로 TPV소재를 제조하여 과속방지턱을 제작하였다.

<Table.26>과속방지턱의 규격

규격	대	L2000 × H75 × 도로턱(mm)
	중	L1000 × H75 × 도로턱(mm)
	소	L500 × H50 × 도로턱(mm)



Fig. 70. 파렛트, CAP

위와 같은 6종의 시작품을 제작 하였으며, 그 중 보도블럭의 경우 사출 성형을 하기위한 제품설계에 이어 금형 설계를 하여 시작품을 제조하였다. 이를 환경전시회에 출품하였다.

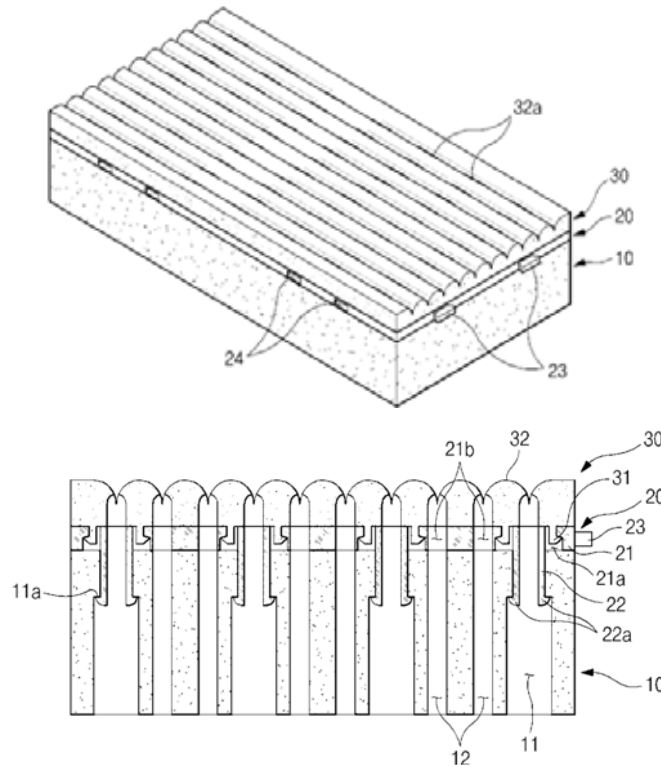


Fig. 71. 보도블럭의 설계도

② 고무플라스틱 복합소재 및 제품의 상품 가치성 평가

고무플라스틱 복합소재 및 제품의 상품 가치성 평가결과 원료비용은 원료조달 비용 (900원/Kg)과 가공비/인건비(300원/Kg)를 더한 1,200원/Kg 이며, 시작품 제작을 통해 평가한 제품의 예상 판매단가는 보도블럭 - 1,500원/개, 파렛트 - 25,000원~30,000원/개, 라바콘 - 3,500원~5,000원/개, 주차블럭 - 5,000원~7,000원/개 이다. 본 기술개발의 소재 및 제품의 경우 친환경 소재 이미지 부각과 GR 및 환경마크 인증을 통한 품질신뢰도 확보를 통해 기존 TPV 소재와의 차별화 및 더 높은 상품가치성의 창출이 가능할 것이라고 생각된다.



Fig. 72. 각 제품별 예상 판매 가격

③ 소재이용 제품의 표준화/규격화, 환경마크 및 GR 인증 신청

3차 년도에 수집한 평가자료, 인증절차에 관한 자료를 바탕으로 4차 년도에는 보도블럭, 라바콘에 해당되는 환경마크의 요구물성 조사와 주차블럭(GR M 3016)의 요구물성 조사를 실시하여 기술개발 소재 및 제품의 물성과 비교를 통해 품질인증 가능성을 확보하였다.

<Table.27>주차블럭의 GR인증 규격

제품	주차블럭	
종류	GR 인증 (GR M 3016 재활용 플라스틱 차 막이용 경계블럭)	
인증기준	열가소성인 재활용 플라스틱 소재를 중량기준으로 80% 이상 사용하여야 한다.	
연가시양생용	결모양	육면 검사
	치수	KS B 5202규정 외측매이크로미터, KS B 5203-1규정 베니어 캘리퍼스 등을 사용하여 측정
	비중	KS M 3016의 5.1A법의 시험방법에 따라 시험
	회분	가열 회화후 도가니의 무게를 측정
	인장강도	KS M 3006에 따라 시험
	저온추락해강도	1.2 m되는 높이에서 강재 주(9 kg) ± 0.05 kg)를 서로 중량에 1회 자유낙하
	뒹박괴해중	시간의 중량에 해중을 가하여 시험기가 나타낸 최대해중 측정
	냉온반복시험	시험편의 기포, 갈라짐, 뒹들림 등의 결점유무를 조사하고 이어서, 얼룩의 길이 1)를 측정
연가시양생용	결모양	얼룩은 외면이 매끈하여야 하고 사용상 지장을 주는 패짐, 균열, 뒹 및 배들림 등의 결함이 없어야 한다.
	치수	
	비중	0.95 이상
	회분(%)	30 이하
	인장강도(MPa)	11.75 이상
	저온추락해강도	패짐, 균열 기타 사용상 해로움이 없는 것
	뒹박괴해중	대형 : 127 이상, 소형 : 98 이상
	냉온반복시험	기포, 갈라짐, 뒹들림 등이 없고 길이 변화율이 0.5% 이하일 것

<Table.28>보도블럭의 환경마크 인증 규격

제품	보도블럭	
종류	환경마크	
인증기준	1) 제품의 구성 재질 중 합성수지를 무게 50% 이상 사용하여야 한다. 2) 폐합성수지 사용률(토목 및 건축 자재): 제품사용 후 발생-40% 이상, 혼합사용-60% 이상	
인증형태	해당 제품의 한국산업규격 또는 우수 재활용제품 인증 규격이 있을 경우 해당 규격의 품질 기준에 적합하여야 한다. 인증 규격 : GR M 3065 재활용 플라스틱 블록	
인증시험방법	굴곡강도 (N/m ²)	20.0 이상
	낙추충격시험	깨짐, 균열 및 그 밖의 사용상 해로움이 없을 것
	회분(%)	40% 이하
	가열변형(%)	± 1
	내후성시험(%)	10 이하
	아이조드충격강도(Kg/m ²)	60℃ : 10이상, 23℃ : 8이상, -20℃ : 2이상
	중금속함유량시험(mg/l)	
	접착력시험	2MPa 이상으로 당겼을 때 접착부위에서의 분리가 없을 것

1~3차 년도에 축적한 양산화 공정, 개질기술, 성형기술을 바탕으로 GR 및 환경마크 요구물성을 충족할 수 있는 TPV 소재이용 제품의 시작품을 제작하여 인증절차에 따라 환경마크 및 GR 인증을 신청하였으며, 현재 인증심사 중이고, 참여업체가 사업기간 종료 후에도 계속해서 인증에 대한 업무를 추진하여 인증서를 4월 30일 부로 획득하였다.

3. 개발공정 물질수지 흐름도

(단위: 톤/년)

구분				2005		2006		2007		2008		
				중량	구성비	중량	구성비	중량	구성비	중량	구성비	
재활용실적	합회	가공이용	고무분말	25,008	9.1	33,092	11.7	40,126	13.4	46,042	15.0	
			밧줄	1,396	0.5	2,538	0.9	3,377	1.1	4,019	1.3	
			소계	26,404	9.6	35,630	12.6	43,503	14.5	50,062	16.3	
	합회	열이용	시멘트 킬른	170,521	62	173,299	61.2	188,083	63	164,708	53.5	
			건류소각	5,425	2	5,992	2.1	3,744	1.3	6,855	2.2	
			소계	175,946	64	179,221	63.3	191,827	64.3	171,563	55.7	
	합회	원형이용	매립장공사 용	7,939	2.9	7,075	2.5	6,564	2.2	4,899	1.6	
			수출	2,708	1	1,480	0.5	2,910	1	1,423	0.5	
			소계	10,647	3.9	8,555	3	9,474	3.2	6,322	2.1	
	계				212,997	77.5	223,406	78.9	244,804	82	227,946	74.0
	제3자		재생타이어 원단	26,445	9.6	23,759	8.4	23,693	7.9	21,774	7.1	
			풍고차 수출 장학	27,755	10.1	24,619	8.7	24,366	8.2	32,503	10.6	
			계	54,200	19.7	48,378	17.1	48,059	16.1	54,277	17.7	
재활용실적 합계				267,197	97.2	271,784	96	292,863	98.1	283,842	91.7	
기타				7,875	2.8	11,206	4	5,636	1.9	22,048	8.3	
발생량				275,072	100	282,990	100	298,499	100	307,926	100	

<Table.29> 연도별 페타이어 발생량 및 재활용 현황

원료(대상폐기물) ⇒ 공정 ⇒ 재활용제품/재이용물질

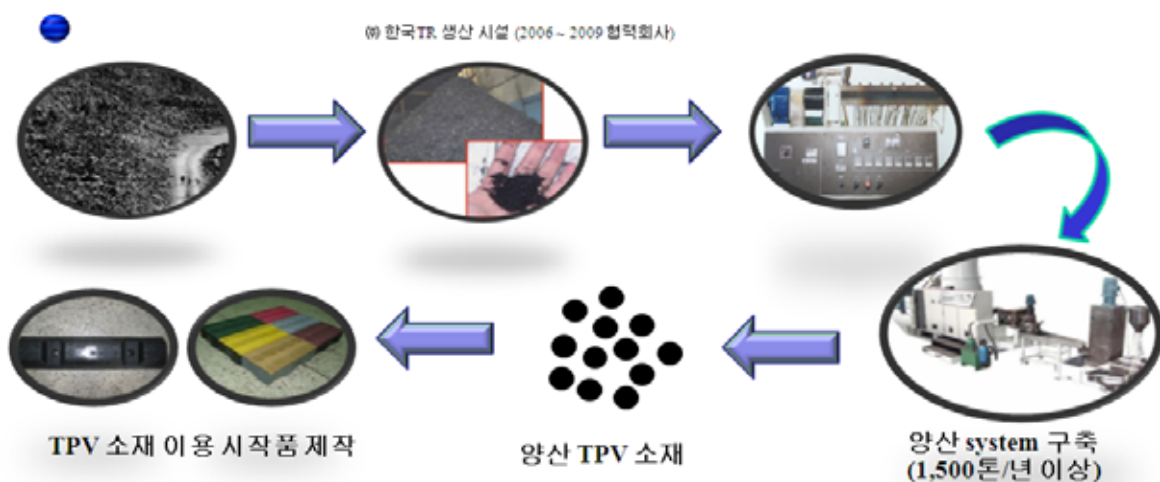


Fig. 73. 페타이어/플라스틱 복합소재 TPV 의 물질수지 흐름

4. 경제성 분석

가. 폐기물 단위량 대비 결과물 생산량

- ① 폐타이어 발생량 1톤에 대한 TPV소재의 생산량은 약 1.5톤 이며, 제품의 종류에 따라 플라스틱과 폐타이어분말의 비율은 7:3 ~ 2:8 로 변화가 가능하다.
- ② 폐타이어 1 개당 약 4Kg의 폐타이어분말 발생.

나. 소재 및 제품 판매에 따른 경제성

- ① 고무플라스틱 복합소재 및 제품의 상품 가치성 평가결과 원료비용은 원료조달 비용(900원/Kg)과 가공비-인건비(300원/Kg)를 더한 1,200원/Kg 이다.
- ② 소재의 예상 판매단가는 1,500~2,000원/Kg이며, 충전제 첨가 시 1,200원/Kg 까지 판매단가를 낮출 수 있다. (한국TR 추산)

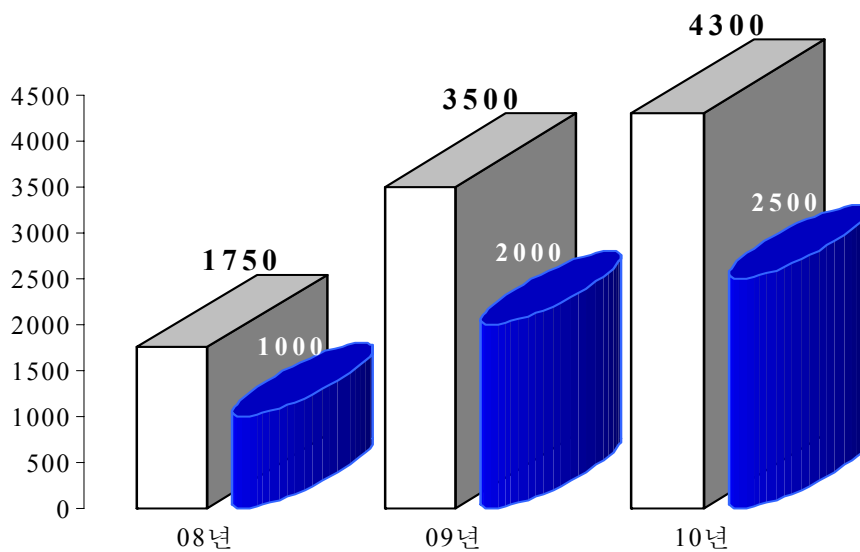


Fig. 74. TPV 소재 판매 시 예상 매출액

제 4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

1. 당초 계획 대비 최종목표 달성도

최종목표		주요 추진실적 및 연구성과	목표 달성도(%)
당 초	변 경		
페타이어를 이용한 고무플라스틱 복합소재 양산화 공정 구축 및 생산(1,000톤/년 규모)		PP와 waste powder를 이용한 TPV 제조 핵심공정 구축 (생산능력 : 1000톤/년 이상)	100%
사출성형 및 미세발포 가공기술개발로 인한 TPV 소재 제품 다양화		시작품제작 발포공정 구축	100%
페타이어/페플라스틱을 이용한 복합소재 제조 기술개발		재생PP(폴리프로필렌)/페타이어 분말 복합소재, 상용화제 첨가	100%
표준화/규격화를 통한 상품성 취득		표준화/규격화를 위한 물성평가	100%
환경마크/GR마크 취득		인증	100%

2. 세부연구목표의 달성도

연구개발목표	달성내용	달성도(%)
양산용 폐고무/플라스틱(TPV) 제조 공정 실증시험	시편의 물성 및 공정의 합리성 평가	100%
양산용 개질공정구축을 위한 기술개발	초음파 장치의 연속 개질공정 설계	100%
TPV의 적정 미세발포 압출 장치 구축	초임계유체 이용 발포장치 구축	100%
양산화 공정의 효율화 조건 확립	1,000톤/년 규모의 고무플라스틱 복합소재(TPV) 양산화 공정 개발 구축	100%
복합소재 생산		
TPV 소재 제품의 다양화 및 안정화	보도블럭, 라바콘, 주차블럭, 파렛트, 과속방지턱 등의 시작품 제작	100%
고무플라스틱 복합소재 및 제품의 상품가치성 평가 확립	제조원가 및 시장현황, 전망을 조사하여 사업성 분석	100%
복합소재 응용 제품(보도블럭, 도로안전용품 (라바콘, 주차블럭))의 특성조사 및 표준화 및 규격화	환경마크/GR마크 인증	100%

3. 해외기술수준을 감안한 성취도

연구 분야	핵심 기술	기술격차 (○~○년)		기술 수준				비고
		당초	현재	당 초		현 재		
				최고 보유국	우리나라	최고 보유국	우리나라	
TPV 재활용기술	TPV 제조기술	5	3	미국	70% (최고수준 대비)	미국	100%	
	TPV 성형기술	7	5	미국/일본	50% (최고수준 대비)	일본	90%	

4. 관련분야 기술발전예의 기여도

- 가. 환경분야 : 폐타이어 재활용 기술발전
- 나. 고분자가공분야 : 초임계 사용 발포가공 기술
- 다. 폐타이어 분말화를 통한 분쇄기술의 발전
- 라. 국내 폐타이어 관련 재활용산업의 활성화
- 마. 공정의 확립과 기술축적을 통해 기타 폐자원의 재활용기술에 대한 응용 가능성 확대

5. 정성적 실적

- 가. 플라스틱 수지 개질 기술
- 나. 폐타이어 개질 기술
- 다. 초임계 유체 발포 공정 기술
- 라. 폐타이어 분말과 플라스틱 수지의 Dynamic Reaction을 이용한 물성 향상 기술

6. 정량적 실적

연도	논문게재			학술발표			특허출원			특허등록		
	국내	국외	계	국내	국외	계	국내	국외	계	국내	국외	계
1차년도 (2006)	1	2	3	2	1	3	1	1	2	1	-	1
2차년도 (2007)	1	5	6	3	2	5	1	1	2	1	1	2
3차년도 (2008)	1	10	11	4	2	6	1	1	2	2	1	3
4차년도 (2009)	2	5	7	4	2	6	2	-	2	1	1	2
합계	5	22	27	13	7	20	5	3	8	5	3	8

<부록 참조>

7. 연구개발의 부수적 효과

가. 연구개발 인프라 구축

- ① 국내 페타이어 재활용 관련업체와의 연계
- ② 보도블럭, 주차블럭 등 고무제품 압출 업체와의 연계

나. 부수적 연구개발 성과

- ① 국내 자원재활용의 중요성에 대한 인식전환 기반 마련
- ② 재활용자원으로 페타이어의 가치성 검증
- ③ RCAD(Rubber Computer Aided Design)를 이용한 최적 Formulation 예측가능

8. 기술실시계약 및 기술료 납부 실적

기술실시계약명	실시기업	기징수액	기징수액	합계
페타이어를 이용한 고무플라스틱 복합소재 제조 기술	한국티알(주)			248,700
	신도산업(주)			기술계약체결 2010.4.1

9. 실용화 실적(판매, 수출, 기술이전 등)

매출발생 업체명	매출 내역*	매출액			매출액 합계
		'08	'09	'10	
신도산업	페타이어분말/폐PP→ TPV복합소재(중국수출)		17		17

10. 기타 실적(인증, 포상, 언론홍보 등)

가. 홍보 실적

구분*	기간	내용
박람회	2009.10	환경전시회(부산BEXCO)
전시회	2010.03	도로용품전시회(네덜란드)
전시	2010.01	학교 전시장



Fig. 75. 부산 BEXCO 환경전시회





Fig. 76. 학교내 전시장



Fig. 77. 도로용품전시회(네덜란드)

나. 수상 실적

수상내역	수상자	수상일
2008 교육과학기술부 연구개발사업 우수사례 50선 선정	김진국	2008



Fig. 77. 2008 교육과학기술부 연구개발사업 우수사례 50선

다. 기술 워크숍 개최(4회)

년도	제목	장소
2010	고무부품의 환경관련 이슈와 기술적 대응	경상대학교 공대 404동 312호
2009	고기능성 탄성체	“
2008	원가절감과 환경규제 대책	“
2007	녹색성장과 탄성체	“





Fig. 78. 고무기술 워크숍

제 5 장 연구개발결과의 사업화 활용가능성

1. 과학기술적 응용잠재력

현재 국내에서는 TPV제조와 성형기술의 미흡함으로 인해 제품의 해외의존도가 높으며, 그에 따라 해마다 많은 양의 외화가 낭비되고 있다. 또한 현재 국내 페타이어 재활용 현황을 보면 시멘트 킬른 또는 단순 소각에 의한 열원으로의 이용이 약 60%를 차지하고 있으며, 그에 따른 경제성 문제가 심각하게 나타나고 있다. 따라서 본 기술개발에서는 페타이어를 이용한 TPV제조와 성형기술을 개발하여 해외의존도 탈피와 더불어 단순 소각에 의한 열원으로의 이용처럼 일차원적인 페타이어의 재활용이 아닌 폐자원으로부터의 고부가가치 제품 창출이라는 목표에 맞춰 기술개발을 진행하였다. 본 과제를 통하여 개발된 페타이어를 이용한 TPV소재 양산화 공정과 제품 성형기술은 전체적인 공정의 물질수지 흐름 측면에서 봤을 때 페타이어에서 시작하여 제품으로 마무리 되며, 따라서 각 공정 단계별로 수많은 TPV제조의 원천기술들을 거치게 된다. 페타이어의 분말화 및 전처리 기술, 플라스틱 개질기술, 페타이어와 플라스틱의 상용성 증진 기술, 발포 성형 기술 등의 세부적인 기술들은 TPV제조의 각 단계별 원천기술일 뿐만 아니라 각 기술별 응용분야의 확대와 타 기술과의 융합 등을 통해 국내 폐기물산업과 고무 및 플라스틱 산업 전반에 걸쳐 여러 가지 긍정적인 파급효과를 미칠 것이라고 생각되어진다.

2. 국내외 시장 현황 및 전망

가. 국내외 시장 현황

TPV소재는 자동차 application 분야를 놓고 EPDM과 경쟁을 벌이고 있으며, 현재 자동차 application은 세계 TPV시장의 50%이상을 차지하고 있다. 그러나 가격 및 품질 면에서 TPV소재는 EPDM에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있으며, 그로인해 세계 TPV시장의 수요는 해마다 증가추세를 나타내고 있다. 현재 세계 TPV소재 시장의 약 80%를 점유하고 있는 AES사와 약 10~15%를 점유하고 있는 DSM사는 늘어나는 TPV소재 수요에 발맞춰 생산량 증가에 대한 계획을 세우고 있다. 국내시장의 경우 우리나라의 TPV 시장은 년 간 10,000톤으로 추정되면 이중 50%이상이 해외에서 수입되어 이로 인한 해외 수입액은 50,000백만 원으로 추정되고 있다.

나. 국내의 시장 전망

국내 TPV의 수요전망은 연간 10,000톤을 넘어 2010년 말에는 20,000톤으로의 증가를 예측하고 있다.

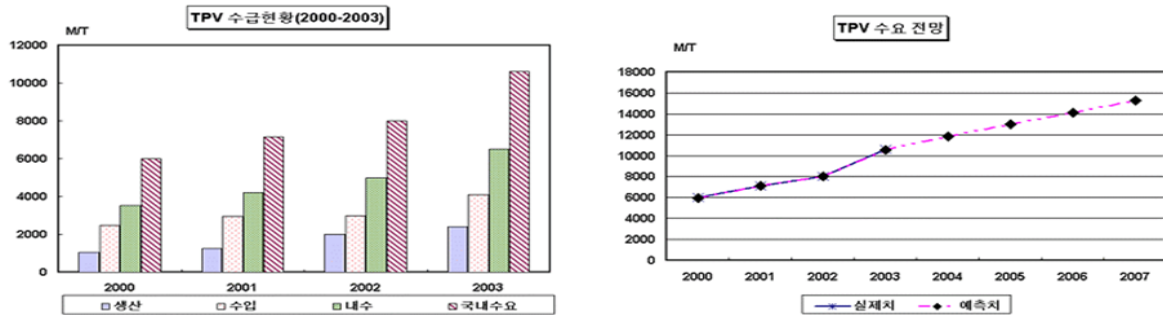


Fig. 79. 국내 TPV 수급현황과 수요전망

구분	판매가격	생산방식	판매량(톤)	비고(특허관계)
엑슨모빌	5,000원/kg	batch	5,000	Santoprene
화승R&A	4,000원/kg	batch	2,000	Thermoprene
호남석유화학	4,500원/원	batch	1,500	Lottmer
현대EP	4,500원/kg	continuous	2,000	Plasmer
금호폴리켐	4,000원/kg	continuous	3,000	Inoprene
기타	4,000원/kg	batch	1,500	
폐자원 이용 TPV	2,500원/kg	continuous		-제조원가폐기물 조달비용 반영 1,200 원/kg (원료조달 : 900원/kg, 가공비(인건비 포함): 300원/kg)

<Table.30>각 회사별 국내 TPV 판매가격 및 폐자원 이용 TPV 판매가격

3. 사업화 가능성

가. 기술개발의 성과

- ① TPV소재의 제조 가공조건 확립을 통한 소재 및 제품의 품질 균일성 확보
- ② TPV제조 양산화 system을 구축하여 생산성 증대
- ③ TPV미세발포공정 system을 구축하여 고부가가치 제품 제조 가능
- ④ TPV소재 제품의 표준화/규격화, 환경마크 및 GR인증을 통한 품질신뢰도 확보

<Table.31>양산화 TPV소재의 물성비교

구분	인장강도 (MPa)	신율 (%)	경도 (shore A)	비고(특허관계)
Santoprene	4.7	350	56	Santoprene
현대EP	6.86	430	73	plasmer
금호폴리켄	5.09	350	56	Inoprene
폐자원 이용 TPV (한국티알)	8.4	79	54	WGRT/PP복합체
	12.1	135	54	WGRT/PP복합체(상용화 제 첨가 10wt%)

나. 향후 실용화 계획

- ① 본 기술개발은 참여기업인 (주)한국티알과 기술실시계약을 체결하였으며, 신도산업에서는 개발소재를 2009년 중국에 수출하여 1천7백만 원의 매출실적을 올렸다. 현재 TPV의 국내 시장은 년 10,000톤이며, 본 개발소재는 폐기물을 자원화 한다는 점에서 원재료비 절감으로 인해 가격 경쟁력에 있어서 상당히 우세하다.

<표.32>각 회사별 국내 TPV 판매가격 및 폐자원 이용 TPV 판매가격

구분	판매가격	생산방식	판매량(톤)	비고(특허관계)
엑슨모빌	5,000원/kg	batch	5,000	Santoprene
화승R&A	4,000원/kg	batch	2,000	Thermoprene
호남석유화학	4,500원/원	batch	1,500	Lottmer
현대EP	4,500원/kg	continuous	2,000	Plasmer
금호폴리켄	4,000원/kg	continuous	3,000	Inoprene
기타	4,000원/kg	batch	1,500	
폐자원 이용 TPV	2,500원/kg	continuous		-제조원가폐기물 조달비용 반영 1,200 원/kg (원료조달 : 900원/kg, 가공비(인건비 포함): 300원/kg)

② 과속방지턱, 파렛트, CAP 등의 시제품 제작을 통해 TPV소재 제품의 응용분야를 확대시킬 것이며, 기존 고무 압출·사출 제품의 직접적인 대체재로 활용할 계획이다.



과속방지턱



파렛트



CAP

Fig. 80. TPV 소재 이용 제품

다. 과제의 실용화에 따른 매출 및 수익 예측

구분(년도)	'09	'10	'11
예상매출(백만원)	17,500	35,000	43,000
예상이윤(백만원)	2,500	6,500	8,100

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

1. 'Total recycle'제도의 시행

자동차 수출을 위하여 'Total recycle'제도의 시행에 따라 재활용을 하지 않으면 수출에 대한 제재를 받는다. 이에 따라 우리나라 기반산업인 자동차 산업이 재활용을 하지 않고서는 제조를 원만히 할 수 없는 실정이다.

2. 호주, 페타이어의 재활용 방안 모색

호주 연방 과학 산업 기구(CSIRO; Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation)는 새로운 타이어, 산업용 절연제품(industrial insulation), 도로 포장재, 바닥재, 벽과 방과제를 지지해 주는 토목 섬유(geotextile) 등을 제조하는데 사용될 수 있는 폐기용 고무(waste rubber)를 재활용하는 새롭고 개선된 방법을 개발 및 고안하기 위하여 호주 기업인 VR TEK Operations사(이하 VR TEK사)와 협력할 계획이다.

해마다 약 2억 개의 타이어(tyre)가 전세계에서 폐기되어 최종적으로 매립지에 쌓인다. 타이어는 경제적으로 재활용이 거의 불가능하며, 소각될 때 건강 및 환경 위험을 창출한다. 현재 고무에 대한 전세계 수요는 공급을 초과하고 있으며, 경제적으로 타이어를 재활용하는 것에 대한 산업계의 무능력은 자원 효율성 및 보존 가능성 측면에서 아까운 기회를 놓치고 있음을 여실히 보여주고 있다. 진보된 제조 협력 연구 센터 프로젝트(AMCRC; Advanced Manufacturing Cooperative Research Centre project)의 일환으로 CSIRO는 VR TEK사와 공동으로 페타이어(waste tyre)를 고무경화 제거(devulcanisation, 가황 제거) 및 활성화(activation)시켜 새로운 고무 제품을 제조하는데 이용될 수 있는 고급 고무 분말(rubber powder)로 전환하여 페타이어를 줄일 수 있도록 고안된 새로운 기술을 개발할 계획이다. CSIRO 소속의 재료 과학 및 공학자인 Barrie Finnin은 CSIRO와 VR TEK사가 VR TEK사가 고안하여 구축한 절삭 메커니즘(cutting mechanism)을 이용하여 최근 타이어를 특정한 조각으로 자르는데 성공했다고 밝혔다. Finnin은 이 단계가 세 단계의 공정 중 첫 단계로 매우 긍정적인 출발이라고 밝혔다. CSIRO는 호주 기업이 타이어를 상업적 및 환경 친화적으로 지속 가능한 방안으로 재활용하는데 선구적인 역할을 할 수 있는 프로젝트에 참여하게 된 것을 기쁘게 생각한다. 이후 두 단계는 결과물로 고급의 고무 분말을 생산할 수 있는 고무경화 제거와 고무의 활성화(activation) 등에 관여하게 될 것이라고 Finnin은 밝혔다. VR TEK사 제조 책임자인 Michael Vainer는 이러한 공정에서 생산될 수 있는 고무 분말은 수많은 상업적으로 이용 가능한 제품으로 전환될 수 있다고 밝혔다. Vainer는 폐기물을 활용하여 새로운 제품을 제조할 수 있는 가능성뿐 아니라, 고무의 재활용이 원재료를 제조하는 것보다 가격이 저렴하고 에너지 효율적인 선택 사항이 될 수 있다고 지적했다. 프로젝트의 이후 두 단계는 곧 개시될 것으로 기대된다. VR TEK사와 CSIRO가 공동으로 수행하는 이 프로젝트에 대해서는 AMCRC와 빅토리아 주 VCAMM(Victorian Centre for Advanced Materials Manufacturing)이 후원할 예정이다.

3. 중국, 폐 타이어 재활용 기술

“흑색 오염”은 폐고무(폐타이어 주요)가 환경 오염을 일으킨 것을 가리킨다. 중국은 세계적으로 고무 소비 및 고무 수입의 1위 국가이고 매년 생성된 폐타이어는 1.4억개, 2010년에는 약 2억개 도달할 것이고 그 중 45%의 폐타이어만 재생 에너지 자원으로 되어 정상적인 회수 처리가 진행된다. 최근 중국에서 폐타이어에 대한 효과적인 재활용 기술을 개발하였다. 중국 산둥 濟南友邦恒譽 과학기술개발유한회사는 청화대학과 협력하여 “폐타이어 열분해 및 탄소 재료 종합이용 기술”을 개발하였다. 이 기술의 연구는 폐타이어 완전(zero-discharge)자원화 회수에 중점을 두었고 중국 고체 폐기물의 자원화 처리에 중요한 의미가 있다. 기술적 과정은 폐타이어를 분쇄 시스템에 통과한 후 저온 황(S) 전이 촉매를 첨가하여 열기체 밀봉 장치 내에서 열처리를 진행한 후 상압 저온에서 열분해 화학 반응을 진행한다. 열분해 반응을 통하여 생성된 고체 생성물-흑색 분말을 자석(자성) 선택을 통하여 탄소를 얻는다. 열분해 후의 기체는 냉각한 후 가솔린(휘발유)과 디젤유를 얻는다. 열분해 시스템에서 생성된 가연성 기체는 정화시스템을 거쳐 열분해 시스템에 열을 공급하고 생성된 연기는 “연기정화시스템”을 통하여 청정 기체로 된다. 濟南友邦恒譽 과학기술개발유한회사가 개발한 “폐타이어 열분해 및 탄소재료 종합이용 기술”은 전통적인 “흑색 쓰레기”의 처리 방식을 혁신적으로 바꾸었으며 100% 폐타이어를 오염 없이 45~50% 연소 오일, 36~38% 탄소, 11~13% 철사, 3~5% 가연성 기체로 전환하였다. 현재 濟南友邦恒譽 회사에서 개발한 폐타이어 열분해 및 탄소 환원 기술은 전세계 60여개 국가에서 특허를 신청하였고 현재 말레이시아, 대만, 홍콩 국가에 수출하고 있고 또한 미국, 캐나다, 아랍연합국, 일본 등 국가로 확대하고 있다.

4. 타이어 생산현황

4.1 자동차용타이어 실적 및 전망

가. 개요

08년도 하반기부터 불거진 글로벌 금융위기로 인한 경기 침체로 국내 타이어산업은 세계 유수 타이어 산업과 마찬가지로 09년 초반까지 상당한 어려움을 겪었으며, 09년 분기 타이어 생산 실적은 30% 이상으로 하락하면서 연초의 09년 연간 전망은 사상 유례 없는 큰 폭의 감소율이 예상되었다. 하지만 선진국을 비롯한 각국 정부의 경기부양 정책 등에 힘입어 경기침체가 완화되면서 09년 1/4분기를 기점으로 타이어 수출의 감소세가 둔화되기 시작하였고 환율도 긍정적인 요인으로 작용하면서, 09년 타이어 생산은 7,547만 개로서 전년대비 11.3% 감소하는데 그쳤다. 2010년도 자동차용타이어의 국내생산 및 수요는 경기침체의 완만한 회복과 연초부터 시작되는 원자재의 가격상승으로 성장에 있어서의 어려움이 예상되며, 한편 소비자의 안전을 목적으로 한 각국의 품질 인증제도의 신규설립 및 강화는 간접적인 규제로 이어져 수출 주도의 우리나라 타이어 산업에 있어 큰 걸림돌로 작용할 것으로 우려된다. 2010년 생산은 8,080만개로 09년대비 7.1%의 증가율을

기록할 것으로 전망되나, 이는 08년도 실적 대비로는 5.1%감소한 수치이다. 판매에 있어 내수판매는 경기둔화에 따른 소비위축과 원자재 가격상승에 따른 제품가격 상승 등으로 전년대비 6.7% 상승한 2,410만개가 전망되며, 수출은 일본 도요타 자동차 리콜사태로 인한 자동차판매부진의 간접적인 여파와 원자재 가격상승에 따른 수출가격 인상, 중국과 인도시장에서의 공급량 확대에 따른 타이어 판매 경쟁 심화 등이 수출에 부정적인 요인이 될 전망이다.

<자동차용 타이어 생산·판매 실적 및 전망>

(단위:천개,%)

		07년		08년		09년		10년(전망)	
생산		85,786	(5.2)	85,128	(▼0.8)	75,467	(▼11.8)	80,800	(7.1)
판매	내수	23,588	(9.5)	22,682	(▼3.8)	22,590	(▼0.4)	24,100	(6.7)
	수출	71,329	(12.3)	74,804	(4.9)	67,454	(▼9.8)	72,300	(7.2)
	계	94,917	(11.6)	97,486	(2.7)	90,044	(▼7.6)	96,400	(7.1)

주 : ()는 전년대비 증가율

자료 : 타이어협회

나. 생산

09년도 국내 타이어 메이커들의 자동차용타이어 생산능력은 9,500만개를 넘어섰으며, 금융위기의 여파로 상반기 중에 70%로 떨어졌던 가동율은 하반기에 90% 수준으로 회복되었다. 생산실적을 보면 상반기에 3,405만개로 전년 동기대비 22.5%감소하였으나 하반기에 0.5% 증가한 4,142만개를 기록하면서 09년 연간 실적으로는 전년대비 11.3% 감소한 7,547만개를 기록하였다. 품목별로는 승용차용이 전년대비 12.4% 감소한 5,820만개를 기록하면서 전체타이어 생산량의 77.1% 비중을 나타냈으며, 소형트럭용은 1,354만개로 전년대비 4.2% 감소하였고, 트럭·버스용은 372만개로 전년대비 17.3% 크게 감소하였다.

증량기준으로 2010년 자동차용 타이어 총 생산은 920천 톤으로 전년대비 15.3% 감소하였으며 이중 승용차용은 549천톤으로 13.8%가 감소하였고 트럭·버스용은 204천 톤으로 19.7%의 가장 큰 폭의 감소율을 기록하였다. 한편 소형트럭용은 166천 톤으로 11.8%의 상대적으로 낮은 감소율을 보였는데, 이는 세계적인 RV차량 선호 경향에 따라 동 부문의 수요가 증가하였기 때문이다. 2010년도 자동차용타이어 생산은 09년대비 약 7.1% 증가한 8,080만개로 예상되며, 품목별로는 승용차용이 7.2% 증가한 6,237만개, 소형트럭용이 6.4%가 증가한 1,440만개, 그리고 트럭·버스용이 8.0%증가한 402만개를 기록할 것으로 전망된다.

<자동차 타이어 품목별 생산 실적 및 전망>

(단위:천개, 톤%)

	07년		08년		09년		10년(전망)	
승용차용	68,673	(5.3)	66,469	(▼3.2)	58,200	(▼12.4)	62,372	(7.2)
	653,210		636,970	(▼2.5)	549,200	(▼13.8)	598,000	(8.9)
트럭·버스용	4,657	(5.1)	4,500	(▼3.4)	3,722	(▼17.3)	4,020	(8.0)
	255,129		253,643	(▼0.6)	203,592	(▼19.7)	221,400	(8.7)
소형트럭용	12,429	(4.9)	14,130	(13.7)	13,539	(▼4.2)	14,400	(6.4)
	173,922		187,648	(7.9)	165,519	(▼11.8)	180,920	(9.3)
기타	27	(▼10.0)	29	(7.4)	6	(▼79.3)	8	(33.3)
	4,628		6,901	(49.1)	1,356	(▼80.4)	1,600	(18.0)
계	85,786	(5.2)	85,128	(▼0.8)	75,467	(▼11.3)	80,800	(7.1)
	1,086,889		1,085,162	(▼0.2)	919,667	(▼15.3)	1,001,920	(8.9)

주: 1.상단은 수량, 하단은 중량 기준 2. ()는 전년대비 증가율

자료 : 타이어협회

제 8 장 참고문헌

- 1) Sung Hyo Lee, Maridass Balasubramanian, Jin Kuk Kim. 2007. Dynamic Reaction inside Co-Rotating Twin Screw Extruder. I. Truck Tire Model Material/Polypropylene Blends. J. Appl. Polym. Sci. Vol. 106, 3193 - 3208.
- 2) Sung Hyo Lee, Maridass Balasubramanian, Jin Kuk Kim. 2007. Dynamic Reaction inside Co-Rotating Twin Screw Extruder. II. Waste Ground Rubber Tire Powder/Polypropylene Blends. J. Appl. Polym. Sci. Vol. 106, 3209 - 3219.
- 3) Jin Kuk Kim, Sung Hyo Lee, Sung Hyuk Hwang. 2002. Experimental Investigation of the Morphology Development and Mechanical Properties of Waste Ethylene Propylene Diene Monomer/Polypropylene Blend in Modular Intermeshing Corotating Twin-Screw Extruder. J. Appl. Polym. Sci. Vol. 85, 2276 - 2282.
- 4) A. V. MACHADO, J. A. COVAS. 2004. A Study of Grafting Reactions During Processing of Polyolefins. Advances in Polymer Technology, Vol. 23, No. 3, 196 - -210
- 5) Scaffaro, R., Dintcheva, T. T., Nocilla, M. A. and La Mantia, F. P. 2005. Formulation, characterization and optimization of the processing condition of blends of recycled polyethylene and ground tyre rubber: Mechanical and rheological analysis. Polym. Degrad. Stabil. 90: 281-287.
- 6) Kim, J. K., Lee, S. H. and Hwang, S. H. 2001. A study on thermoplastic elastomer blend using waste rubber powder(I): Screw configurations, morphologies and mechanical properties. 2001. Elastomer 36(2): 86-93.
- 7) Fuhrmann, I. and Karger-Kocsis, J. 1999. Effects of ground type rubber (GTR) on the mechanical properties of thermoplastic blends. Kautschuk Gummi Kunststoffe 52: 836 - 841.
- 8) Makov VM, Drozdovski VF. Reprocessing of tire and rubber waste. New York: Ellis Horwood, (1991).
- 9) M. Sclavons, M. Laurent, J. Devaux, V. 2005. Carlier Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction. Polymer 46 (2005) 8062 - 8067.
- 10) 제 7장 해외과학기술 정보
 - <http://www.csiro.au/news/Recycling-tyres.html>
 - http://www.stdaily.com/gb/innovation/2007-08/27/content_712419.htm
 - <http://release.nikkei.co.jp/detail.cfm?relID=149996&lindID=6>
- 11) KOTMA Journal “타이어”
- 12) Harper CA. Handbook of Plastics, Elastomers and Composites. 3rd edition. New York: McGraw-Hill; 1996.p.5.21.
- 13) Lee SH. Maridas B, Kim JK. J Appl Polym Sci 2007 ; 106:3209
- 14) Zhu LC, Tang GB, Shi Q,, Cai CL, Yin JH. React Funct Polym 2006;66;984.

- 15) Goel SK, Beckman EJ. *Polym Eng Sci* 1994;34:1137.
- 16) Arora KA, Lesser AJ, McCarthy TJ. *Macromolecules* 1998;31:4614
- 17) Stafford CM, Russell TP, McCarthy TJ. *Macromolecules* 1999;32:7610
- 18) Lee KN, Lee HJ. *Polym Int* 2000;49:712
- 19) Liang MT, Wang CM. *Ind Eng Chem Res* 2000;39:4622.
- 20) Xu ZM, Jiang XL, Liu T, Hu Gh, Zhu ZN, et al. *J Supercrit Fluids* 2007;41:299.
- 21) Juntunen, R.P., Kumar, V. and Weller, J.E. (2000). Impact Strength of High Density Microcellular Poly(vinyl chloride) Foams, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 6(2): 9399.
- 22) Elias, H.T., Carlos, Z.S., Ruben, G.-N. and Denis, R.J. (2005). Morphology and Mechanical Properties of Foamed Polyethylene-Polypropylene Blends, *Journal of Cellular Plastics*, 41(5):417435.
- 23) Kiatkamjornwong, S., Thinakorn, S. and Tosa, K. (2000). Foaming Conditions of High Density Polyethylene/Natural Rubber Blends, *Plastics, Rubber and Composites*, 29(4): 177186.
- 24) Pesneau, I., Champagne, M., Gendron, R. and Huneault, M. (2002). Foam Extrusion of PPEMA Reactive Blends, *Journal of Cellular Plastics*, 38(5): 421440.
- 25) Wong, S., Naguib, H.E. and Park, C.B. (2007). Effect of Processing Parameters on the Cellular Morphology and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyolefin (TPO) Microcellular Foams, *Advances in Polymer Technology*, 26(4): 232246.
- 26) Luo, T. and Isayev, A.I. (1998). Rubber/Plastic Blends Based on Devulcanized Ground Tire Rubber, *Journal of Elastomers and Plastics*, 30: 133160.
Expanded Waste Ground Rubber Tire Powder/Polypropylene Composites 3013
- 27) Mennig, G., Michael, H., Rzymiski, W.M., Scholz, H. and Inglis, A. (1997). Thermoplastic Elastomers from Blends of Polypropylene and Powdered Rubber Waste, *International Polymer Science and Technology*, 24: 100103.
- 28) Tantayanon, S. and Juikham, S. (2004). Enhanced Toughening of Poly(propylene) with Reclaimed-tire Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 91(1): 510515.
- 29) Nevatia, P., Banerjee, T.S., Dutta, B., Jha, A., Naskar, A.K. and Bhowmick, A.K. (2002). Thermoplastic Elastomers From Reclaimed Rubber and Waste Plastics, *Journal of Applied Polymer Science*, 83(9): 20352042.
- 30) Grigoryeva, O.P., Fainleib, A.M., Tolstov, A.L., Starostenko, O.M., Lievana, E. and Karger-Kocsis, J. (2005). Thermoplastic Elastomers Based on Recycled High-density Polyethylene, Ethylene-Propylene-Diene Monomer Rubber, and Ground Tire Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 95(3): 659671.
- 31) Kim, J.K., Lee, S.H. and Hwang, S.H. (2003). Study on the Thermoplastic Vulcanizate Using Ultrasonically Treated Rubber Powder, *Journal of Applied Polymer Science*, 90(9): 25032507.
- 32) Lee, S.H., Maridass, B. and Kim, J.K. (2007). Dynamic Reaction Inside Co-rotating Twin Screw Extruder. II. Waste Ground Rubber Tire Powder/Polypropylene Blends,

Journal of Applied Polymer Science, 106(5): 32093219.

- 33) Naskar, A.K., De, S.K. and Bhowmick, A.K. (2002). Thermoplastic Elastomeric Composition Based on Maleic Anhydride-grafted Ground Rubber Tire, Journal of Applied Polymer Science, 84(2): 370378.
- 34) Kim, J.K., Lee, S.H., Paglicawan, M.A. and Maridass, B. (2007). Effects of Extruder Parameters and Compositions on Mechanical Properties and Morphology of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene/Waste Tire Blends, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 46(1): 1929.
- 35) Huang, Q., Klotzer, R., Seibig, B. and Paul, D. (1998). Extrusion of Microcellular Polysulfone Using Chemical Blowing Agents, Journal of Applied Polymer Science, 69(9): 17531760.
- 36) Tai, H.J. and Wang, J.B. (1997). A Study of the Reaction Kinetics Involved in a Crosslinked LDPE Foam, Journal of Cellular Plastics, 33: 304317.
- 37) Montgomery, D.C. (1996). Design and Analysis of Experiments, John Wiley & Sons Inc, New York.
- 38) Myers, R.H. and Montgomery, D.C. (1995). Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, John Wiley & Sons Inc, New York.
- 39) Khuri, A.I. and Cornell, J.A. (1996). Response Surfaces: Designs and Analyses, Marcel Dekker, Inc, New York.
- 40) Hsu, S.Y. and Sun, L.Y. (2006). Effects of Salt, Phosphates, Potassium Sorbate and Sodium Erythorbate on Qualities of Emulsified Meatball, Journal of Food Engineering, 73(3): 246252.
- 41) Swaminathan, R. and Sen, T. (1997). Application of Response-surface Methodology to Evaluate the Optimum Environmental Conditions for the Enhanced Production of Surfactin, Applied Microbiology and Biotechnology, 47(4): 358363.
- 42) Matuana, L.M. and Li, Q. (2004). Statistical Modeling and Response Surface Optimization of Extruded HDPE/Wood-flour Composite Foams, Journal of Thermoplastic Composite Materials, 17(2): 185199.
- 43) Zhang, Z.X., Zhang, S.L., Xin, Z.X. and Kim, J.K. (2007). Polypropylene/Waste Ground Rubber Tire Powder Foams: A Study of the Relationship Between Processing and Structure Using Supercritical Carbon Dioxide, e-Polymers, 132: 112.
- 44) Park, C.B. and Suh, N.P. (1996). Filamentary Extrusion of Microcellular Polymers Using a Rapid Decompressive Element, Polymer Engineering & Science, 37(1): 3448.
- 45) Park, C.B. and Cheung, L.K. (1997). A Study of Cell Nucleation in the Extrusion of Polypropylene Foams, Polymer Engineering & Science, 37(1): 110.
- 46) Han, X., Koelling, K.W., Tomasko, D.L. and Lee, L. (2003). Effect of Die Temperature on the Morphology of Microcellular Foams, Polymer Engineering & Science, 43(6): 12061220.
- 47) Rabinovitch, E.B., Isner, J.D., Sidor, J.A. and Wiedl, D.J. (1997). Effect of Extrusion

- Conditions on Rigid PVC Foam, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 3(3): 210215. 3014 Z. X. XIN ET AL.
- 48) Matunana, L.M., Park, C.B. and Balatinecz, J. (1997). Processing and Cell Morphology Relationships for Microcellular Foamed PVC/Wood-fiber Composites, *Polymer Engineering & Science*, 37(7): 11371147.
- 49) Matuana, L.M. and Mengeloglu, F. (2001). Microcellular Foaming of Impact-modified Rigid PVC/Wood-flour Composites, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 7(2): 6775.
- 50) Rachtanapun, P., Selke, S.E. and Matuana, L.M. (2003). Microcellular Foam of Polymer Blends of HDPE/PP and Their Composites with Wood Fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 88(12): 28422850.
- 51) D. Klempner and K. C. Frisch, *Handbook of polymeric foams and foam technology*, Hanser Publishers, Munich, Vienna (1991).
- 52) N. C. Nayak and D.K. Tirpathy, *J. Mater. Sci.*, 37, 1347 (2002).
- 53) J. Murphy, *Plastics, Additives & Compounding*, 1(7), 20 (1999).
- 54) T. Luo and A. I. Isayev, *J. Elast. Plast.*, 30, 133 (1998).
- 55) G. Mennig, H. Michael, W. M. Rzymiski, H. Scholz, and A. Inglis, *Int. Polym. Sci. Technol.*, 24, T/100 (1997).
- 56) S. Tantayanon and S. Juikham, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 510 (2004).
- 57) P. Nevatia, T. S. Banerjee, B. Dutta, A. Jha, A. K. Naskar, and A. K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 2035 (2002).
- 58) P. Grigoryeva, A. M. Fainleib, A. L. Tolstov, O. M. Starostenko, E. Lievana, and J. Karger-Kocsis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 95, 659 (2005).
- 59) J. K. Kim, S. H. Lee, and S. H. Hwang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 2503 (2003).
- 60) S. H. Lee, B. Maridass, and J. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 106, 3209 (2007).
- 61) J. K. Kim, S. H. Lee, M. A. Paglicawan, and B. Maridass, *Polym-Plast. Technol. Eng.*, 46, 19 (2007).
- 62) L. S. Turng, *J. Inject. Mold. Technol.*, 5(3), 160 (2001).
- 63) L. M. Matuana, C.B. Park, and J. Balatinecz, *Polym. Eng. Sci.*, 37, 1137 (1997).
- 64) L. M. Matuana, C. B. Park, J. J. Balatinecz, *Cell Polym.*, 17, 1 (1998).
- 65) Y. Sato, K. Fujiwara, T. Takikawa, Sumarno, and S. Takishima, *Fluid Phase Equilibrium*, 162, 261 (1999).
- 66) J. L. Throne, *Thermoplastic Foams*, Sherwood Publishers, Hinckley 1996.
- 67) L. J. Gibson, M. F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, Pergamon Press, Oxford 1988.
- 68) *Polymeric Foams and Foam Technology*, 2nd edition, D. Klempner, V. Sendjarevic, Eds., Hanser, Munich 2004.
- 69) H. Y. Cheung, K. T. Lau, X. M. Tao, D. Hui, *Composites B* 2008, 39, 1026.
- 70) X. S. Sun, 'c'lastics derived from starch and poly(lactic acids)'V' in: Bio-based

polymers and composites, R. P. Wool, X. S. Sun, Eds., Elsevier Academic Press, Amsterdam 2005.

- 71) G. Georgiou, L. Mathieu, D. P. Pioletti, P.-E. Bourban, J.-A. E. Manson, J. C. Knowles, S.N. Nazhat, *J. Biomed. Mater. Res., Part B: Appl. Biomater.* 2007, 80, 322.
- 72) S. P. Priya, H. V. Ramakrishna, S. K. Rai, *J. Reinf. Plast. Composites* 2005, 24, 643.
- 73) H. Y. Cheung, K. T. Lau, *Key Eng. Mater.* 2006, 326, 457.
- 74) H. Y. Cheung, K. T. Lau, *Key Eng. Mater.* 2007, 334, 1161.
- 75) S. K. Goel, E. J. Beckman, *Polym. Eng. Sci.* 1994, 34, 1137.
- 76) X. Han, J. Shen, H. Huang, D. L. Tomasko, L. J. Lee, *Polym. Eng. Sci.* 2007, 47, 103.
- 77) A. V. Shenoy, *Rheology of filled polymer systems*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1999.
- 78) A. Hao, Y. Geng, Q. Xu, Z. Lu, Yu. Long, *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 109, 2679.
- 79) M. R. Gandhi, Ph. D. Thesis, Drexel University 2006. D. J. Kang, D. Xu, Z. X. Zhang, K. Pal, D. S. Bang, J. K. Kim
- 80) Juntunen RP, Kumar V, Weller JE. Impact strength of high density microcellular poly(vinyl chloride) foams. *J Vinyl Additive Technol* 2000;6(2):93 - .
- 81) Tejeda EH, Sahagun CZ, Gonzalez-Nunez R, Rodrigue D. Morphology and mechanical properties of foamed polyethylene - olypropylene blends. *J Cell Plast* 2005;41(5):417 - 5.
- 82) Luo T, Isayev AI. Rubber/plastic blends based on devulcanized ground tire rubber. *J Elastom Plast* 1998;30(2):133 - 0.
- 83) Mennig G, Michael H, Rzymiski WM, Scholz H, Inglis A. Thermoplastic elastomers from blends of polypropylene and powdered rubber waste. *Int Polym Sci Technol* 1997;24:100 - .
- 84) Tantayanon S, Juikham S. Enhanced toughening of poly(propylene) with reclaimed-tire rubber. *J Appl Polym Sci* 2004;91(1):510 - .
- 85) Nevatia P, Banerjee TS, Dutta B, Jha A, Naskar AK, Bhowmick AK. Thermoplastic elastomers from reclaimed rubber and waste plastics. *J Appl Polym Sci* 2002;83(9):2035 - 2.
- 86) Grigoryeva OP, Fainleib AM, Tolstov AL, Starostenko OM, Lievana E, Karger-Kocsis J. Thermoplastic elastomers based on recycled high-density polyethylene, ethylene - ropylene - iene monomer rubber, and ground tire rubber. *J Appl Polym Sci* 2005;95(3):659 - 1.
- 87) Kim JK, Lee SH, Hwang SH. Study on the thermoplastic vulcanizate using ultrasonically treated rubber powder. *J Appl Polym Sci* 2003;90(9):2503 - .
- 88) Lee SH, Maridass B, Kim JK. Dynamic reaction inside co-rotating twin screw extruder. II. Waste ground rubber tire powder/polypropylene blends. *J Appl Polym Sci* 2007;106(5):3209 - 9.
- 89) Kim JK, Lee SH, Paglicawan MA, Maridass B. Effects of extruder parameters and

- compositions on mechanical properties and morphology of maleic anhydride grafted polypropylene/waste tire blends. *Polym - last Technol Eng* 2007;46(1):19 - 9.
- 90) Brzoskowski R, Wang Y, La TC, Dion B, Cai H, Sadeghi R. In: Extrusion of low density chemically foamed thermoplastic vulcanizates. *Proc. ANTEC'98*; 1998. p. 3204 - .
- 91) Bledzki AK, Faruk O. Microcellular injection molded wood fiber - P composites. Part 1 - effect of chemical foaming agent content on cell morphology and physico-mechanical properties. *J Cell Plast* 2006;42:63 - 6.
- 92) Bledzki AK, Faruk O. Influence of processing temperature on microcellular injection-moulded wood - polypropylene composites. *Macromol Mater Eng* 2006;291:1226 - 2.
- 93) Guo MC, Heuzey MC, Carreau PJ. Cell structure and dynamic properties of injection molded polypropylene foams. *Polym Eng Sci* 2007;47:1070 - 1.
- 94) Chandra A, Gong S, Yuan M, Turng LS. Microstructure and crystallography in microcellular injection-molded polyamide-6 nanocomposite and neat resin. *Polym Eng Sci* 2005;45:52 - 1.
- 95) Yuan M, Turng L, Gong S, Caulfield D, Hunt C, Spindler R. Study of injection molded microcellular polyamide-6 nanocomposites. *Polym Eng Sci* 2004;44(4):673 - 6.
- 96) Wee D, Seong DG, Youn JR. Processing of microcellular nanocomposite foams by using a supercritical fluid. *Fibers Polym* 2004;5(2):160 - .
- 97) Goel SK, Beckman EJ. Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. II. Cell growth and skin formation. *Polym Eng Sci* 1994;34:1148 - 6.
- 98) Glen SP. *Taguchi methods: a hands-on approach*. New York: Addison-Wesley; 1993.
- 99) Zhang ZX, Lee SH, Kim JK, Zhang SL, Xin ZX. Preparation and characterization of polypropylene/waste ground rubber tire powder microcellular composites by supercritical carbon dioxide. *Macromol Res* 2008;16(5):404 - 0.
- 100) Rachtanapun P, Selke SEM, Matuana LM. Microcellular foam of polymer blends of HDPE/PP and their composites with wood fiber. *J Appl Polym Sci* 2003;88(12):2842 - 0.
- 101) Matuana LM, Park CB, Balatinecz JJ. Processing and cell morphology relationships for microcellular foamed PVC/wood-fiber composites. *Polym Eng Sci* 1997;37(7):1137 - 7.
- 102) Gosselin R, Rodrigue DJ, Riedl B. Injection molding of postconsumer wood - plastic composites II: mechanical properties. *Thermoplast Compos Mater* 2006;19(6):659 - 9.
- 103) Wong S, Lee JWS, Naguib HE, Park CB. Effect of processing parameters on the mechanical properties of injection molded thermoplastic polyolefin (TPO) cellular foams. *Macromol Mater Eng* 2008;293(7):605 - 3.

부 록

-특허 및 논문실적-

<특허 List>

제목	출원인	출원일	등록일	출원번호	등록번호	법률사무소	비고
극미세분말분쇄기	김진국 대한민국	1999년 09월 08일	2002년 05월 21일	10-1999-00 3841	제 10-0339 265호	박장원특허 법률사무소 02-549-6934	등록
강력 결속력을 가지는 폐고무 재활용 조립식 과속방지턱	김진국 생산기술연구소	1999년 05월 01일	2002년 10월 31일	10-1999-16 776	제 10-0361 039호	박장원특허 법률사무소 02-549-6934	등록
고무를 이용한 철도침목	김진국 대한민국	2001년 04월 10일	2004년 04월 29일	10-2001-01 9004	제 10-0430 933호	임재룡특허 법률사무소	등록
폐플라스틱재이용 이중보도블럭	김진국	2001년 11월 16일	2004년 05월 25일	10-2001-00 71224	제 10-0434 574호	송재옥국제 특허법률사 무소 042-472-1177	등록
감마선을 이용한 폐고무 재활용 방법 및 재활용 제품	경상대 산학협력단	2001년 11월 15일	2005년 01월 18일	10-2001-00 71041	제 10-0468 324호	임재룡특허 법률사무소 02-555-2311	등록
마이크로파를 이용한 폐고무 표면개질방법	경대산 학협력 현대자동차	2002년 12월 05일	2005년 09월 01일	10-2002-00 76786	제 10-0513 742호	한라국제특 허법률사무 소 02-567-0131	등록
재생열가소성탄성체시트를 이용한 방진방음 판밧이의 제조방법	경상대 산학협력단	2003년 04월 03일	2005년 10월 31일	10- 2003-00210 51	제 10-0526 815호	한라국제특 허법률사무 소 02-567-0131	등록
회전식 초음파 처리를 이용한 고분자 분말표면 개질 장치 및 방법	김진국 이창응	2003년 06월 13일	2005년 11월 10일	10-2003- 0038131	제 10-0529 238호	한라국제특 허법률사무 소 02-567-0131	등록
페타이어를 이용한 방음 및 방진 부재와 그 제조 방법	김진국 동아화성(주)	2003년 09월 26일	2005년 11월 28일	10-2003-00 67041	제 10-0533 176호	한라국제특 허법률사무 소 02-567-0131	등록
초음파 환형진동자를 이용한 폐고무 표면 개질장치	경대산 학협력 물코(주)	2003년 04월 01일	2006년 01월 03일	10-2003-00 20325	제 10-0542 111호	한라국제특 허법률사무 소 02-567-0131	등록

기							
압출식 폐고무 분쇄장치	김진국 이창응	2003년 08월 24 일	2006년 06월 08 일	10-2003-00 60346	제 10-0589 936호	한라국제특 허법률사무 소 02-567-0131	등록
Apparatus and method for modifying surface of polymer powder by rotational ultrasonic treatment	김진국 이 창응	2003년 06월 13 일	2006년 08월 01 일		7,083,12 7	한라국제특 허법률사무 소 02-567-0131	미국 등록
폐고무를 이용한 열가소성 탄성체 및 이로부터 성형된 고무부품	경상대 산학협 력 단, 김진국	2005년11 월14일	2007년 04월 19 일	10-2005-01 08564	제 10-0711 838호	다나특허법 률사무소 02-556-5548	등록
표면 개질된 폐고무 이용한 열가소성 가황체의 제조방법	경대산 학협력 한국티 알	2007년 04월 19 일	2008년 06월 05 일	10-2007-00 37450	제 10-0837 699호	다나특허법 률사무소 02-556-5548	등록
폴리에틸렌테레프탈레이트 공중합체의 발포체 및 그 제조방법	경대산 학협력 황 천남	2008년 01월 28 일		10-2008-00 08758		다나특허법 률사무소 02-556-5548	출원
발포체 및 그 제조방법	경상대 산학협 력단	2008년 03월 26 일	2009년9 월7일	10-2008-00 28032	10-0917 143	다나특허법 률사무소 02-556-5548	등록
인조잔디블록	경상대 산학협 력단	2009월 5 월15일		PCT/KR20 09/002575		플러스국제 특허법률사 무소 042-482-0004	

<논문 List>

1	표면기능화된페타이어분말이PP/페타이어분말 복합체의열및유변학적 성질에미치는영향	A.M.Shanmugharaj,SungHyoLee, Jin Kuk Kim and Sung Hun Ryu	Elastomer(2006)		Vol.41 No.1
2	Viscoelastic and gelation studies of SEBS thermoplastic elastomer in different hydrocarbon oils	J. K. Kim, M. Paglicawan and B. Maridass	Macromolecular Research,	0.854	Vol14(3),pp36 5
3	A Comparative study of effect of compatibilization agent on untreated and ultrasonically treated waste ground rubber tire and polyolefin blends	J.K.Kim,S.H.Lee and B. Maridass	Polimeros		Vol.16 No.4 2006
4	Effect of extruder parameters and compositions on mechanical properties and morphology of maleic anhydride grafted polypropylene/waste tire blends	J. K. Kim, S. H. Lee, M. Paglicawan and B. Maridass	Polymer-Plastics Technology and Engineering(SCI)	0.358	46: 19-29, 2007
5	Influence of Hydrocarbon Oils on the Physical Gelation of Poly[styrene-b-(ethylene-co-butylene-b-styrene)](SEBS)	J. K. Kim, M. Paglicawan, S. H. Lee and B. Maridass	Journal of Elastomers and Plastics(SCIE)	0.588	vol.39 Number pp-133-150 2007
6	Study on Nanocomposites Themoplastic Elastomer Gel	M.A Paglicawan, B.Maridass.Jin Kuk Kim	Macromolecular Symposia		2007.Vol 249-250 page601-609
7	Polypropylene/Waste Ground Rubber Tire Powder foams: a study in the relationship between Processing	ZhenXiuZhang,1 Shu Ling Zhang, Zhen xiang Xin, Jin Kuk Kim	E-polymers(SCI)	0.661	e-Polymers 2007, no. 132

	and Structure using supercritical carbon dioxide				
8	Dynamic reaction inside co-rotating twin screw extruder Part 1: Model Rubber Tire Truck/polypropylene blends	S.H.Lee, B. Maridass and J.K.Kim	Journal of Applied Polymer Science (SCI)	1.187	Vol.106, 3193-3208(2007)
9	Dynamic reaction inside co-rotating twin screw extruder Part 2: waste ground rubber tire powder/polypropylene blends	S.H.Lee, B. Maridass and J.K.Kim	Journal of Applied Polymer Science (SCI)	1.187	Vol.106, 3209-3219(2007)
10	Influence of regenerated PU on mechanical properties and thermal stability of PP	Shu Ling Zhang, Zhen Xiu Zhang, Jin Kuk Kim	Materials Letters (SCI)	1.748	2008, Vol 62, pp1532-1534
11	Influence of regenerated PU on mechanical properties and thermal stability of PP during multiple processing cycles	Shu Ling Zhang, Zhen Xiu Zhang, Jin Kuk Kim*	Journal of Vinyl and Additive Technology (SCIE)	0.317	2008, Vol 14, pp34-38
12	Prediction and Optimization of Mechanical Properties of Polypropylene/Waste Tire Powder Blends using a Hybrid Artificial Neural Network-Genetic Algorithm (GA-ANN)	Maridass, B.M. Apalricawan, Z.X. Zhang, S.H. Lee, Z.X. Xin, Jin Kuk Kim	Journal of Thermoplastic Composite Materials (SCIE)	0.591	Jan 01, 2008; 21: 51-69
13	Evaluation of mechanical, morphological and thermal properties of waste rubber tire powder/LLDPE blends	Zhen Xiu Zhang, Shu Ling Zhang, and, Jin Kuk Kim	E-polymers (SCI)	0.661	2008, no 061 1-8
14	Influence of Third Component on Mechanical Properties and Thermal Stability	Shu Ling Zhang, Zhen Xiu Zhang, Jin Kuk Kim	Journal of Vinyl and Additive Technology (SCIE) Wiley InterScience	0.317	2008.06, Vol.14, P55-59(6월)

	of PP/Regenerated PU blends				
15	Microcellular Foaming of thermoplastic Vulcanizates (TPVs) based on Waste Ground Rubber Tire Powder	ZhenXiuZhang, Shu Ling Zhang, Dae Suk Bang, Jin Kuk Kim	MaterialsLetters(SCI)	1.748	2008,Vol92(28) p4396-4399
16	Dynamic mechanical and dielectric relaxation characteristics of microcellular rubber composites	S. P. Mahapatra, V. Sridhar, D.K.Tripathy, J. K. Kim, H. Kwak	PolymersforAdvancedTechnologies(SCI)	2.017	2008, Vol 19, p1311-1322(5월)
17	Preparation and Characterization of Polypropene/Waste Ground Rubber Tire Powder Microcellular Composites by Supercritical Carbon Dioxide	ZhenXiuZhang,1 Shu Ling Zhang, Zhen xiang Xin, Jin Kuk Kim	MacromolecularResearch(SCI)	1.787	2008, Vol 16(5) 404-410
18	Polypropylene-Waste Ground Rubber Tire Powder Microcellular Composites: Effect of Processing Variables on Morphology and Physico-Mechanical Properties	Zhang Zhin Xiu, V. Sridhar Jin Kuk Kim	p o l y m e r Composites (SCI)	1.054	2008,Vol29 1276-1284(9월)

19	Properties of New Nanocomposite Triblock copolymer gels based on Expandable Graphite	M.A Paglicawan, Jin Kuk Kim	P o l y m e r Engineering and Science(SCI)	1.245	Vol.49 No.9p1667-1673 ,2008(7월)
20	Preparation and Characterization of Thermoplastic Elastomers (TPEs) Based on Waste Polypropylene and Waste Ground Rubber Tire Powder	Shu Ling Zhang, Zhen Xiu Zhang, Dong jin Kang, Dae Suk Bang, Jin Kuk Kim*	E--polymers(SCI)	0.661	2008, no.160 , 1-6(2008 12.10)
21	The Effect of Physical Treatments of Waste Rubber Powder on the Mechanical Properties of the Revulcanizate	Sung Hyo Lee, Sung Hyuk Hwang, Marianna Kontopoulou, V. Sridhar, Zhen Xiu Zhang, Deng Xu, Jin Kuk Kim	Journal of Applied Polymer Science(SCI)	1.306	Volume 112 Issue 5, 3048-3056 (June 2009)
22	Preparation and characterization of grafting maleic anhydride onto polypropylene by reactive extruder	Dong Jin Kang, Seung Kuk Kwak, Kaushik Pal, Zhen Xiu Zhang, Dae Suk Bang, Jin Kuk Kim	Polymer (Korea)	0.7	Vol. 33, No. 4, Pages 558-563 (August 2009)
23	Expanded Waste ground rubber tire powder/polypropylene composites: Processing-Structure Relationships,	Z.X.Xin, Z.X.Zhang, B.S.Zhang, Kaushik Pal, Deng X., S. H. Lee, and J. K. Kim	Journal of Composite Materials(SCI)	0.9	Vol. 43, No. 24, Pages 3003-3015 (November 2009)
24	Effects of formulation and processing parameters on the morphology of extruded polypropylene-(waste ground rubber tire powder) foams	Zhen Xiang Xin, Zhen Xiu Zhang, Kaushik Pal, Bing Xue Lu, Xu Deng, Sung Hyo Lee, Jin Kuk Kim	Journal of Vinyl and Additive Technology(SCIE)	0.699	Volume 15, Issue 4, pp. 266-274 (December 2009)
25	Effects of Waste Ground Rubber Tire Powder (WGRT) and Chemical Blowing Agent Content on the Cell Morphology and Physicomechanical Properties of Injection-Molded	Zhen Xiang Xin, Zhen Xiu Zhang, Kaushik Pal, Dong Jin Kang, Sung Hyo Lee, Jin Kuk Kim	Journal of Vinyl and Additive Technology(SCIE)	0.699	Volume 15, Issue 4, pp. 275-280 (December 2009)

	Polypropylene/WGRT Foams				
26	Study of Microcellular Injection-Molded Polypropylene/Waste Ground Rubber Tire Powder blend	Zhen Xiang Xin, Zhen Xiu Zhang, Kaushik Pal, Jong Ung Byeon, Sung Hyo Lee, Jin Kuk Kim	Materials and Design (SCIE)	1.028	Vol. 31, Issue 1, 589-593, (January 2010)
27	Microcellular Structure of PP/Waste Rubber Powder Blends with Supercritical CO ₂ by Foam Extrusion Process	Zhen Xiang Xin, Zhen Xiu Zhang, Kaushik Pal, Kwang-Jea Kim, Dong Jin Kang, Dae-Suk Bang, Jin Kuk Kim	Journal of Cellular Plastics (SCIE)	0.667	Volume 45, Issue 6, pp. 499-514 (November 2009)

John Wiley & Sons., USA

ISSN: 0032-3888

January, 2009

2009-3

sci.

Dynamic Reaction Involving Surface Modified Waste Ground Rubber Tire Powder/Polypropylene

Sung Hyo Lee,¹ Zhen Xiu Zhang,² Deng Xu,² David Chung,¹ Gil Jong Oh,¹ Jin Kuk Kim²

¹ Resource Recirculation Division, National Institute of Environmental Research, Environmental Research Complex, Kyungseo-dong, Seo-gu, Incheon 404-708, Korea

² Department of Polymer Science & Engineering, School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University, Jinju, Gyeongnam 660-701, Korea

The surface of waste ground rubber tire (WGRT) powder has been modified with by allylamine via an ultraviolet (UV) treatment. The degree of grafting of the modified-WGRT are confirmed by the Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray analysis, thermogravimetric analysis, and surface energy measurements. And then they incorporated into the polypropylene (PP) matrix. The effects of UV radiation time, WGRT loading, and allylamine concentration on the mechanical properties of the composites are measured. Mechanical properties are influenced as a function of UV radiation time, WGRT loading, and allylamine concentrations. The chemical interactions between grafted WGRT and PP matrix are investigated by X-ray diffraction and FTIR. They show change of the crystallinity of the PP and the chemical reaction between WGRT and the PP. POLYM. ENG. SCI., 49:166-176, 2009. © 2008 Society of Plastics Engineers

INTRODUCTION

Chemical modifications of polymeric materials are of great importance as they often produce new materials that cannot be prepared or are costly to prepare by conventional technologies. These methods are also used to improve the properties of the commercial polymers and/or to introduce specific reactive intermediates on the polymer chains for further modifications. In our previous publications [1-3], we have evaluated the mechanical properties of polypropylene (PP)/waste ground rubber tire (WGRT)/compatibilizer blends. Although they were satisfactory, it is very interesting to explore the possibility of modifying the surface of elastomer particles so that new

reactive groups are introduced for enhanced miscibility with the thermoplastic phase.

Rajalingam et al. [4] reported the usage of several compatibilizers such as ethylene-co-glycidyl methacrylate polymer to improve the adhesion between WGRT particles and the plastic matrix such as linear low-density polyethylene (LLDPE). Rajalingam and Baker [5] reported surface treatment of WGRT by electron beam radiation to generate new oxygen containing functional groups which promotes adhesion to the plastic phase. Rodriguez [6] found that the addition of silane coupling agents increased the mechanical properties of WGRT/plastic composites. Oliphant and Baker [7] and Pramanik and Baker [8] reported that most of the deleterious effects of adding WGRT to LLDPE could be overcome by pre-coating the WGRT particles with ethylene acrylic copolymer, which increases the impact energy by coupling action.

Bauman [9] found new applications for surface modified scrap rubber as a high valued engineering material. Melnis et al. [10] modified the ground rubber powder by a gas-solid reaction with chlorine containing gas. The role of surface modified-rubber powders in the toughening of the epoxy polymers has been studied by Bagheri et al. [11]. Naskar et al. [12, 13] studied thermoplastic elastomeric compositions based on maleic anhydride-grafted and chlorinated WGRT with polyolefins and PVC.

The influence of various irradiation techniques on the effective reuse of the waste rubber has been extensively studied by various researchers [14, 15]. Ultraviolet energy (UV) has been extensively applied for surface graft polymerization of polymers with aid of a photoinitiator or photosensitizers, such as benzophenone (BP). Earlier reports concerned with UV irradiation at the vapor phase of monomer and sensitizer under a reduced pressure [16] or in the presence of inert gas [17]. Guo et al. [18] performed photografting of polyacrylamide onto the polyethylene terephthalate (PET) film surface in aqueous solution and extensively discussed the effects of monomer

Correspondence to: Dr. Sung Hyo Lee; e-mail: intell0613@empal.com
Contract grant sponsors: Resource Recycling R&D Center, 21C Frontier R&D Program.
DOI 10.1002/pen.21236
Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).
© 2008 Society of Plastics Engineers

Pergamon Elsevier
Sci, England

February 2009

ISSN: 0950-053X

-009-85

SCIE

Waste Management 29 (2009) 1058–1066



Contents lists available at ScienceDirect

Waste Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/wasman



Fly ash reinforced thermoplastic vulcanizates obtained from waste tire powder

V. Sridhar^a, Zhang Zhen Xiu^a, Deng Xu^a, Sung Hyo Lee^a, Jin Kuk Kim^a, Dong Jin Kang^b, Dae-Suk Bang^b

^a Elastomer Laboratory, Department of Polymer Science and Technology, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, South Korea

^b Department of Polymer Engineering and Science, Kumoh National Institute of Technology, Gyeongbuk 730-701, South Korea

ARTICLE INFO

Article history:
Accepted 13 August 2008
Available online 5 October 2008

ABSTRACT

Novel thermoplastic composites made from two major industrial and consumer wastes, fly ash and waste tire powder, have been developed. The effect of increasing fly ash loadings on performance characteristics such as tensile strength, thermal, dynamic mechanical and magnetic properties has been investigated. The morphology of the blends shows that fly ash particles have more affinity and adhesion towards the rubbery phase when compared to the plastic phase. The fracture surface of the composites shows extensive debonding of fly ash particles. Thermal analysis of the composites shows a progressive increase in activation energy with increase in fly ash loadings. Additionally, morphological studies of the ash residue after 90% thermal degradation shows extensive changes occurring in both the polymer and filler phases. The processing ability of the thermoplastics has been carried out in a Monsanto processability testing machine as a function of shear rate and temperature. Shear thinning behavior, typical of particulate polymer systems, has been observed irrespective of the testing temperatures. Magnetic properties and percolation behavior of the composites have also been evaluated.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The main problem associated with recycling of waste rubber tire powder is the degradation undergone by the elastomeric components during its lifetime. Consequently, new strategies have to be developed to obtain value-added polymers with good mechanical and processing characteristics. Blending recycled rubber with other polymeric materials has been an attractive alternative to disposal of the rubber. Toughening of brittle plastics by incorporation of a small amount of waste ground rubber tire (WGRT) is a widely used commercial process. The rubber forms discrete particles with a diameter of about 1 μm or less. These particles act as stress concentrators initiating crazing, but the chief drawback of the rubber particles has been the difficulties in obtaining adequate properties from the resultant blends. Efforts to develop recycled rubber/plastic blends have logically followed earlier blending research that produced both thermoplastic elastomers and rubber-toughened plastics (Coran, 1987). Results of these numerous studies on virgin materials have provided criteria for a successful blend. For efficient mixing of the constituting polymers, the two components must be thermodynamically incompatible enough to phase separate, but not so dissimilar that intimate intermixing cannot be accomplished (Ho et al., 1990; Jang et al., 1984).

Of the commercially available thermoplastic elastomers, some are expensive, special-purpose materials. The olefin types, which include blends of natural rubber with crystalline polyolefins, and those of ethylene propylene terpolymer (EPDM) with polyolefins are cheaper, and similar in price to the styrene-butadiene-styrene (SBS) block copolymer types of thermoplastic rubbers. The olefinic types have potential uses in flexible automotive components such as bumpers, spoilers requiring materials in the range 90 shore A–60 shore D (Montoya et al., 2004).

Elastomer composites are reinforced by the addition of filler materials to improve the mechanical, electrical, thermal, optical, and processing properties, while reducing their cost. Of more than 100 different types of organic and inorganic reinforcing materials researched and reported in the literature, only a few fillers like carbon black and silica have been commercialized and used extensively.

Fly ash is a waste product produced in huge quantities by coal-based thermal power plants. The current annual world production of fly ash from thermal power plants and metallurgical industries is about 650 million metric tons, of which only about 7% is being used by the cement and concrete industries; the remainder is being disposed in landfills. This paper is a part of our efforts to produce value-added products based on post-consumer waste materials like waste tire rubber.

We recently reported the development of novel thermoplastics from waste rubber tire powders and polypropylene by dynamic reaction inside co-rotating twin screw extruder (Lee et al., 2007). This manuscript is continuation of that work and reports the utility

* Corresponding author. Tel.: +82 55 751 5299; fax: +82 55 753 6311.
E-mail address: rubber@gnu.ac.kr (J.K. Kim).

Preparation and characterization of polypropylene and waste tire powder modified by allylamine blends

Sung Hyo Lee^{a*}, A. M. Shanmugharaj^b, V. Sridhar^c, Zhen Xiu Zhang^c and Jin Kuk Kim^c

Waste tire powder subjected to allylamine modification in the presence of ultraviolet (UV) radiation has been used to prepare polypropylene based thermoplastic vulcanizates with maleic anhydride polypropylene (MA-PP) as compatibilizer. The effect of increasing the concentration of MA-PP on performance characteristics like tensile strength, elongation and rheological properties have been investigated. X-ray diffraction studies of the PP/waste tire powder blend indicate the disappearance of β crystalline peaks on addition of waste tire powder in the PP, whereas it is observed in the allylamine modified rubber powder loaded PP. Differential scanning calorimetry results further supported the above fact. The improvement in mechanical properties of the PP/allylamine modified rubber powder loaded thermoplastic vulcanizates has been explained in terms of β/α transformation of PP crystals during straining of the samples and uniform dispersion of allylamine coated rubber powder in the PP matrix. The melt rheological properties of the thermoplastic vulcanizates loaded with modified rubber powder are higher than its counterpart due to the higher dispersion as a result of chemical interaction between the rubber powder surface with the MA-PP. Copyright © 2008 John Wiley & Sons, Ltd.

Keywords: allylamine modification; ultraviolet radiation; thermoplastic vulcanizates

INTRODUCTION

Recycling of waste tire by economical means is a great challenge nowadays as the traditional land filling or incineration of waste tires produce hazardous air pollution. The finely ground waste tire powder is being used in less demanding applications like road construction (ground rubber tire modified bitumen), outdoor pavements and sports tracks, etc. However, many researchers have attempted to use ground rubber tire (GRT) powder in various thermoplastic and rubber recipes, so as to produce "value added" polymeric materials that can be used in various applications.¹⁻¹¹ The resulting composites exhibit poor mechanical properties due to the lack of interfacial adhesion between the cross linked GRT particles with the rubber phase, which restricts its applications, though it is cost effective. To overcome this problem, attention has been focused by researchers on developing thermoplastic elastomers, the so-called thermoplastic dynamic vulcanizates, in which the GRT phase is finely dispersed in the thermoplastic matrix.^{12,31} Manufacture of GRT containing thermoplastic elastomers requires a small amount of additional pure elastomer to offset the decrease in the mechanical properties (especially elongation at break) due to the loading of waste tire powder in the thermoplastics. The other way is to devulcanize the waste tire powder prior to addition in thermoplastics. Numerous techniques (with varying degree of success) have been reported to devulcanize waste rubber tire (WRT) powder, chief of them are chemical,^{4,51} biological⁶¹ or ultrasonic⁷¹ processes. However, all these treatments are costly, time consuming and have pollution problems. Moreover, the property improvement in these cases depends on the degree of devulcanization.

Recently, surface-modification techniques have been adopted by various researchers for recycling of waste tire powder.^{4,51} Burillo *et al.*⁹¹ have extensively reviewed the efficiency of radiation techniques on a wide variety of waste polymers. Ultraviolet (UV) energy has been extensively applied to modify the surface properties using monomers and photo sensitizers, such as benzophenone (BP). Lee and Ryu¹⁰¹ and Yu and Ryu¹¹¹ used acrylamide and glycidyl methacrylate as monomers to modify the surface characteristics of vulcanized styrene butadiene rubber (SBR) using UV. They found that photografting reaction with a monomer is an efficient way to modify the surface characteristics of vulcanized SBR, which is one of the major components of waste tire powder. The present manuscript is continuation of our efforts to develop thermoplastic vulcanizates

* Correspondence to: S. H. Lee, Resource Recirculation Division, National Institute of Environmental Research, Environmental Research Complex, Kyungseo-dong, Seo-gu, Incheon 404-708, Korea
E-mail: inte0613@empol.com

a S. H. Lee
Resource Recirculation Division, National Institute of Environmental Research, Environmental Research Complex, Kyungseo-dong, Seo-gu, Incheon 404-708, Korea

b A. M. Shanmugharaj
Department of Chemical Engineering, College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University, Yangju, Kyunggi-Do 449 701, South Korea

c V. Sridhar, Z. X. Zhang, J. K. Kim
School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University, Gajwa-dong, Jinju, Gyeongnam 660-701, South Korea

Pergamon Elsevier
Sci. England

ISSN: 0950-0537

2009-87

Z

May 2009

SCIE

Waste Management 29 (2009) 1480–1485

Contents lists available at ScienceDirect



Waste Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/wasman



Characterization of the properties of thermoplastic elastomers containing waste rubber tire powder

Shu Ling Zhang^{a,b}, Zhen Xiang Xin^{a,c}, Zhen Xiu Zhang^a, Jin Kuk Kim^{a,*}

^aSchool of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University, Gyeongsang, Jinju 660-701, Republic of Korea

^bAlan G. MacDiarmid Laboratory, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, PR China

^cKey Laboratory of Rubber-Plastics (Qingdao University of Science and Technology), Ministry of Education, Qingdao 266042, PR China

ARTICLE INFO

Article history:
Accepted 21 October 2008
Available online 12 December 2008

ABSTRACT

The aim of this research was to recycle waste rubber tires by using powdering technology and treating the waste rubber tire powder with bitumen. It has been proven that the elongation at break, thermal stability and processing flowability of composites of polypropylene (PP), waste rubber tire powder (WRT) and bitumen composites are better than those of PP/WRT composite. A comparative study has been made to evaluate the influence of bitumen content and different compatibilizers on the properties of PP/WRT/bitumen composites, using a universal testing machine (UTM), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and a capillary rheometer. The results suggested that the properties of PP/WRT/bitumen composites were dependent on the bitumen content and the kind of compatibilizer used.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

With an ever increasing number of automobiles in the world, the disposal of used rubber tires has been a significant problem in recent years. The ever increasing stockpile of waste rubber tires is a potential environmental hazard. One way of utilizing waste rubber tires is to recycle them. The recycling of waste rubber tires consists of three parts: heat utilization, processing and original utilization. The generation and utilization of waste rubber tires in Korea is shown in Table 1. From Table 1, it can be observed that the majority of waste rubber tires produced in Korea are used as fuel in cement kilns, which is ecologically unviable since it is well known that the combustion of waste rubber tires leads to emission of greenhouse gases like CO_x and NO_x.

Our laboratory has been focusing considerable attention on the development of technologies to effectively recycle waste rubber tires (Kim and Burford, 1999; Kim and Park, 1999; Shanmugharaj et al., 2007). Recycling of waste rubber tires requires special techniques, because waste rubber tires are a thermoset material, which cannot be reprocessed like thermoplastics. Powder utilization is one of the most attractive techniques for its effective utilization. A promising way of 'recycling' waste rubber tire powder (WRT) is to incorporate it into thermoplastics to obtain thermoplastic elastomers (TPEs). However, the adhesion between the WRT and the

polymer matrix is usually very weak due to the crosslinked structure of WRT. In order to solve the problem, some attempts were made to produce thermoplastic rubbers by adding WRT to the corresponding recipes (Lee et al., 2007; Shanmugharaj et al., 2005). It was recognized early that the WRT should be devulcanized, or at least partially devulcanized, to facilitate the molecular entanglement between the WRT and the polymer matrix. For devulcanization, various routes were attempted, such as thermomechanical and thermochemical treatments (Kim et al., 2006; Radeshkumar and Karger-Kocsis, 2002).

Following the above guidance, special attention has been focused on the effective utilization of WRT in TPEs. In the first stage of this 10-year project (2000–2002), we developed technologies to produce ultra fine powders from waste rubber tires. In the second stage (2003–2005), we developed technologies to manufacture thermoplastic elastomers from WRT. Some products, like the brake pedal and rubber wheels, have been developed and commercialized successfully. In the third stage (2006–2009), we are developing technologies for mass production based on WRT.

In order to achieve this target and produce TPEs which contain WRT and exhibit competitive properties, bitumen and compatibilizer were incorporated into polypropylene/WRT composites due to their devulcanized, plasticized and compatibilized effect on the composites. In this work, the influence of bitumen content and different compatibilizers on the properties of polypropylene/WRT/bitumen composites is discussed.

* Corresponding author. Tel.: +82 (0)55 751 5290; fax: +82 (0)55 753 6311.
E-mail address: rubber@gsnu.ac.kr (J.K. Kim).

John Wiley
& Sons, USA

ISSN: 0021-8995

June 2009

2009-09 SCI

The Effect of Physical Treatments of Waste Rubber Powder on the Mechanical Properties of the Revulcanizate

Sung Hyo Lee,^{1,2} Sung Hyuk Hwang,³ Marianna Kontopoulou,² V. Sridhar,¹ Zhen Xiu Zhang,¹ Deng Xu,¹ Jin Kuk Kim¹

¹School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University, Jinju, Gyeongnam 660-701, Korea

²Department of Chemical Engineering, Queen's University, Kingston, ON K7L3N6, Canada

³Sung Jong Company, Daegu University Business Incubating Center, Jillyang, Gyeongbuk 712-714, Korea

Received 31 January 2007; accepted 11 December 2008

DOI 10.1002/app.29979

Published online 24 February 2009 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

ABSTRACT: The diversiform physical treatment processes of waste rubber powder were carried out using grinding process, ozone treatment, and ultrasonic treatment. The effects of these processes on hardness, specific gravity, crosslink, tensile strength, elongation, and dynamic mechanical properties were studied. Also, the morphology and the chain structure changing of waste rubber powder were studied by SEM and XPS, respectively. The ozone/ultra-

sonic treatment was found to be the most effective treatment to improve the mechanical properties of waste rubber powder revulcanizate. The effect of mechanism may be due to the sulfur crosslinkage network changed to a cyclic form. © 2009 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 112: 3048–3056, 2009

Key words: physical treatment; waste rubber powder; ozone/ultrasonic treatment; cross-linkage network

INTRODUCTION

The large number of waste tire has become a significant problem with the increase in the number of automobiles each year. Many attempts^{1–3} to recycle waste tire have been undertaken for environmental reasons. The recycling of the waste tire can be divided into three categories: its use as source of heat through incineration, the original shape, and grinding of waste tire to increase mechanical properties. One of the main approaches to rubber recycling is reclaiming or devulcanization. It took a long time to develop several kinds of recycling waste tire including microwaves,⁴ bioreactor,⁵ milling,⁶ and devulcanization techniques.^{7,8} Landfill is one of the early ways to dispose discarded rubber products. In 1970, ~70% of the scrap rubber was discarded into landfill. With decreasing available sites and cost increase, disposing waste tire into landfill is rapidly being discarded.

Scrap rubber is commonly used as a fuel in the cement industry. The shredded tire chips were burned in the boilers. Tire contains more than 90%

organic materials and have value of 32.6 mJ/kg when compared with coal (18.6–27.9 mJ/kg).

In the microwave technique,^{9,10} a controlled microwave energy at a specified frequency and energy level is released with sufficient energy to cleave sulfur crosslink bonds. Thus, in this process, waste elastomer can be reclaimed without depolymerization to a material capable of being recompounded and revulcanized having physical properties essentially equivalent to the original vulcanizate. Ultrasonic energy is being used for surface modification. The process involved devulcanization of crosslinked rubber. Pelofsky¹¹ reported the first work of ultrasonic energy in 1973 and was patented. However, information on the ultrasonic properties of the devulcanized rubber was not mentioned. Ultrasonic reclaiming of vulcanized natural rubber (NR) was reported by Okuda and Hatano¹² in 1987. Later, Isayev et al. published a number of articles about the ultrasonic process.

The advantage of powder utilization is that it is easy to apply by using simple equipment. Although much work^{13–16} has been done, problems still remain. The difficulty in recycling waste tire is that the scrap of the tire is a crosslinked polymer, which is hard to melt and process. Generally, methods of obtaining the powder from the waste tire are cryogenic grinding¹⁷ and ambient grinding. In cryogenic grinding, shredded tire are frozen with liquid nitrogen. The cryogenic ground rubber has a smaller particle size and lower surface area when compared with an ambient ground rubber, but cryogenic

Correspondence to: J. K. Kim (rubber@gnu.ac.kr).

Contract grant sponsor: Industrial Waste Recycling R and D Center (through 21C Frontier R&D Program); contract grant number: 3B-4-1.

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 112, 3048–3056 (2009)
© 2009 Wiley Periodicals, Inc.

반응 압출을 통한 PP-g-MA 제조 및 특성평가

강동진^{***} · 이성효^{*} · Kaushik Pal^{*} · 박현영^{***} · 장진수^{*} · 방대석^{**} · 김진국^{**}
^{*}경상대학교 고분자공학부, ^{**}남오릉대학교 고분자공학부, ^{***}부경대학교 응용화학공학부
(2009년 3월 9일 접수, 2009년 4월 2일 수정, 2009년 4월 2일 재수정)

Preparation and Characterization of Grafted Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Extrusion

Dong Jin Kang^{***}, Sung Hyo Lee^{*}, Kaushik Pal^{*}, Chan Young Park^{***},
Zhen Xlu Zhang^{*}, Dae-Suk Bang^{**}, and Jin Kuk Kim^{**}
^{*}School of Nano and Advanced Materials Engineering,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea
^{**}Department of Polymer Science and Engineering,
Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea
^{***}Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University,
100 Yongdang-Dong, Nam-Gu, Pusan 608-739, Korea
(Received March 9, 2009; Revised April 2, 2009; Accepted April 2, 2009)

초록: 반응성기를 가지는 말산무수물(maleic anhydride, MAH)을 폴리프로필렌(PP)에 도입함으로써 PP/극성 고분자의 블렌드 및 PP/filler의 복합소재 제조에서 계면과 계면 사이에 물리적 결합 이외의 화학적 결합을 향상시키고 기계적 특성 및 열적 특성을 극대화할 수 있다. 본 실험에서는 과산화디-쿠밀(Di-cumyl peroxide, DCP)과 MAH 함량에 따른 그레프트도를 FT-IR과 화학적 적정법(chemical titration)을 이용하여 측정하였다. 그 결과 MAH의 함량이 증가할수록 그레프트도가 증가하였고 DCP의 함량이 0.06 wt% 일때에 가장 높은 그레프트도를 나타내었다. 또한, MAH의 함량에 따라 용융 흐름지수(melt index)가 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 용융온도 및 열 분해 등의 열적 특성은 시차주사열량계(DSC) 및 열중량 분석기(TGA)를 이용하여 MAH 그레프트도에 따른 변화를 분석하였다.

Abstract: Maleic anhydride-grafted polypropylene has been widely used to improve the interfacial interaction between the components in PP/polar polymer blends and PP/filler composites and to maximize the physical properties and thermal properties. In this paper, the maleic anhydride (MAH)-grafted polypropylene (co-PP) was fabricated through reactive extrusion process with di-cumyl peroxide (DCP) as an initiator. The grafting degree of MAH depending on the contents of DCP and MAH was investigated by FT-IR spectra and chemical titration. The grafting degree increased with increasing MAH concentration and also showed maximum value at 0.06 wt% of DCP concentration. Melt flow index (MFI) of the grafted copolymer was increased with increasing the contents of MAH. The DSC and TGA analysis data indicate the melting temperature and thermal degradation of PP depending on the grafting degree of MAH.

Keywords: functionalization of polypropylene, reactive extrusion, PP-g-MA, modular intermeshing co-rotating twin screw extruder.

서 론

고분자 산업이 크게 성장한 이후 오랜 기간 동안 고분자 블렌드 및 복합 재료를 이용한 우수한 성능을 가지는 고분자 재료를 개발하기 위해 끊임 없이 연구되고 산업화되어 왔다. 이러한 요구를 바탕으로 비극성 고분자와의 결합과 기능성을 가지는 첨가물과의 상호작용을 향상시키고자 극성기를 가지는 특정 물질은 고분자 사슬에 도입하는 방법이 지속적으로 연구되어왔으며,^{1,2} 그 결과 현재에는 산업분야를 비롯한 의학, 우

주항공 분야 등 여러 분야에 걸쳐 응용되고 있다. 폴리올레핀(polyolefins) 계열의 고분자 사슬 내에 반응성기를 도입하는 방법은 선행 연구자들에 의해 여러가지의 공정을 통하여 연구되었으며, 최근 유행된 계면을 벗어나 고분자 및 아크릴계 고분자 사슬에도 반응성기를 도입하는 것이 연구 중이다.³⁻⁸ 그 중 기계적, 열적 특성이 뛰어난 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 사슬에 산 무수물(MAH)을 도입함으로써 사슬을 안정시켜 분자량 증가와 함께 충격강도를 향상시키고 반응성기를 가지는 첨가제와 복합재료를 제조하여 뛰어난 기계적, 열적 특성을 나타내는 스마트 복합재료의 응용도 이루어지고 있다.⁹⁻¹¹ 또한, 최근에는 레오무 등과의 동적 반응을 통해 연가소성 엘라스티머 소

¹To whom correspondence should be addressed.
E-mail: rubber@gnu.ac.kr

Sage Publication
U.S.A., England

ISSN: 0021-9983

2009-14

SCI

Expanded Waste Ground Rubber Tire Powder/Polypropylene Composites: Processing-Structure Relationships

ZHEN XIANG XIN,^{1,2} ZHEN XIU ZHANG,¹ BAO SHENG ZHANG,²
KAUSHIK PAL,¹ XU DENG,¹ SUNG HYO LEE³ AND JIN KUK KIM^{1,*}

¹*School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National
University, Gyeongsang, Jinju, 660-701, South Korea*

²*Key Laboratory of Rubber-Plastics (Qingdao University of Science and Technology)
Ministry of Education, Qingdao, 266042, People's Republic of China*

³*Department of Chemical Engineering, Queen's University, Kingston
ON K7L 3N6, Canada*

ABSTRACT: The usage of waste tire powder as dispersed phase in polypropylene matrix offers an interesting opportunity for recycling of the waste tire. In order to obtain 'value added products' from polypropylene (PP)/waste ground rubber tire powder (WGRT) composites, in this study, the processing of foamed PP/WGRT composites was investigated using a single-screw foam extrusion setup and chemical blowing agent. The regression models were constructed to study the relationships between the foam structure (i.e., void fraction, average cell size, and cell density) of foamed PP/WGRT composites, the processing conditions (extruder's die temperature and screw speed), and the formulation compositions (WGRT content and blowing agent concentration) by applying a four-factor central composite design (CCD) statistical approach. The response surface plots generated using the regression models allow the rapid selection of the proper process parameters to obtain PP/WGRT composite foams with the desired density and morphology.

KEY WORDS: polypropylene, waste ground rubber tire powder, central composite design, extrusion foaming, chemical blowing agent.

INTRODUCTION

MOTIVATION OF THE plastic industry towards the introduction of a large number of gas bubbles inside a polymer was to reduce the amount of polymer needed and to increase the mechanical resistance (impact) and/or insulation properties for specific applications like packaging and low stress structural materials [1,2]. At first, neat polymers were

*Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: rubber@gnu.ac.kr
Figures 2-4 appear in color online: <http://jcm.sagepub.com>

John Wiley & Sons
USA

ISSN: 1083-5601

2009-15

SCIE

Effects of Formulation and Processing Parameters on the Morphology of Extruded Polypropylene-(Waste Ground Rubber Tire Powder) Foams

Zhen Xiang Xin,^{1,2} Zhen Xiu Zhang,¹ Kaushik Pal,¹ Bing Xue Lu,² Xu Deng,¹ Sung Hyo Lee,³ Jin Kuk Kim¹

¹Polymer Science and Engineering, School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University, Gyeongnam, Jinju, 660-701, South Korea

²Key Laboratory of Rubber-Plastics (Qingdao University of Science and Technology), Ministry of Education, Qingdao, 266042, People's Republic of China

³Department of Chemical Engineering, Queen's University, Kingston, Ontario K7L 3N6, Canada

This paper presents an experimental study of the foaming behavior of polypropylene (PP)/(waste ground rubber tire powder) (WGRT) blends when using a chemical blowing agent in an extrusion foaming process. The effects of formulations (i.e., WGRT content, blowing agent content, compatibilizer) and the processing parameters (i.e., die temperature, screw speed) on the void fraction, average cell size, cell density, and cell morphology of the PP/WGRT foams were investigated. The blowing agent loading affected the cell structure of the foams and the average cell size, and the void fraction increased with increasing blowing agent loading. Both increasing the screw speed and decreasing the die temperature could establish a high pressure drop in the extruder die, and these were beneficial to the foaming extrusion. *J. VINYL ADDIT. TECHNOL.*, 15:266–274, 2009. © 2009 Society of Plastics Engineers

INTRODUCTION

Many attractive properties such as light weight, buoyancy, chemical resistance, inertness, good aging, cushioning performance, thermal and acoustic insulation, and recyclability cause polyolefin foams to be widely used in the packaging, textile, and automotive industries. But they do not provide good enough physical properties at a given flexibility to compete fully in the cellular elastomer market [1]. To improve the impact toughness, thereby extending its application range, a number of studies on toughening polypropylene (PP) with reinforcing agents have been made in the last 20 years and were thoroughly reviewed

by Liang and Li [2]. Out of many techniques available, polymer blending is an effective way to achieve a desirable combination of properties that are often absent from single-component polymers. For the production of high-impact PP, various elastomers have been investigated as impact modifiers. But due to the ever-increasing price of natural and synthetic rubbers there is an urgent need for effectively recycling the waste rubber generated. Including our own work a lot of research has been conducted on utilization of rubber waste by incorporating it into thermoplastics to obtain impact-modified thermoplastics [3–5] and thermoplastic elastomers (TPEs) [6–11]. Therefore, since the PP/WGRT blends foaming technology, not only for the development of new materials but also for practical recycling purposes, can fulfill the requirements of lower cost, lighter weight and better fuel economy, it is worthwhile to study the foamability of such blends.

Numerous studies have been done on the foaming of polyolefin elastomer blends in the recent past. Dambauld [12] foamed polyolefin elastomer blends by using water as a blowing agent and reported density reductions of 10% to 70% while using 0.1 to 10 weight percent of water. Dutta and Cakmak [13] studied foaming of PP/EPDM blends using chemical blowing agents. Sahnoun [14] and Snyder [15] described the usage of water as a blowing agent for foaming TPEs. Kiatkamjornwong, Thinnakorn, and Tosa [16] studied the effect of natural rubber (NR) concentration on foam structures and properties under various conditions for high density polyethylene-natural rubber blends and found that when the NR content was more than 30%, the cell shape distorted. Kim, Park, Kang, and Sain [17] extensively studied the foamability of commercial grade thermoplastic vulcanizates-TPVs—with carbon dioxide and nitrogen in the extrusion system,

Correspondence to: J. K. Kim; e-mail: rubber@gnu.ac.kr

DOI 10.1002/vnl.20191

Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

© 2009 Society of Plastics Engineers

Effect of fillers on morphological properties in NR/SBR blends for OTR tyres

K. Pal^{1,2,3}, R. Rajasekar², T. Das², D. J. Kang¹, S. K. Pal³, J. K. Kim¹ and C. K. Das²

The blends of styrene butadiene rubber (SBR) and natural rubber (NR) are prepared using a two-roll mixing mill in the presence of different types of carbon blacks as reinforcing filler. The effects of fillers on cure characteristics and thermal, dynamic-mechanical, morphological properties of the blends are studied. The ISAF N231 type of carbon black shows a significant effect on tensile, tear and modulus properties by reacting at the interface between SBR/NR matrixes. The dynamic characteristics and storage modulus of SBR/NR with SAF N110 and SRF N774 types of carbon black show distinct characteristics in respect to all other blends in this system. The thermal stability of the rubber vulcanizates containing SAF N110 and SRF N774 types of carbon blacks is higher than other blend types. With the increasing percentage of SBR to NR, the thermal stability of the blend is increased. However, the heat buildup of the blends increases with the increase in SBR percentage.

Keywords: NR-SBR, Composites, Morphology, Mechanical, Thermal, Fourier transformed infrared

Introduction

Polymer blends are being extensively used in numerous applications; this is also the case with rubber blends, especially for tyre manufacture. Apart from the blends of common types, specialty rubber is also being utilised, depending on service demands and components of the tyre.^{1,2} Many reports, covering a wide range of rubber blends have been published in the past. Natural rubber (NR) is an old rubber but having similar properties to synthetic rubbers. It is also known to exhibit numerous outstanding properties, such as, high elasticity, elongation at break etc. However, in most cases, reinforcing fillers are necessarily added into NR in order to get the appropriate properties for specific applications. Synthetic rubber of any type is artificially made from polymer material which acts as an elastomer. Synthetic rubber serves as a substitute for NR in many cases, especially when material properties are needed to improve. However, synthetic rubber can be made from the polymerisation of a variety of monomers including 1, 3-butadiene, chloroprene (2-chloro-1, 3-butadiene), and isobutylene (methylpropene) with a small percentage of isoprene (2-methyl-1, 3-butadiene) for crosslinking. Furthermore, the monomers can be mixed in various desirable proportions to be copolymerised for a wide range of physical, mechanical and chemical properties. The monomers can be produced pure and addition of impurities or additives can be controlled by design to

achieve optimal properties. Solid solution polymerised styrene butadiene rubber (SBR), produced by anionic batch polymerisation is available in a wide variety of styrene and vinyl contents. Solution SBR provides excellent balance between wet grip, rolling resistance and dry handling in silica and carbon black compounds for high performance tyres.³ They are also used for the manufacture of high quality technical rubber goods.

Reinforcement is primarily used to enhance the strength and strength related properties of virgin polymer.^{4,5} It can offer unique properties such as abrasion resistance, hardness, modulus, good oil resistance, low gas permeability, improved wet grip properties and rolling resistance, etc. In this study, the cure characteristics, dynamic, morphological and mechanical properties of NR and SBR blends with various carbon blacks are investigated.

A wide variety of particulate fillers are used in the rubber industry for various purposes, of which the most important factors are reinforcement, reduction in material costs and improvement in processing techniques.⁶ The use of carbon black is synonymous with the history of tyres. Although it has lost some ground to other reinforcing fillers, such as, silica, nanoclay, CNT, by virtue of its unrivalled performances, it is still the most popular and widely used reinforcing filler. However, the primary properties of carbon blacks are normally controlled by particle size, surface area, structure, surface activity and in most cases they are interrelated.⁷

Tyres used in mining vehicles are very costly and need regular maintenance, as it is impossible to accept its replacement expense within a very short period. The rugged working conditions in mining industries reduce the life span of tyres on account of cuts, contamination, abrasion, wear, speed fluctuations, etc. There are several types of damages occur in the tyres of a dump truck,

¹Polymer Engineering and Science, School of Nano and Advanced Materials, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, South Korea

²Materials Science Centre, IIT Kharagpur 721302, India

³Department of Mining Engineering, IIT Kharagpur 721302, India

*Corresponding author, email pl_kshk@yahoo.co.in

John Wiley & Sons
USA

Effects of Waste Ground Rubber Tire Powder (WGRT) and Chemical Blowing Agent Content on the Cell Morphology and Physicomechanical Properties of Injection-Molded Polypropylene/WGRT Foams

Zhen Xiang Xin,^{1,2} Zhen Xiu Zhang,^{1,2} Kaushik Pal,² Dong Jin Kang,² Sung Hyo Lee,³ Jin Kuk Kim²

¹Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, People's Republic of China

²Polymer Science and Engineering, School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University, Gyeongnam 660-701, Jinju, South Korea

³Department of Chemical Engineering, Queen's University, Kingston, Ontario K7L 3N6, Canada

Microcellular polypropylene (PP)/WGRT blends, a new outlet for the recycling of waste tire rubber, were prepared in an injection-molding process by using a chemical blowing agent. The effects of WGRT content and chemical blowing agent content on the density, cell morphology, and physicomechanical properties of the foamed PP/WGRT blends were investigated. The foam morphologies were characterized in terms of void fraction, average cell size, and cell density. The results indicated that both the WGRT and the blowing agent content had huge effects on the cell morphology and tensile properties of the PP/WGRT foams. *J. VINYL ADDIT. TECHNOL.*, 15:275–280, 2009. © 2009 Society of Plastics Engineers

INTRODUCTION

For several decades, polymeric foams have been widely used because of their excellent properties such as light weight, high strength/weight ratio, superior insulating abilities, and energy-absorbing performance [1]. On the other hand, polyolefins like polypropylene are widely used in many engineering applications owing to their excellent physical and mechanical properties, good recycling ability and low cost. However, there have been some limitations for applications in foam processing because such polymers do not provide a high enough state of physical properties at a given flexibility to compete fully in the cellular elastomer market [2]. Therefore, polymer blending is used to

enhance these mechanical properties. For instance, rubber toughening of both thermoplastic and thermoset systems for achieving properties suited to particular applications has been developed by this technology [3]. The usage of ground rubber tire (GRT) powder as a dispersed elastomeric phase in the PP matrix offers an interesting opportunity for recycling of waste rubber. A lot of research, including our own, has been done on utilization of rubber waste by incorporating GRT into thermoplastics to obtain impact-modified thermoplastics [4–6] and thermoplastic elastomers (TPEs) [7–11]. Because the foaming technology of PP/WGRT blends can fulfill the requirements of lower cost, lighter weight and better fuel economy, it is worthwhile to study the processability of PP/WGRT blends for foaming applications.

There are many types of polymer foaming processes, such as foam extrusion, foam injection molding, compression molding, and microfoaming. The injection foam molding is one of the widely used plastic processing methods for mass production of complex parts, in which either a chemical blowing agent (CBA) or a physical blowing agent (PBA) can be employed. With its advantages, such as excellent dimensional tolerance, shorter cycle time, and low buck pressure, injection molding accounts for 32% by weight of all the polymeric materials processed. [12]

In this study, a technique is presented to produce PP/WGRT blend foams by injection molding using azodicarbonamide (AZDC) as a chemical blowing agent. The study focuses mainly on the effect of WGRT content and CBA content in order to determine the influence of these parameters on structural foam morphology and mechanical properties.

Correspondence to: Jin Kuk Kim; e-mail: rubber@gnu.ac.kr

DOI 10.1002/vnl.20198

Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

© 2009 Society of Plastics Engineers

Sage Publication
Ltd., England

ISSN: 0021-955X

2009-20

SCIE

Microcellular Structure of PP/Waste Rubber Powder Blends with Supercritical CO₂ by Foam Extrusion Process

ZHEN XIANG XIN,^{1,2} ZHEN XIU ZHANG,^{1,2} KAUSHIK PAL,²
KWANG-JEA KIM,^{1,3} DONG JIN KANG² AND JIN KUK KIM^{2,*}

¹Key Laboratory of Rubber-plastics (Qingdao University of
Science and Technology), Ministry of Education
Qingdao 266042, People's Republic of China

²School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang
National University, Gyeongnam, Jinju 660-701, South Korea

³Department of Polymer Engineering
University of Akron, Akron OH 44325-0301, USA

DAE-SUK BANG

Department of Polymer Engineering and Science, Kumoh National
Institute of Technology, Gyungbuk, 730-701, South Korea

ABSTRACT: A new approach towards the recycling of waste ground rubber tire (WGRT) powder was demonstrated in this study by introducing the polypropylene/waste ground rubber tire (PP/WGRT) foaming method by using CO₂ as the foaming agent in an extrusion foaming process. The regression models were constructed to study the relationships between the foam structure (i.e., void fraction, average cell size, and cell density) of foamed PP/WGRT blends, the processing parameters (extruder's die temperature and CO₂ concentration), and WGRT content by applying a three-factor central composite design (CCD) statistical approach. The response surface plots generated using the regression models allow the rapid selection of the proper process parameters to obtain microcellular PP/WGRT blends with the desired density and morphology.

*Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: rubber@gnu.ac.kr
Figures 2-4 appear in color online: <http://cel.sagepub.com>

JOURNAL OF CELLULAR PLASTICS Volume 45 — November 2009

499

0021-955X/09/06 0499-16 \$10.00/0 DOI: 10.1177/0021955X09342937
© The Author(s), 2009. Reprints and permissions:
<http://www.sagepub.co.uk/journalsPermissions.nav>



Contents lists available at ScienceDirect

Materials and Design

Journal homepage: www.elsevier.com/locate/matdes

Effect of fillers on natural rubber/high styrene rubber blends with nano silica: Morphology and wear

Kaushik Pal^{a,b,c,*}, R. Rajasekar^b, Dong Jin Kang^a, Zhen Xiu Zhang^a, Samir K. Pal^a,
Chapal K. Das^b, Jin Kuk Kim^a

^a Polymer Science and Engineering, School of Nano and Advanced Materials, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Republic of Korea

^b Materials Science Centre, MT Kharagpur 721 302, India

^c Department of Mining Engineering, MT Kharagpur 721 302, India

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 June 2009
Accepted 10 August 2009
Available online 13 August 2009

Keywords:

Elastomers and rubber
Mechanical
Abrasion

ABSTRACT

The blends of high styrene rubber (HSR) and natural rubber (NR) with nano silica were prepared using a blending technique in presence of different types of carbon black. The effect of filler on morphological and wear characteristics was studied. ISAF (intermediate Super Abrasion Furnace) type of carbon black have showed a significant effect on optimum cure time, cure rate index and mechanical properties by reacting at the interface between HSR and NR matrix. All the samples show only one melting peak on the DSC curve; this is attributed to the same backbone structure of the matrix and the carbon black reinforcement. The samples containing 30 wt.% of HSR with ISAF type of carbon black has shown maximum heat buildup, lower swelling and lower compression set value. Blends containing ISAF type of carbon black with 30 wt.% of HSR showed high abrasion resistant properties against Du-Pont abrader, DIN abrader and different mining rock surfaces and also is found to be the toughest rubber against all types of rock. Coal is main abrader against the rubber under this study.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Polymer blends are being used extensively in numerous applications; this statement is also true with rubber blends, especially in tyre manufacture. Apart from blends of common rubbers, specialty rubber is also being utilized, depending on service demands and components of the tyre [1,2]. Natural rubber (NR) is known to exhibit numerous outstanding properties such as good oil resistance, low gas permeability, improved wet grip and rolling resistance, coupled with high strength; having properties resembling those of synthetic rubbers. Natural rubber coming from latex is mostly polymerized isoprene with a small percentage of impurities in it. This will limit the range of properties available to it, although addition of sulfur and vulcanization are used to improve the properties. Synthetic rubber is any type of artificially made polymer material which acts as an elastomer. Synthetic rubber serves as a substitute for natural rubber in many cases, especially when improved material properties are needed. A wide variety of particulate fillers are used in the rubber industry for various purposes, of which the most important are reinforcement, reduction

in material costs and improvements in processing [3]. Reinforcement is primarily the enhancement of strength and strength-related properties, abrasion resistance, hardness and modulus [4,5]. The idea of blending synthetic rubbers with natural rubber is certainly not a new one, but it is only now that this can be shown to be possible with consistently positive results, by the use of new techniques developed over the last five years. These compounds are capable of forming a chemical link between these dissimilar rubbers to produce a technologically compatible blend. The blend vulcanizates thus produced exhibit enhanced physical properties by judicious selection of the NR: HSR ratio [6]. The use of carbon black is synonymous with the history of tyres. Although it has lost some ground to other reinforcing fillers such as silica, by virtue of its unrivalled performance, it is still the most popular and widely used reinforcing filler. However, the primary properties of carbon blacks are normally controlled by particle size, surface area, structure, surface activity and they are in most cases interrelated [7].

There are several types of damage occurred in the dump-truck tyre such as tread detachment, sidewall cuts, impact ruptures, bead damage etc. [8,9]. Tyres used in mining vehicles are very costly and need regular maintenance, as it is impossible to accept its replacement expense within very short term. The rugged working conditions in mining industries reduce the life span of tyres on account of cuts, contamination, abrasion, wear, speed fluctuations

* Corresponding author. Address: Polymer Science and Engineering, School of Nano and Advanced Materials, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea. Tel: +82 55 751 5299; fax: +82 55 753 6311.
E-mail address: pt_ksbks@yahoo.co.in (K. Pal).



Preparation and characterization of thermoplastic elastomers (TPEs) based on waste polypropylene and waste ground rubber tire powder

Shu Ling Zhang,^{1,2} Zhen Xiu Zhang,¹ Dong jin Kang,³ Dae Suk Bang,³ Jin Kuk Kim^{1*}

¹School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University, Gyeongnam, Jinju, 660-701, Korea Gyungbuk, Gumi, 730-701, Korea; tel: (+82) (0)55-751-5299; fax: (+82) (0)55-753-6311; email: rubber@gsnu.ac.kr

²Alan G. MacDiarmid Lab, College of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130012, People's Republic of China.

³Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology.

(Received: 30 October, 2007; published: 10 December, 2008)

Abstract: In this article, the possibility of obtaining the recycled material based on waste polypropylene (WPP) and waste ground rubber tire powder (WGRT) has been studied. It has been proved that partially replacing WPP with PP-g-MA increased the elongation at break of WPP/WGRT blends, whereas decreased the thermal stability. The presence of compatibilizer increased the elongation at break and thermal stability of WPP/WGRT blends, whereas decreased the processing flowability, as revealed by using universal testing machine (UTM), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and capillary rheometer. Moreover, the tendency of the change became more obvious with the content of PP-g-MA and compatibilizer or with the combination of PP-g-MA and compatibilizer. In addition, the improvement of the nonpolar compatibilizer (SEBS) in properties of WPP/WGRT blends was better than that of the polar compatibilizer (SEBS-g-MA).

Keywords: TPE, waste polypropylene, waste ground rubber tire powder, compatibility

Introduction

The disposal of waste ground rubber tire and its economic recycling represent a great challenge because of the day-by-day increase in environmental awareness. The recycling and reutilization of waste ground rubber tire are difficult propositions because of the three-dimensional chemical network. This network renders the material insoluble and non-melting thus creating serious problems during reprocessing [1, 2].

Several methods have been suggested to recycle waste ground rubber tire but large-scale utilization is hindered due to its high cost. A promising way of 'recycling' waste ground rubber tire powder (WGRT) is to incorporate it into thermoplastics to obtain thermoplastic elastomers (TPEs) and the perfect choice for thermoplastics is waste polypropylene (WPP) due to the lower cost. It is well known that the final properties of TPEs based on WGRT and thermoplastic depend on the nature of WGRT, the type of the matrix and the adhesion between WGRT and the polymer matrix [3-5].

Properties of New Nanocomposite Triblock Copolymer Gels Based on Expandable Graphite*

Received

2008-09-20



Marissa A. Paglicawan,^{1,2} Jin Kuk Kim¹

¹ Department of Polymer Science and Engineering, Research Institute of Industrial Technology, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, South Korea

² Department of Science and Technology, Industrial Technology Development Institute, Bicutan, Taguig, Metro Manila 1631, Philippines

In this work, we investigated the effect of expandable graphite (EG) on the property of triblock copolymer prepared from a poly(styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene) (SEBS) imbibed with an EB-compatible hydrocarbon oil. The rheological properties showed that at a temperature between 30 and 40°C below the gel point, the triblock copolymer gels had a dynamic storage modulus (G') greater than loss modulus (G''), thereby indicating that at ambient temperature, a physical network is still present in spite of the addition of nanoparticles. Dynamic rheological measurements of the resultant nanocomposite triblock copolymer gels confirmed that the addition of EG affects the linear viscoelastic properties and maximum operating temperature of the parent triblock copolymer gels. The mechanical properties showed only marginal increase, which can be attributed to the poor dispersion that leads to agglomeration of particle into micrometer size stacks, and thus the particles behave only as inorganic fillers. The morphology and X-ray diffraction revealed that the EG used to generate nanocomposite triblock copolymer gels is dispersed generally within the swollen copolymer and/or solvent. POLYM. ENG. SCI., 48: 1667–1673, 2008. © 2008 Society of Plastics Engineers

INTRODUCTION

Numerous studies reported over the past decade have sought to establish the fundamental relationships between morphology and property development in thermoplastic elastomer gels (TPEGs) as explicit functions of copolymer molecular weight, copolymer concentration, solution concentration, solvent quality, and process (temperature and shear) history [1–7]. Although triblock copolymer gels are

well known, a few comparable efforts have extended such studies to concentrate triblock copolymer solutions in the presence of expandable graphite (EG). In recent years, the colloidal properties of nanocomposite polymer clay gels and solutions have also received considerable attention in the literature. Unusual properties are induced by the physical presence of the nanoparticle and by the interaction of the polymer with the particle and the state of dispersion. Theunissen et al. [8] have investigated the concentrated TPEGs [18.5% poly(styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene) (SEBS) copolymer] and different types of silica (hydroxyl vs. alkyl surface groups) at a constant silica loading of 2.2%. Comparable analysis of the silica-modified gels did not yield useful information (except an increase in scattering intensity at low scattering vectors, which is attributed to large aggregates of silica particles) about the system. They have also examined the silica-reinforced TPEGs by simultaneous dynamic rheology. Recently, van Maanen et al. [9] investigated the effect of several network-forming nanoscale modifiers, two different silica nanoparticles, three different nanoclays, and a multi-walled carbon nanotubes on the property and morphology development of a TPEG prepared from a micro-phase-ordered SEBS triblock copolymer imbibed with an EB-compatible aliphatic mineral oil. Dynamic rheological measurements of the resultant nanocomposite TPEGs confirm that addition of these modifiers affects the linear viscoelastic threshold and increases to different extents, the dynamic elastic modulus, the dynamic yield stress, and the maximum operating temperature (MOT) of the parent TPEG.

The aim of this work is to ascertain the effect of EG on the properties of triblock copolymer gels from micro-phase-ordered SEBS dissolved in paraffin oil. The linear viscoelastic properties of nanocomposite triblock copolymer gels were taken for study and investigated as a function of temperature and frequency. Morphological, structural, and mechanical properties of nanocomposite triblock copolymer gels were also investigated.

*This paper was presented at the 2007 International Conference on Parallel Processing (ICPP-07).

Correspondence to: Prof. Jin-Kuk Kim; e-mail: rubber@gsnu.ac.kr

Contract grant sponsor: BK 21.

DOI 10.1002/pen.20996

Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

© 2008 Society of Plastics Engineers

SCT

2008-21

Polypropylene–Waste Ground Rubber Tire Powder Microcellular Composites: Effect of Processing Variables on Morphology and Physico-Mechanical Properties

Zhen Xiu Zhang, V. Sridhar, Jin Kuk Kim

Elastomer Laboratory, Department of Polymer Science and Engineering, Gyeongsang National University, Jinju, Gyeongnam-do, Korea

4/23

Microcellular composites made from polypropylene and waste ground rubber tire powder using azodicarbonamide as chemical blowing agent have been investigated. A small quantity of SEBS-*g*-MA has been added as compatibilizer. The effect of variation in processing variables such as pressure, heating time, and operating variables such as blowing agent and crosslinker concentrations have been investigated to establish a relationship between the structure and morphology of the microcellular composite and ultimate performance characteristics such as tensile strength, tear strength, and elongation at break. The results indicate that both processing and operating variables have tremendous effect on the morphological features such as average, minimum, and maximum cell size as observed from scanning electron microscopy. *POLYM. COMPOS.*, 29:1276-1284, 2008. © 2008 Society of Plastics Engineers

INTRODUCTION

Many attractive properties such as light weight, buoyancy, chemical resistance, inertness, good aging, cushioning performance, thermal and acoustic insulation, and recyclability make polyolefin foams to be widely used in packaging, textile, and automobile industries. But they do not provide a high enough state of physical properties at a given flexibility to fully compete in the cellular elastomer market [1]. To improve the impact toughness, thereby extending its application range, a number of studies on toughening polypropylene (PP) with reinforcing agents have been made in the last 20 years and thoroughly reviewed by Liang and Li [2]. Of the many techniques available, polymer blending is an effective way to achieve a desirable combination of properties that are often absent in single component polymers. PP/natural rubber (NR)

blends have been studied because of the high melting temperature of PP meeting the dimensional stability at elevated temperatures and the low cost and abundant supply of NR. The dispersed rubber forms discrete particles in the PP matrix with diameter of about 1 μm or less.

But because of ever increasing price of natural and synthetic rubbers there is an urgent need of effectively recycling the waste rubber generated. The usage of ground tire rubber (GRT) as dispersed elastomeric phase in PP matrix offers an interesting opportunity for recycling of waste rubber. The properties of GRT/PP blend show similar performance and processing characteristics similar to thermoplastic vulcanizates, and therefore can be regarded as thermoplastic elastomers. The development of thermoplastic vulcanizates (TPV)-foaming technology is to fulfill the requirement for achieving lower cost, lighter weight, and better fuel economy, and the foaming of TPVs presents an important milestone in many applications.

Our lab is researching the development of thermoplastic vulcanizates from waste ground rubber tires wherein the effect of SEBS-*g*-MA as compatibilizer in PP/waste ground rubber tire (WGRT) has been thoroughly investigated [3]. There are many criterions for choosing compatibilizer, the chief of which is that the domain size of the dispersed phase must be small enough so that the interfacial surface area is maximized. Additionally, smaller domain size of the dispersed rubber phase limits the mismatch between the solubility parameters of the two components [4, 5]. Secondly, the crosslinking of the rubber phase though processed such as "dynamic vulcanization" is required to reduce creep in TPEs and enhance the strength of toughened plastics [6]. Finally, compatibilizers that act as interphase bridges between hard and soft phase are often required to obtain better mechanical properties [7].

The present work is continuation of our research efforts to obtain "value added products" from WRT/PP blends and deals with the production of microcellular composites from the same. The present manuscript reports

Correspondence to: Jin Kuk Kim; e-mail: rubber@gnu.ac.kr

DOI 10.1002/pc.20485

Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

© 2008 Society of Plastics Engineers

SCT

2008-10

Materials Letters 62 (2008) 4396–4399



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matlet

materials letters

Microcellular foams of thermoplastic vulcanizates (TPVs) based on waste ground rubber tire powder

Zhen Xiu Zhang^a, Shu Ling Zhang^{a,b}, Sung Hyo Lee^a, Dong Jin Kang^c, Dae-Suk Bang^c, Jin Kuk Kim^{a,*}

^a School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University, Jinju, 660-701, South Korea

^b Alan G. MacDiarmid Lab, College of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130012, People's Republic of China

^c Department of Polymer Engineering and Science, Kumoh National Institute of Technology, Gyeongsangbuk, 730-701, South Korea

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 October 2007

Accepted 24 July 2008

Available online 26 July 2008

Keywords:

Foam

Thermoplastic vulcanizates

Waste ground rubber tire powder

Microstructure

ABSTRACT

With the increased adoption of thermoplastic vulcanizates (TPVs) in automotive weather seal systems, the foams of TPVs present an important milestone in providing key applications such as trunk and door seals. In this study, microcellular foams of TPV based on waste ground rubber tire powder (WGRT) were investigated. In order to investigate the relationship between processing conditions and structure of TPV foams, we first prepared the thermoplastic vulcanizates of PP-g-MA/WGRT, then the samples were saturated with carbon dioxide and the saturated specimens were expanded during the pressure-quench process. The results indicated that the microcellular structure was dependent on the processing conditions. Cell size increased with saturation temperature, whereas cell density and relative density decreased. Different nucleation processes were produced with saturation pressure.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

To date the best choice for automotive weather seal materials is ethylene-propylene diamine monomer (EPDM) rubbers [1]. Over the last decade, thermoplastic vulcanizates have gained increasing acceptance in numerous fields as a replacement for thermoset rubber due to its rubber-like performance coupled with the ease of processing associated with thermoplastics.

Despite these advantages compared to thermoset EPDM, the lack of foaming technology for TPVs has limited their use. In order to solve the acute problem of waste ground rubber tires, our lab is researching the thermoplastic vulcanizates from WGRT [2]. The aim of the work is to prepare the microcellular foams based on thermoplastic vulcanizates of PP-g-MA/WGRT and discuss the influence of processing conditions on the structure of the foams. By providing a closed cell structure, microcellular foams of PP-g-MA/WGRT offer an opportunity to incorporate the advantage of TPVs into foam materials, which enlarges their application fields.

2. Experimental

2.1. Materials and sample preparation

Polypropylene (R520Y) was manufactured by SK Corporation. Maleic anhydride (MA) and dicumyl peroxide (DCP) were reagent grade and obtained commercially from Aldrich. Maleic anhydride-grafted polypropylene (PP-g-MA) was prepared by our lab according to the earlier literature [3]. The particle size of waste ground rubber tire powder was 50 meshes. CO₂ with a purity of 99.95% was supplied by Hyundai Gas Inc. Blends of PP-g-MA/WGRT (50/50) were extruded in a twin-screw extruder at the screw speed of 120 rpm and temperature profile of 130/150/160/160/180/180/180/190 °C. The resulting blends were molded at temperature profiles of 190/200/210/220 °C by injection.

Table 1
Processing conditions and foam characteristics for PP-g-MA/WGRT (50/50) samples

Pressure MPa	Temperature °C	Average cell size D μm	Cell density N _v cells/cm ³	Relative density %
16	140			0.6080
16	145	31	1.77 × 10 ⁸	0.4187
16	150	75	8.41 × 10 ⁷	0.0989
18	154	86	7.56 × 10 ⁷	0.0752
10	150	25	2.85 × 10 ⁸	0.4685
12	150	149	6.21 × 10 ⁶	0.1610
14	150	191	5.41 × 10 ⁶	0.0952
18	150	51	1.98 × 10 ⁸	0.1294

* Corresponding author. Tel.: +82 55 751 5299; fax: +82 55 753 6311.
E-mail address: rubber@gsnu.ac.kr (J.K. Kim).

SLIE

Influence of Third Component on Mechanical Properties and Thermal Stability of Polypropylene/(Regenerated Polyurethane) Blends

2008-19
Society of Plastics Engineers

2008.06
Vol. 14, P. 55-59
ISSN: 1083-5601

Shu Ling Zhang,^{1,2} Zhen Xiu Zhang,¹ Jin Kuk Kim¹

¹School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University, Gyeongnam, Jinju, 660-701, Korea

²Alan G. MacDiarmid Laboratory, College of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130012, People's Republic of China

The possibility of polypropylene (PP) modification by regenerated polyurethane (PU), obtained after partial thermochemical decomposition of waste PU, has been studied. The degradation product was a thermoplastic mixture, applicable for reuse without any purification and fractionation. It was proved that regenerated PU could be reused as an effective polymeric plasticizer for PP and that the addition of regenerated PU did not decrease the thermal stability of PP. In order to improve further the elongation at break of PP modified by regenerated PU, a third component was added to the PP/(regenerated PU) blend. The influence of the third component on the mechanical properties and thermal stability of the blends was evaluated by using a universal testing machine (UTM), differential scanning calorimetry (DSC), and thermogravimetric analysis (TGA). The data showed that the elongations of PP/(regenerated PU) blends with styrene-ethylene-butylene-styrene polymer (SEBS) were obviously better than those of the PP/(regenerated PU) blend without the third component and with PP-g-MA or SEBS-g-MA (MA = maleic anhydride). In addition, the thermal stability of PP/(regenerated PU) blends with a third component was almost same as that of the PP/(regenerated PU) blend without a third component. *J. VINYL ADDIT. TECHNOL.*, 14:55-59, 2008. © 2008 Society of Plastics Engineers

INTRODUCTION

The rapidly increasing use of polyurethane (PU) for industrial and commercial applications, in the past few decades, has created disposal problems. Nowadays, PU recycling is an urgent task from the ecological and economic points of view [1, 2]. Various physical and chemi-

cal methods of PU recycle have been described in detail by Frisch [3]. It has been shown that a number of different processes, such as pyrolysis, hydrolysis, glycolysis, recovery with alkanolamines, petrochemical processing, compression molding, thermoforming, etc., have been used for PU recycle. All recycling methods are accompanied by degradation of the material, with the degree of degradation depending on the method chosen.

Polymer blending offers a way to produce new materials by using existing polymers, which reduces development costs, especially for regenerated polymers. Takahido et al. investigated the possibility of plasticizing PVC by regenerated PU, and the results showed that the obtained composition was useful for application as a soundproofing material, for pipe lining, in the shoe industry, in housing, etc. [4].

Our current effort focuses on polypropylene (PP) modification by regenerated PU. As a part of this ongoing effort, we have reported that regenerated PU could be reused as an effective polymeric plasticizer for PP and that the addition of regenerated PU did not decrease the thermal stability of PP, as well as that PP modified with different contents of regenerated PU exhibited different changes in the mechanical properties and thermal stability with the number of processing cycles [5, 6]. However, the objective of this work is to discuss further the influence of the third component on the mechanical properties and thermal stability of PP/(regenerated PU) blends.

EXPERIMENTAL

Materials

Waste PU powder with an average particle size of 30 μm was obtained from JS Technology in South Korea. It was hard PU foam based on polyether. Diethanolaminic

Correspondence to: Jin Kuk Kim; e-mail: rubber@gsnu.ac.kr
DOI 10.1002/vnl.20149
Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).
© 2008 Society of Plastics Engineers

Dynamic mechanical and dielectric relaxation characteristics of microcellular rubber composites

S. P. Mahapatra^{1,2*}, V. Sridhar^{2,3}, D. K. Tripathy², J. K. Kim³ and H. Kwak^{1*}

¹Phase Change Laboratory, Department of Mechanical Engineering, Chung Ang University, Seoul 156-756, Korea

²Rubber Technology Center, Indian Institute of Technology, Kharagpur 721 302, India

³Elastomer Laboratory, School of Nano and Advanced Materials, Gyeongsang National University, Jinju, Korea

Received 13 January 2008; Revised 12 February 2008; Accepted 28 February 2008

An in-depth study of the surface characteristics of novel conductive carbon black Ensaco 350G has been carried out using XPS and high-resolution vacuum FTIR. Both methods showed the existence of oxygen containing surface groups like carboxyls, carbonyls, etc. Dynamic mechanical analysis and dielectric relaxation spectra of conductive carbon black (Ensaco 350G) reinforced microcellular EPDM composites were used to study the relaxation behavior as a function of temperature (−90 to +100°C) and frequency (100–10⁶ Hz). The effect of filler and blowing agent loadings on dynamic mechanical and dielectric relaxation characteristics has been investigated. The effect of filler and blowing agent loadings on glass transition temperature was marginal for all the composites (T_g value was in the range of −37 to −32°C), which has been explained on the basis of relaxation dynamics of polymer chains in the vicinity of fillers. The variation in the real and imaginary parts of the complex impedance with frequency has been studied as a function of filler and blowing agent loading. Additionally, an in-depth study of the surface characteristics of the filler using XPS, high-resolution vacuum FTIR and Raman spectra is also reported. Copyright © 2008 John Wiley & Sons, Ltd.

KEYWORDS: relaxation; microcellular; blowing agent; viscoelastic; dielectric

INTRODUCTION

Carbon blacks are widely used as reinforcing fillers in elastomers and plastics in order to modify the mechanical, electrical, and thermal properties. Recently, electrically conductive carbon blacks have received special attention in the manufacture of conductive polymer composites. Conductive elastomeric composites have received considerable attention due to their technological importance in a wide variety of applications such as electrostatic charge dissipative material in pressure-sensitive sensor, transducer, EMI shielding material, and as packaging material in electronics, aircraft, and telecommunications. They are also used as antistatic materials in low-temperature heaters, in energy storage devices such as batteries, fuel cells, and super capacitors, and in hybrid power sources.

Dynamic mechanical analysis of closed-cell microcellular rubber is an important tool to study the viscoelastic behavior of a material, for evaluation of its use in various engineering applications. The dynamic viscoelastic response of closed-

cell microcellular EPDM rubber plays an important role in packaging, sealing, and vibration isolation applications, because of its lightweight, better design flexibility, excellent weathering, and aging characteristics. Relaxation in reinforced elastomers is dependent on processing variables like type of filler, volume fraction of filler in the composite, extent of interactions of the filler with the elastomer matrix, etc., and operating variables like time, temperature, and frequency.¹

The present paper is a continuation of our efforts to study the effect of conductive carbon blacks in microcellular EPDM composites. The morphology, physico-mechanical properties,² compressive deformation, and energy absorption characteristics,³ dielectric and relaxation behavior⁴ of closed-cell microcellular EPDM (Keltan 7341 A) filled with Vulcan XC 72 have been reported earlier.

This study reports the dynamic and dielectric relaxation of a novel conductive carbon black (Ensaco 350G) reinforced microcellular EPDM rubber composite. The effects of variations in filler loading and blowing agent (density), temperature, and frequency on dynamic mechanical properties like loss tangent, storage, and loss modulus has been reported. The variation in dielectric characteristics like dielectric loss tangent, real and imaginary part of complex impedance, and conductivity has also been investigated. Additionally, the characteristics of the filler have been studied by high-resolution XPS and vacuum FTIR.

*Correspondence to: S. P. Mahapatra or H. Kwak, Phase Change Laboratory, Department of Mechanical Engineering, Chung Ang University, Seoul 156-756, Korea.

E-mails: om_spm@yahoo.com; kwakhy@cau.ac.kr

Contract/grant sponsor: Korean Science and Engineering Foundation; contract/grant number: R01-2006-000-10358.

SCI[®]

2008-14

e-Polymers 2008, no. 061, p. 1~8

<http://www.e-polymers.org>

ISSN 1618-7229

발행처: EPF

Evaluation of mechanical, morphological and thermal properties of waste rubber tire powder/LLDPE blends

Zhen Xiu Zhang,¹ Shu Ling Zhang,^{1,2} Jin Kuk Kim^{1*}

¹ Department of Polymer Science & Engineering, Gyeongsang National University Jinju, Gyeongnam-do, 660-701, Korea; e-mail: Email: rubber@gsnu.ac.kr

² Alan G. MacDiarmid Lab, College of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130012, People's Republic of China.

(Received: 3 May, 2007; published: 23 April, 2008) — 2008.04.23

Abstract: Polymer blends of WRT (waste rubber tire) powder/LLDPE (linear low density polyethylene) have been attempted to prepare thermoplastic elastomers (TPEs). The effects of maleic anhydride-grafted styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS-g-MA) and dicumyl peroxide (DCP) on mechanical, morphological and thermal properties of the blends were evaluated using universal testing machine (UTM), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analyses (TGA). It was found that combination of SEBS-g-MA and DCP could better enhance the mechanical properties of WRT powder/LLDPE blends compared to SEBS-g-MA or DCP alone. Better compatibility between WRT powder and LLDPE was responsible for the enhancement of mechanical properties, as supported by SEM. The incorporation of SEBS-g-MA and DCP with WRT powder/LLDPE blends reduced the crystallizable perfectness of the blends, but slightly increased the thermal stability of the blends, as shown from DSC and TGA results.

Introduction

In order to solve the acute problem of disposal of waste rubber tires over the years, a lot of research has been done on utilization of waste rubber tire powder by incorporating WRT powder into thermoplastics to obtain thermoplastic elastomers (TPEs). Of course the mechanical properties of the rubber-filled plastics depend on both the nature of the thermoplastic matrix and the WRT powder as well. A number of reports focus on methods to promote the adhesion between these immiscible blend components. Besides surface treatments of the WRT powder via UV initiated monomer crafting [1], electron beam radiation [2], or thermomechanical treatment [3], the use of compatibilizer such as methacrylates [4], silanes [5] or maleic anhydride grafted PP [6] is reported. Other author reported the preparation of dynamically crosslinked TPEs [7-9]. Former studies on WRT powder/LLDPE have reported the effect of particle size and content of WRT powder as well as the content of compatibilizer or crosslinking agent on the mechanical properties [10-12], but no attention has been given to the effect of combination of SEBS-g-MA and DCP on the properties of the blends. The objective of this work is to discuss the influence of mechanical, morphological and thermal properties of WRT powder/LLDPE blends in the presence of SEBS-g-MA and DCP as compatibilizer and crosslinking agent respectively.



SCI

2008-11

Available online at www.sciencedirect.com



ScienceDirect

Materials Letters 62 (2008) 1532–1534 (page)

materials letters

www.elsevier.com/locate/matlet

Influence of regenerated PU on mechanical properties and thermal stability of PP

Shu Ling Zhang^{a,b}, Zhen Xiu Zhang^a, Jin Kuk Kim^{a,*}

^a School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongang National University, Gyeongnam, Jinju, 660-701, South Korea

^b Alan G. MacDiarmid Lab, College of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130012, People's Republic of China

Received 9 July 2007; accepted 13 September 2007
Available online 20 September 2007

- 2008.07 (publish)

Abstract

The possibility of polypropylene (PP) modification by regenerated polyurethane (PU), obtained after partial thermochemical decomposition of waste PU, has been studied. The partial thermochemical decomposition of waste PU was carried out using diethanolamine (DEA) in a one-screw extruder. The degradation product was a thermoplastic mixture, applicable for reuse without any purification and fractionation. The influence of regenerated PU on mechanical properties and thermal stability of PP was studied using universal testing machine (UTM), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analyses (TGA). The results showed that regenerated PU could be reused as an effectively polymeric plasticizer for PP and the addition of regenerated PU did not decrease the thermal stability of PP.
© 2007 Published by Elsevier B.V.

Keywords: Polypropylene; Regenerated polyurethane; Thermochemical decomposition; Mechanical properties; Thermal properties

1. Introduction

The increasing use of thermoplastic and thermosetting material for industrial and consumer applications in the past few decades has created disposal problems. Different research groups have studied the recycling of plastics and this area has gained more attention and development [1–5]. The recycling of polyurethane has been described in detail by Frisch [6]. It has been shown that a number of different processes such as pyrolysis, hydrolysis, glycolysis, recovery with alkanolamines, petrochemical processing, compression molding, thermoforming, etc., have been used for PU recycling. All recycling methods are accompanied by degradation of the material, with the degree of degradation depending on the method chosen.

Polymer blend offers a way to produce new materials by using already existing polymers, which reduces development costs, especially for regenerated polymers. Takahido et al. [7]

investigated the possibility of plasticizing PVC by regenerated PU and showed that the composition obtained was useful for application as a soundproof material, for pipe lining, shoe industry, housing, etc.

PP (H380Y) has a tensile strength of 23.2 MPa but a very poor elongation at break of only 41.5%. Although, we try to directly modify PP by waste PU powder from the ecological and economical point of view, the blend is very brittle and has no significant applications. Therefore we try to modify PP by regenerated PU, obtained by chemical recovery of waste PU powder with DEA. The objective of this work is to study the recovery of waste PU powder using diethanolamine (DEA) and extrusive technology and discuss the influence of regenerated PU on the mechanical properties and the thermal stability of PP.

2. Experimental

2.1. Materials

Waste polyurethane (PU) powder with average particle size of 30 µm was supplied by JS Technology in South Korean and it was hard polyurethane foam of based polyether. Diethanolamine

* Corresponding author. Tel.: +82 55 751 5299; fax: +82 55 753 6311.
E-mail address: rubber@gsnu.ac.kr (J.K. Kim).

SCIE 2008-1

2008.1

Prediction and Optimization of Mechanical Properties of Polypropylene/Waste Tire Powder Blends using a Hybrid Artificial Neural Network-Genetic Algorithm (GA-ANN)

MARIDASS BALASUBRAMANIAN,¹ MARISSA A. PAGLICAWAN,^{1,2}
ZHEN-XIU ZHANG,¹ SUNG HYO LEE,³ ZHEN-XIANG XIN⁴
AND JIN KUK KIM^{1,*}

¹*School of Polymer Science and Engineering, Gyeongsang National University, Jinju, Gyeongnam, Korea 660-700, Korea*

²*Industrial Technology Development Institute, Department of Science and Technology, Bicutan, Taguig City, 1631 Philippines*

³*Resource Recirculation Division, National Institute of Environmental Research, Kyungseo-dong, Seo-gu, Incheon 404-708, Korea*

⁴*Key Laboratory of Rubber and Plastics, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, People's Republic of China, 26604*

ABSTRACT: Blends of Polypropylene (PP) and waste ground rubber tire powder are studied with respect to the effect of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) and polypropylene grafted maleic anhydride (PP-g-MA) compatibilizer content by using the Design of Experiments methodology, whereby the effect of the four polymers content on the final mechanical properties are predicted. Uniform design method is especially adopted for its advantages. Optimization is done using hybrid Artificial Neural Network-Genetic Algorithm technique. A rubber formulary with respect to the four ingredients are optimized having maximum tensile strength and then compared with a blend predicted to have maximum elongation at break. It is concluded that the blends show fairly good properties provided that it has a relatively higher concentration of PP-g-MA and EPDM content. SEM investigations also corroborates with the observed mechanical properties. A quantitative relationship is then shown between the material concentration and the mechanical properties

*Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: rubber@gnu.ac.kr
Figures 4, 7 and 9 appear in color online <http://jtc.sagepub.com>

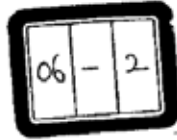
Journal of THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS, Vol. 21—January 2008

0892-7057/08/01 0051-19 \$10.00/0 DOI: 10.1177/0892705707084543
© SAGE Publications 2008
Los Angeles, London, New Delhi and Singapore

51

P. 51~69

Downloaded from <http://jtc.sagepub.com> at Gyeongsang National University on January 1, 2008
© 2008 SAGE Publications. All rights reserved. Not for commercial use or unauthorized distribution.



Influence of Surface Functionalized Waste Tire Powder on the Thermal and Rheological Properties of Polypropylene/Waste Tire Powder Composite

A.M. Shanmugharaj, Sung Hyo Lee*, Jin Kuk Kim*, and Sung Hun Ryu[†]

College of Environment and Applied Chemistry,

Kyung Hee University, Yongin Kyunggi-Do 449 701, South Korea

*Department of Polymer Science and Engineering

Gyeongsang National University, Jinju, South Korea

(Received February 2, 2006, Revised & Accepted March 8, 2006)

표면기능화된 페타이어 분말이 PP/페타이어분말 복합체의 열 및 유변학적 성질에 미치는 영향

A.M. Shanmugharaj · 이 성 호* · 김 진 국* · 류 승 훈[†]

경희대학교 환경응용화학대학, *경상대학교 고분자공학과

(2006년 2월 2일 접수, 2006년 3월 8일 수정 및 채택)

ABSTRACT : The waste tire powder is modified with allylamine in the presence of ultraviolet radiation and the influence of surface modification on the thermal and rheological properties of polypropylene/waste tire powder composites was investigated. X-ray diffraction studies of PP/waste tire powder composite without compatibilizer, such as maleic anhydride-g-polypropylene (MA-PP), shows the increase in peak intensity of β crystalline peaks, whereas it completely disappears in the presence of the MA-PP. Differential scanning calorimetry results further supported the above fact. The melt viscosities and storage modulus of the composites with modified waste tire powder show higher value than that of composites with unmodified powder and it is attributed to the interaction between amine group on modified powder surface and maleic anhydride of MA-PP.

요 약 : Allylamine을 이용하여 UV하에서 페타이어 분말을 개질하였으며, 이를 이용한 PP/페타이어분말 복합체의 열적, 유변학적 성질을 분석하였다. X-ray 분석결과 무수말레 산이 그래프트된 폴리프로필렌과 같은 상용화제가 없는 경우 β 결정의 피크 강도가 증가한 반면 상용화제가 있는 경우 완전히 없어짐을 알 수 있었으며, DSC 결과에서도 이를 확인할 수 있었다. 개질된 페타이어 분말을 함유한 복합체의 용융점도의 탄성모듈러스는 개질되지 않은 분말을 함유한 복합체 보다 높은 값을 나타내었으며, 이는 개질된 분말 표면의 이민기와 말레이산이 그래프트된 PP의 상호작용에 기인하는 것으로 판단된다.

Keywords: waste tire powder, polypropylene, surface functionalization rheological property, thermal property

[†]대표저자(e-mail : shryu@khu.ac.kr)

1-06-5

A Comparative Study of Effect of Compatibilization Agent on Untreated and Ultrasonically Treated Waste Ground Rubber Tire and Polyolefin Blends

Jin Kuk Kim, Sung Hyo Lee, Maridass Balasubramanian
Research Institute of Industrial Technology, Gyeongsang National University

Abstract: The development of thermoplastic elastomer blends from waste tire powder and two polyolefins, viz. maleic anhydride grafted polypropylene and LDPE, was studied. The polymer blends were processed using a twin-screw extruder equipped with a well-designed screw configuration. The blends studied contained a dispersed phase of waste rubber powder obtained from waste tire in a thermoplastic matrix. The effect of ultrasonic treatment on the rubber powder was compared. Contrary to our expectation, ultrasonically treated samples gave poor mechanical properties compared to untreated samples. Significant improvement in the mechanical properties was obtained with the addition of maleic anhydride-grafted styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS-g-MA) as a compatibilizer in treated and untreated waste tire powder / polyolefin blends.

Keywords: Waste tire powder; twin screw extruder; rubber recycling; compatibilizer.

Introduction

A large amount of valuable rubber is used throughout the world and after its product life is mainly reused as thermal energy source. A matter of particular concern is the recycling of these waste rubbers, such as waste rubber tires, not only because of the potential environmental hazard they represent but also because of the valuable hydrocarbon resource they can offer⁽¹⁾. Conventional rubber products are thermosets based on a process of fabricating a part that involves an irreversible reaction between the rubber, sulfur and other chemicals to produce crosslinking between the rubber chains. It is not possible to restore thermoset rubber to its virgin form by use of heat or chemicals. Therefore, development of suitable technology for recycling waste rubbers is an important issue facing the rubber industry^(2,3). One interesting method of recycling is by modification using an ultrasonic treatment⁽⁴⁾. In recent years, Isayev and his coworkers have carried out extensive studies on the application of ultrasound to polymer processing^(5,6). This continuous process also allows recycling of various types of rubbers and thermosets⁽⁷⁻⁹⁾. The ultrasonic waves at certain levels in the presence of pressure and heat, can break down the three-dimensional network in crosslinked rubber by the process of cavitation resulting in selective crosslinks breakage leaving the main chain mainly intact. As its most desirable consequence, ultrasonically devulcanized rubber becomes soft, enabling this material to be re-vulcanized or

reprocessed by blending with thermoplastics and shaped, in very much the same way as the virgin rubber.

Blending recycled rubber with other materials has also been an attractive alternative in waste rubber recycling⁽¹⁰⁻¹³⁾. Its chief drawback has been the difficulty in obtaining adequate properties from the resultant blends⁽¹⁴⁾. Efforts to develop recycled rubber/plastic blends have followed earlier blending research on pure polymers that produced both thermoplastic elastomers and rubber-toughened plastics. Results of these numerous studies on virgin materials have provided criteria for a successful blend, the major criteria being that the two components must be thermodynamically incompatible enough to phase separate, but not so dissimilar that intimate intermixing cannot be accomplished. This criterion implies that the domain size of the dispersed phase must be small so that interfacial surface area is maximized, and the domain size leads to limits on the mismatch between the solubility parameters of the two components. Also, compatibilizers that act as interphase bridges between hard and soft phase are often helpful⁽¹⁵⁾. Of the various blends that have been reduced to practice, those based on waste tire powder/PP (polypropylene) and PE (polyethylene) combination has been by far the most successful⁽¹⁶⁾.

In this investigation, the effect of SEBS-g-MA compatibilizer on LDPE/ Waste tire powder and PP-g-MA/Waste tire powder blends was studied. Later, it is compared with ultrasonically treated waste tire powders.

Autores para correspondência: Jin Kuk Kim, Department of Polymer Science & Engineering, Research Institute of Industrial Technology, Gyeongsang National University, Jinju, Gyeongnam 660-701, Korea. E-mail: rubber@gsnu.ac.kr

Study on Nanocomposite Thermoplastic Elastomer Gels

Marissa A. Paglicawan, Maridass Balasubramanian, Jin Kuk Kim*

Summary: The effect of several network-forming nanoscale materials such as two different types of graphite and multiwalled carbon nanotube on the property development of thermoplastic elastomer (TPE) gels prepared from microphase-ordered poly(styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene) (SEBS) triblock copolymer dissolved in paraffin oil was studied. Dynamic rheological measurements of the resultant nanocomposite TPE (NCTPE) gels showed that at temperature between 30 °C to 40 °C below the gel point, the NCTPE gels have dynamic storage modulus greater than loss modulus (G' and G''), thereby indicating that at ambient temperature a physical network is still present despite the addition of nanoparticles. In general, the nanoparticles lower the gelation temperature. The X-ray diffraction of NCTPE gels showed that EG2 system exhibited intercalation, those with CNTs exhibited exfoliation and EG1 did not change at all.

Keywords: nanoparticles; physical gel; thermoplastic elastomer; viscoelastic properties

Introduction

In recent years, physically associating thermoplastic elastomer (TPE) gels have attracted scientific and technical interest. TPE gels are molecular networks composed of a microphase copolymer swollen to a large extent by a low volatile midblock-selective solvent. One of the most highly investigated thermoplastic elastomer is the commercially available poly [styrene-*b*-ethylene-co-butylene-*b*-styrene] (SEBS) triblock copolymer, which is widely used for the modification and compatibilization of blends. The ability of the SEBS TPE gels to establish bridges between micelles can form three-dimensional network in a matrix of solvent and dissolved midblocks. If the micelle forming block is glassy such as polystyrene (PS),

then the styrene micelle serve as physical crosslinks sites and copolymer the resultant copolymer/solvents solution behaves as physical gels. Since the formation of the micelles is a thermoreversible process, these gels have a unique network behavior providing high elasticity. The temperature where it shows rubber like behavior can be easily adjusted by changing the polymer concentration. Numerous significant researches have been done in understanding the structural morphologies,^[1–3] viscoelastic and thermal properties^[4–10] of these systems in mineral oils and *n*-octane. Although thermoplastic elastomer gels are well-known, there has been a limited study on the properties of nanocomposite TPE (NCTPE) gels. It is the aim of this work to ascertain the effect of nano materials on the properties of thermoreversible physical gels. The linear viscoelastic properties of nanocomposite TPE gels were taken for study and investigated as a function of temperature and frequency. Gelation temperature, mechanical properties and morphological properties of NCTPE gels were also investigated.

Department of Polymer Science and Engineering,
Gyeongsang National University, 900 Gwaja-dong
Gyeongnam, Jinju, 660-701 South Korea
Fax: (+82) (0)55-753-6311
E-mail: rubber@gnu.ac.kr

2007-3

Viscoelastic and Gelation Studies of SEBS Thermoplastic Elastomer in Different Hydrocarbon Oils

Jin Kuk Kim*, Marissa A. Paglicawan, and Maridass Balasubramanian

Department of Polymer Science and Engineering, Research Institute of Industrial Technology,
Gyeongsang National University, Jinju, Gyeongnam 660-771, Korea

Received February 12, 2006; Revised May 1, 2006

Abstract: Poly[styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene] (SEBS) triblock copolymer was studied by dissolving the ethylene butylene midblock in selective hydrocarbon oils. These oils differ in their aromatic, paraffinic and naphthenic content. Dynamic rheological studies showed that the storage modulus (G') exceeded the loss modulus (G'') for all the gels over the entire range of frequency, thereby confirming them as physical gels. However, the behavior of G' and G'' as a function of frequency depended primarily on the oil type. The gelation melting temperature decreased drastically with increased oil aromaticity. Small angle X-ray scattering studies revealed that the maximum interdomain interference shifted to a higher angle depending on the composition and type of hydrocarbon oil.

Keywords: physical gel, viscoelastic properties, triblock copolymer, SEBS.

Introduction

Poly[styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene] (SEBS) is a thermoplastic elastomer which polystyrene in the range between 20 to 35%. This thermoplastic elastomer is obtained by the hydrogenation of triblock copolymers of styrene and butadiene (SBS). It has glass transition temperature (T_g) of its rubber block below -50°C , thereby retaining the rubbery properties even at low temperatures. The triblock copolymer of styrene and ethylene-butylene (SEBS) and styrene and isoprene (SIS) are widely used for the modification and compatibilization of blends.¹ The major applications are in adhesives, sealants, coatings, footwear industry, automotive parts and others. In recent years, physically associating thermoplastic elastomer (TPE) gels have attracted scientific and technical interest. These gels are formed when a triblock copolymer of styrene is dissolved in selective solvents for the midblock, wherein the solvent is not able to dissolve the endblocks. TPE gels are hydrophobic and can be processed as thermoplastic materials at high temperature.^{2,3} The ability of the TPE gels to establish bridges between micelles which in turn can form three-dimensional network in a matrix of solvent and dissolved midblocks has been a subject of great investigation. If the micelle forming block is a glassy polymer such as polystyrene, then the PS micelles serve as physical crosslink sites and the resultant copolymer/solvents solution behaves as physical gels. Since the

formation of the micelles is a thermoreversible process, these TPE gels have a unique network behavior providing high elasticity. The temperature where it shows rubber like behavior can be easily adjusted by changing the polymer concentration. Numerous significant researches have been done in understanding the structural morphologies,⁴⁻¹¹ viscoelastic and thermal properties¹²⁻¹⁸ of these systems in different solvents like extender oil, *n*-octane, etc. The results showed that gels exhibited a pronounced superstructure and rheological properties, which is a function of the block copolymer concentration, molar mass, end/block ratio, deformation and temperature.

The purpose of this particular study is to ascertain the effect of different types of hydrocarbon oils whose content differs in the concentration of aromatic, paraffinic and naphthenic hydrocarbon on the properties of thermoreversible physical gels. The linear viscoelastic properties of SEBS triblock copolymer gels was taken for study and investigated as a function of temperature and frequency. Gelation melting temperature and swelling behavior of TPE gels were also studied. Small angle x-ray scattering (SAXS) was employed to confirm the arrangement of microdomains of TPE gels.

Experimental

Materials. The poly[styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene] (SEBS) triblock copolymers, Kraton G1652 employed in this study was produced by the Shell Co. Ltd (USA), with styrene/rubber ratio of 29/71, as reported by the manufac-

*Corresponding Author. E-mail: rubber@gsnu.ac.kr



특 허 증

특 허 제 0339265 호

출원 번호 제 1999-0038141 호
출원 일 1999년 09월 08일
등록 일 2002년 05월 21일

발명의명칭 극미세 분말 분쇄기

특허 권자 등록 사항란에 기재

발명자 김진국(530327-1002225)

경상남도 진주시 신안동 454-2 평거2차현대아파트 201-1504

위의 발명은 특허법에 의하여 특허등록원부에
등록되었음을 증명합니다.

2002년 05월 21일

특 허 청





특 허 증

특 허 제 0430933 호

출원 번호 제 2001-0019004 호
출원일 2001년 04월 10일
등록일 2004년 04월 29일

발명의 명칭 고무롤 이용한 절도 침목

특 허 권 자 등록 사항관에 기재

발 명 자 김진국(530327-1002225)

경상남도 진주시 신안동 454-2 평거2차원대아파트 201-1504

위의 발명은 특허법에 의하여 특허등록원부에 등록
되었음을 증명합니다.

2004년 04월 29일

특 허 증





특 허 증

특 허 제 0434574 호

출원 번호 제 2001-0071224 호
출원 일 2001년 11월 16일
등록 일 2004년 05월 25일

발명의 명칭 페플라스틱 재이용 이중 보도 블록

특 허 권 자 김진국(530327-1002225)

경상남도 진주시 신안동 454-2 평거2차현대아파트 201-1504

발 명 자 김진국(530327-1002225)

경상남도 진주시 신안동 454-2 평거2차현대아파트 201-1504

위의 발명은 특허법에 의하여 특허등록원부에 등록
되었음을 증명합니다.

2004년 05월 25일

특 허 청



등 록 제

발명의 명칭 : 감마선을 이용한 폐고무 재활용 방법 및 재활용
제품

등록번호 : 특허 제 0468324 호

등록일자 : 2005년 01월 18일

특허권자 : 경상대학교산학협력단



임재룡국제특허법률사무소

서울 강남구 역삼동 648-1 BYC빌딩 4층

Phone_02-554-9068 Fax_02-554-0506 E-mail_jrim@patservice.co.kr

www.patservice.co.kr (특허법률사무소) www.etnews.co.kr(Biz센터/특이지원센터)



특 허 증

CERTIFICATE OF PATENT

특 허 제 0513742 호
(PATENT NUMBER)

출원번호 (APPLICATION NUMBER) 제 2002-0076786 호

출원일 (FILING DATE:YY/MM/DD) 2002년 12월 05일

등록일 (REGISTRATION DATE:YY/MM/DD) 2005년 09월 01일

발명의명칭 (TITLE OF THE INVENTION)

마이크로파를 이용한 페고무 표면 개질방법

특허권자 (PATENTEE)

등록사항란에 기재

발명자 (INVENTOR)

등록사항란에 기재

위의 발명은 「특허법」에 의하여 특허등록원부에 등록
되었음을 증명합니다.

(THIS IS TO CERTIFY THAT THE PATENT IS REGISTERED ON THE REGISTER OF THE KOREAN
INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE.)

2005년 09월 01일



특 허 청

COMMISSIONER, THE KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE





특 허 증

CERTIFICATE OF PATENT

특 허 제 0526815 호
(PATENT NUMBER)

출원번호
(APPLICATION NUMBER)

제 2003-0021051 호

출원일
(FILING DATE:YY/MM/DD)

2003년 04월 03일

등록일
(REGISTRATION DATE:YY/MM/DD)

2005년 10월 31일

발명의명칭 (TITLE OF THE INVENTION)

재생 열가소성 탄성체 시트를 이용한 방진 방음판 및 이의제조 방법

특허권자 (PATENTEE)

경상대학교산학협력단(191171-0*****)

경상남도 진주시 가좌동 900

발명자 (INVENTOR)

등록사항란에 기재

위의 발명은 「특허법」에 의하여 특허등록원부에 등록 되었음을 증명합니다.

(THIS IS TO CERTIFY THAT THE PATENT IS REGISTERED ON THE REGISTER OF THE KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE.)

2005년 10월 31일



특 허 청

COMMISSIONER, THE KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE





특 허 증

CERTIFICATE OF PATENT

특 허 제 0529238 호
(PATENT NUMBER)

출원번호 (APPLICATION NUMBER) 제 2003-0038131 호

출원일 (FILING DATE:YY/MM/DD) 2003년 06월 13일

등록일 (REGISTRATION DATE:YY/MM/DD) 2005년 11월 10일

발명의명칭 (TITLE OF THE INVENTION)

회전식 초음파 처리를 이용한 고분자 분말 표면 개질장치및 방법

특허권자 (PATENTEE)

등록사항란에 기재

발명자 (INVENTOR)

등록사항란에 기재

위의 발명은 「특허법」에 의하여 특허등록원부에 등록되었음을 증명합니다.

(THIS IS TO CERTIFY THAT THE PATENT IS REGISTERED ON THE REGISTER OF THE KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE.)

2005년 11월 10일



특 허 청

COMMISSIONER, THE KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE





특 허 증

CERTIFICATE OF PATENT

특 허 제 0533176 호
(PATENT NUMBER)

출원번호 (APPLICATION NUMBER) 제 2003-0067041 호

출원일 (FILING DATE:YY/MM/DD) 2003년 09월 26일

등록일 (REGISTRATION DATE:YY/MM/DD) 2005년 11월 28일

발명의명칭 (TITLE OF THE INVENTION)
페타이어를 이용한 방음 및 방진 부재와 그 제조방법

특허권자 (PATENTEE)
등록사항란에 기재

발명자 (INVENTOR)
등록사항란에 기재

위의 발명은 「특허법」에 의하여 특허등록원부에 등록
되었음을 증명합니다.

(THIS IS TO CERTIFY THAT THE PATENT IS REGISTERED ON THE REGISTER OF THE KOREAN
INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE.)

2005년 11월 28일



특 허 청

COMMISSIONER, THE KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE





특 허 증

CERTIFICATE OF PATENT

특 허 제 0542111 호	출원번호 (APPLICATION NUMBER)	제 2003-0020325 호
(PATENT NUMBER)	출원일 (FILING DATE:YY/MM/DD)	2003년 04월 01일
	등록일 (REGISTRATION DATE:YY/MM/DD)	2006년 01월 03일

발명의명칭 (TITLE OF THE INVENTION)
초음파 환경 진동자를 이용한 폐고무 표면 개질장치

특허권자 (PATENTEE)
등록사항란에 기재

발명자 (INVENTOR)
등록사항란에 기재

위의 발명은 「특허법」에 의하여 특허등록원부에 등록
되었음을 증명합니다.

(THIS IS TO CERTIFY THAT THE PATENT IS REGISTERED ON THE REGISTER OF THE KOREAN
INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE.)

2006년 01월 03일



특 허 칭

COMMISSIONER, THE KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE





특 허 증

CERTIFICATE OF PATENT

특 허 제 10-0589936 호	출원번호	제 2003-0060346 호
(PATENT NUMBER)	(APPLICATION NUMBER)	
	출원일	2003년 08월 29일
	(FILING DATE:YY/MM/DD)	
	등록일	2006년 06월 08일
	(REGISTRATION DATE:YY/MM/DD)	

발명의명칭 (TITLE OF THE INVENTION)
압출식 폐고무 분쇄장치

특허권자 (PATENTEE)
등록사항란에 기재

발명자 (INVENTOR)
등록사항란에 기재

위의 발명은 「특허법」에 의하여 특허등록원부에 등록
되었음을 증명합니다.

(THIS IS TO CERTIFY THAT THE PATENT IS REGISTERED ON THE REGISTER OF THE KOREAN
INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE.)

2006년 06월 08일



특 허 청

COMMISSIONER, THE KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE





US007083127B2

(12) **United States Patent**
Kim et al.

(10) **Patent No.:** **US 7,083,127 B2**
(45) **Date of Patent:** **Aug. 1, 2006**

(54) **APPARATUS AND METHOD FOR MODIFYING SURFACE OF POLYMER POWDER BY ROTATIONAL ULTRASONIC TREATMENT**

(76) Inventors: **Jin Kuk Kim**, Pyunggeo 2-Cha Hyundai Apt. 210-1504, Sinan-dong 454-2, Jinju-si, 660-908, Gyeongsangnam-do (KR); **Chang-Eung Lee**, Uruk Apt. 703-1306, 17-9, Sanbon-dong 1146-11, Gunpo-si, 435-040, Gyeonggi-do (KR)

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

3,725,314 A * 4/1973 Pelofsky 521/44.5
4,474,314 A * 10/1984 Roggenburg, Jr. 222/494
5,538,191 A * 7/1996 Holl 241/1

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

DE 301979 * 10/1994
KR 1995-7002219 6/1995
KR 2001-0088574 9/2001
WO 94/00497 1/1994

* cited by examiner

Primary Examiner—Mark Rosenbaum

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Whitham, Curtis, Christofferson & Cook P.C.

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 56 days.

(21) Appl. No.: **10/677,244**

(22) Filed: **Oct. 3, 2003**

(65) **Prior Publication Data**

US 2004/0251328 A1 Dec. 16, 2004

(30) **Foreign Application Priority Data**

Jun. 13, 2003 (KR) 10-2003-0038131

(51) **Int. Cl.**
B02C 19/18 (2006.01)

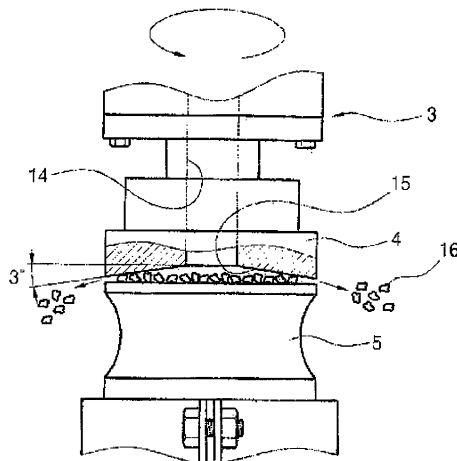
(52) **U.S. Cl.** 241/1; 241/301; 241/DIG. 31

(58) **Field of Classification Search** 241/1, 241/301, DIG. 31, 261.2, 261.3, 30
See application file for complete search history.

(57) **ABSTRACT**

An apparatus and a method for modifying the surface of a polymer powder utilizes a rotational ultrasonic treatment that pulverizes polymer materials, such as rubber, waste rubber, and plastics, and modifies the surface, so that the polymer materials can be recycled more efficiently. A hopper feeds the pulverized polymer powder. A rotor which is linked to the bottom of the hopper as an integrated body, is linked to a driving mechanism through a power transfer device, and rotates drive. A rotating disk is linked to the bottom of the rotor as an integrated body, and is provided with a downsloped plane. A shaft extends through the hopper, the rotor, and the rotating disk, and discharges the polymer powder fed from the hopper out of the bottom of the rotating disk. An ultrasonic vibrator is positioned at the bottom of the rotating disk, and modifies the polymer powder fed by the shaft using ultrasonic waves.

6 Claims, 6 Drawing Sheets





특 허 증

CERTIFICATE OF PATENT

특 허 제 10-0711838 호 (PATENT NUMBER)	출원번호 (APPLICATION NUMBER)	제 2005-0108564 호
	출원일 (FILING DATE:YY/MM/DD)	2005년 11월 14일
	등록일 (REGISTRATION DATE:YY/MM/DD)	2007년 04월 19일

발명의명칭 (TITLE OF THE INVENTION)
폐고무를 이용한 열가소성 탄성체 및 이로부터 성형된고무제품

특허권자 (PATENTEE)
등록사항란에 기재

발명자 (INVENTOR)
김진국(530327-1*****)
경상남도 진주시 신안동 454-2 평거2차현대아파트 201-1504

위의 발명은 「특허법」에 의하여 특허등록원부에 등록
되었음을 증명합니다.

(THIS IS TO CERTIFY THAT THE PATENT IS REGISTERED ON THE REGISTER OF THE KOREAN
INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE.)

2007년 04월 19일



특 허 청 장
COMMISSIONER, THE KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE



특 허 증

CERTIFICATE OF PATENT

특 허 제 10-0837699 호	출원번호	제 2007-0037450 호
(PATENT NUMBER)	(APPLICATION NUMBER)	
	출원일	2007년 04월 17일
	(FILING DATE:YYMMDD)	
	등록일	2008년 06월 05일
	(REGISTRATION DATE:YYMMDD)	

발명의명칭 (TITLE OF THE INVENTION)
표면 개질된 폐고무를 이용한 열가소성 가황체의 제조방법

특허권자 (PATENTEE)
등록사항관에 기재

발명자 (INVENTOR)
등록사항관에 기재

위의 발명은 「특허법」에 의하여 특허등록원부에 등록
되었음을 증명합니다.
(THIS IS TO CERTIFY THAT THE PATENT IS REGISTERED ON THE REGISTER OF THE KOREAN
INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE.)

2008년 06월 05일



특 허 청
COMMISSIONER, THE KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE



COPY



특허출원서

【출원구분】 특허출원

【출원인】

【성명】 경상대학교산학협력단

【출원인코드】 2-2004-010719-4

【출원인】

【성명】 황전남

【출원인코드】 4-2003-001210-7

【대리인】

【성명】 연무식

【대리인코드】 9-2003-000519-8

【포괄위임등록번호】 2005-084620-1

【포괄위임등록번호】 2008-007393-1

【대리인】

【성명】 윤항식

【대리인코드】 9-1999-000604-3

【포괄위임등록번호】 2005-084618-1

【포괄위임등록번호】 2008-007391-6

【발명의 국문명칭】 폴리에틸렌테레프탈레이트 공중합체의 발포체 및 그
제조방법

【발명의 영문명칭】 FOAM PRODUCTS OF PET CO-POLYMER AND METHOD FOR
MANUFACTURING THE SAME

【발명자】

【성명의 국문표기】 김진국

【성명의 영문표기】 KIM, JIN KUK

2-1



출원 번호 통지서

출원 일자 2008.01.28
 특 기 사 항 심사청구(유) 공개신청(무)
 출원 번호 10-2008-0008758 (접수번호 1-1-2008-0071761-48)
 출원인 명칭 경상대학교산학협력단(2-2004-010719-4) 외 1명
 대리인 성명 연무식(9-2003-000519-8)
 발명자 성명 김진국 황천남

특 허 청 장

1. 출원번호통지서 출원 이후 심사진행 상황 등을 확인하실 때에는 출원번호가 필요하오니 출원번호통지서는 출원절차가 종료될 때까지 보관하시기 바랍니다.
2. 2-가. 특허 및 실용신안 출원은 심사청구 후 평균 10개월에 1차 심사처리가 이루어지고, 상표 및 디자인은 출원 후 평균 6개월에 1차 심사처리가 이루어집니다.
 2-나. 특허 및 실용신안은 특허청 홈페이지(<http://www.kipo.go.kr> 이하 "홈페이지"라 함)내 "특허로(온라인전자출원)" 사이트 "나의출원등록조회"에서 1차 심사처리 1개월 전에 1차 심사결과통지 예정시기를 확인할 수 있으며, 동 사이트 코너인 "통지서비스신청"에서 1차 심사결과통지 예정시기 알림 서비스를 신청하시면 1차 심사처리 약 1개월 전에 해당 출원 건의 1차 심사결과통지 예정시기를 SMS 또는 E-mail 서비스로 제공 받을 수 있습니다.(단 홈페이지 회원에 한하여 통지서비스 신청 가능)
 2-다. 상표 및 디자인은 특허청 홈페이지(공지사항)에 류별 1차 심사결과통지 예정시기를 매월 게시하고 있으며, 특허정보검색서비스 시스템(<http://www.kipris.or.kr>)을 통해 개별 출원건에 대한 1차 심사결과통지 예정시기를 알려드립니다. 또한, 출원시 1차 심사결과통지 예정시기 알림 서비스를 신청하시면, SMS 또는 E-mail 서비스로 제공해 드립니다.
 ※ 상기 1차 심사결과통지 예정시기는 사정에 의해 다소 늦거나 빨라 질 수 있습니다.
- 2-라. 1차 심사결과통지시(심사관이 특허결정의 등본을 송달하기 전 또는 심사관이 최초로 거절이유를 통지한 후 출원인이 그 거절이유를 받기 전 중 빠른 때)까지 귀하께서는 특허출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 명세서 또는 도면을 보정할 수 있습니다.
3. 심사청구 특허출원은 출원일로부터 5년 이내에 특허법시행규칙 별지 제24호서식에 의거 심사청구를 하지 않으면 그 출원은 출원취하된 것으로 간주하여 처리됨을 알려드립니다.
4. 우선심사 특허출원 또는 디자인등록출원에 대해 조기에 심사받기를 원하시면 우선심사제도를 이용하실 수 있습니다.
5. 주소 등 변경신고 출원인의 주소 등을 변경하고자 하는 경우에는 특허법 시행규칙 별지 제4호의 2서식에 의한 출원인 정보변경(경정) 신고서를 제출하여야 합니다.
6. 산업재산권 표시, 광고요령 특허 등 산업재산권을 출원 중에 있는 경우에는 해당 산업재산이 출원상태임을 다음과 같이 표시하여야 하며, 이를 위반할 경우 특허법 제224조 및 제227조에 의거 처벌 받게 됩니다.
 예) 특허출원 10-2001-0000001, 실용신안등록출원 20-2001-0000001, 디자인등록출원 30-2001-0000001, 상표등록출원 40-2001-0000001
7. 미성년자 미성년자인 출원인이 만20세에 도달하는 경우 출원인의 부모 등 법정대리인의 대리권은 소멸하게 되므로, 출원인은 직접 또는 대리인을 새로이 선임하여 특허에 관한 절차를 밟을 수 있습니다.
8. 문의처 기타 문의사항이 있으시면 특허고객 콜센터(1544-8080)에 문의하시거나 특허청 홈페이지(www.kipo.go.kr)를 참고하시기 바랍니다.
9. 특허청 주소 302-701 대전광역시 서구 둔산동 920 정부대전청사 4동
 특허청 서울사무소 주소 135-911 서울특별시 강남구 역삼동 647-9 한국지식센터
 FAX) 대전 : 042-472-7140, 서울 : 02-566-8454

【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【참조번호】 0001
【출원구분】 특허출원
【출원인】
【성명】 허영숙
【출원인코드】 4-2007-001583-0
【대리인】
【성명】 윤의섭
【대리인코드】 9-1998-000376-8
【포괄위임등록번호】 2007-044494-1
【대리인】
【성명】 김수진
【대리인코드】 9-1998-000089-0
【포괄위임등록번호】 2007-044493-3
【발명의 국문명칭】 인조잔디블록
【발명의 영문명칭】 An artificial turf block
【발명자】
【성명】 정정원
【성명의 영문표기】 JUNG JUNG WON
【주민등록번호】 660520-1XXXXXX
【우편번호】 450-805
【주소】 경기 평택시 비전*동 ****-** 은혜빌라 가 ***호
【국적】 KR

제 7642 호

환경표지인증서

1. 상 호 : 신도산업(주)
2. 사업자등록번호 : 133-81-24733
3. 소 재 지 : 경기 파주시 교하읍 동패리 922-3
4. 공 장 소 재 지 : 경기 파주시 교하읍 동패리 922-3
5. 대 표 자 성 명 : 장용순
6. 대 상 제 품 : EL721. 합성수지 제품
7. 제 품 명 / 용 도 : 신도 보도블록 / 재생 합성수지 보도블록
8. 인 증 기 간 : 2010. 04. 30. 부터 2012. 04. 29. 까지
9. 인 증 사 유 : "유요 자원 활용"

환경기술개발및지원에관한법률 제17조제3항, 동법시행령 제23조제2항 및 동법시행규칙 제34조제2항의 규정에 의하여 환경표지 대상제품의 인증기준에 적합하므로 환경표지의 사용을 인증합니다.

2010 년 04 월 30 일

한국환경산업기술원장



* 한국환경산업기술원은 「환경기술개발및지원에관한법률」 제31조제2항 및 동법시행령 제33조제5항의 규정에 의하여 환경부장관으로부터 환경표지인증에 관한 업무를 위탁받은 기관입니다.

제 7643 호

환경표지인증서

1. 상 호 : 신도산업(주)
2. 사업자등록번호 : 133-81-24733
3. 소 재 지 : 경기 파주시 교하읍 동패리 922-3
4. 공 장 소 재 지 : 경기 파주시 교하읍 동패리 922-3
5. 대 표 자 성 명 : 장용순
6. 대 상 제 품 : EL722 고무 제품
7. 재 품 명 / 용 도 : 신도 라바콘 / 재활용고무 라바콘
8. 인 증 기 간 : 2010. 04. 30. 부터 2012. 04. 29. 까지
9. 인 증 사 유 : "유요 자원 재활용, 유해물질 저감"

환경기술개발및지원에관한법률 제17조제3항, 동법시행령 제23조제2항 및 동법시행규칙 제34조제2항의 규정에 의하여 환경표지 대상제품의 인증기준에 적합하므로 환경표지의 사용을 인증합니다.

2010 년 04 월 30 일

한국환경산업기술원장



※ 한국환경산업기술원은 「환경기술개발및지원에관한법률」 제31조제2항 및 동법시행령 제33조제5항의 규정에 의하여 환경부장관으로부터 환경표지인증에 관한 업무를 위탁받은 기관입니다.