

# 재 생 고 무 의 사 용 법

허 동 섭※

## 1. 序 言

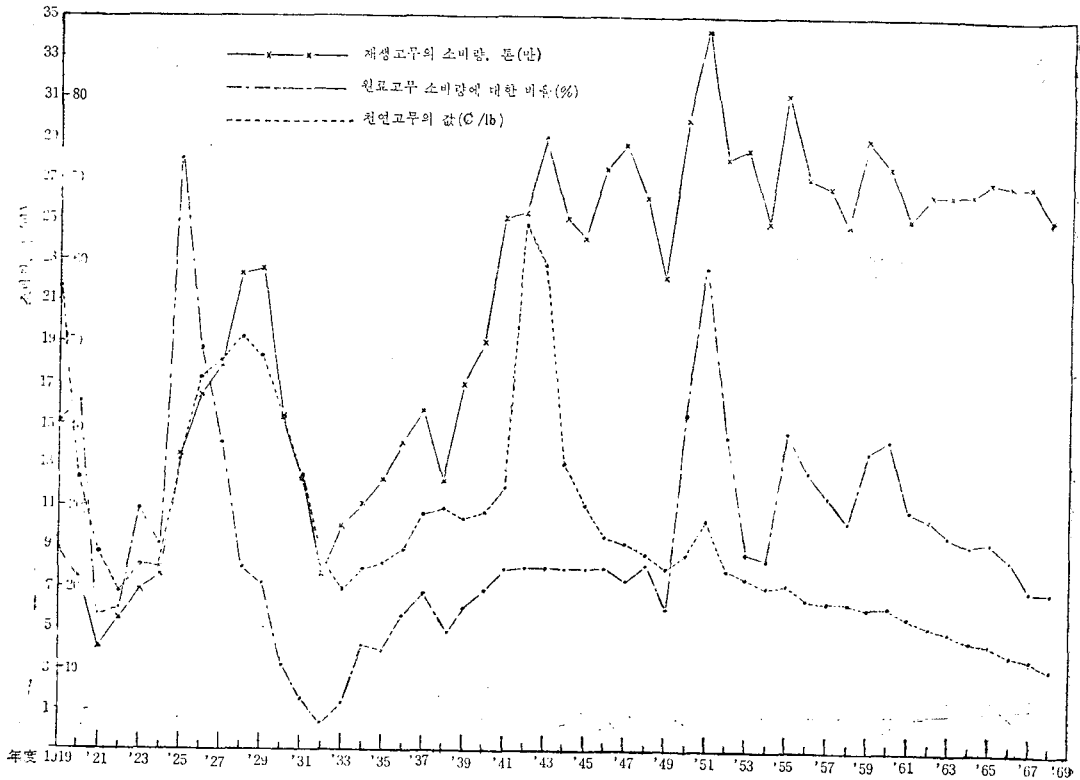
우리들이 재생고무라는 용어를 많이 사용할 뿐 아니라 실제 배합에 사용도 하며 생산도 한다(약 40ton/day).

**재생고무(Reclaimed Rubber)**란 加黃고무를 物理的 또는 化學的으로 처리하여 解重合(脫黃)하여 粘着性和 可塑性을 부여시켜 原料고무나 未加黃고무生地와 같은 目的에 利用될 수 있는 것을 말하는데 이와같은 상태로 行하는 것을 加黃고무를 再生한다고 말한다.

**脫黃(Devulcanization)**이란 工業的으로는 加黃고무에서 彈性을 除去하고 粘着性和 可塑性을 부여시키는 것이며 또 加黃고무에서 結合된 黃을 除去하여 未加黃

상태로 行한다는 眞正한 의미도 있다 그러나 加黃은 不可逆反應으로서 結合黃의 一部除去는 可能하나 工業的으로 完全除去는 불가능한 것이다.<sup>1)</sup>

이러한 재생고무는 1839년에 Charles Goodyear(美國)와 Thomas Hancock(英國)의 加黃法의 發明以後 1846년에 冷加黃法의 發明자인 Alexander Parkes가 最初로 再生방법을 發明하였다. 이는 廢고무를 漂백분용액으로 煮沸하면 壓力에 따라 용이하게 한 덩어리로 되는데 이것을 熱 alkali 용액으로 세척하여 고무를 회수한 방법이다. 그후 1858년에 H.L. Hall에 의한 pan 법(Heater 법, U.S.P. 22, 217), 1890년에 A.H. Marks의 Alkali 법(U.S.P. 635, 141), 1913년에 D. A. Cutcler의 中性法(U.S.P. 673, 057), 1934년에 R.R. Gross의 高壓



※ 國立工業研究所 고무研究室長      그림 1. 美國의 재생고무 소비상황(推移)

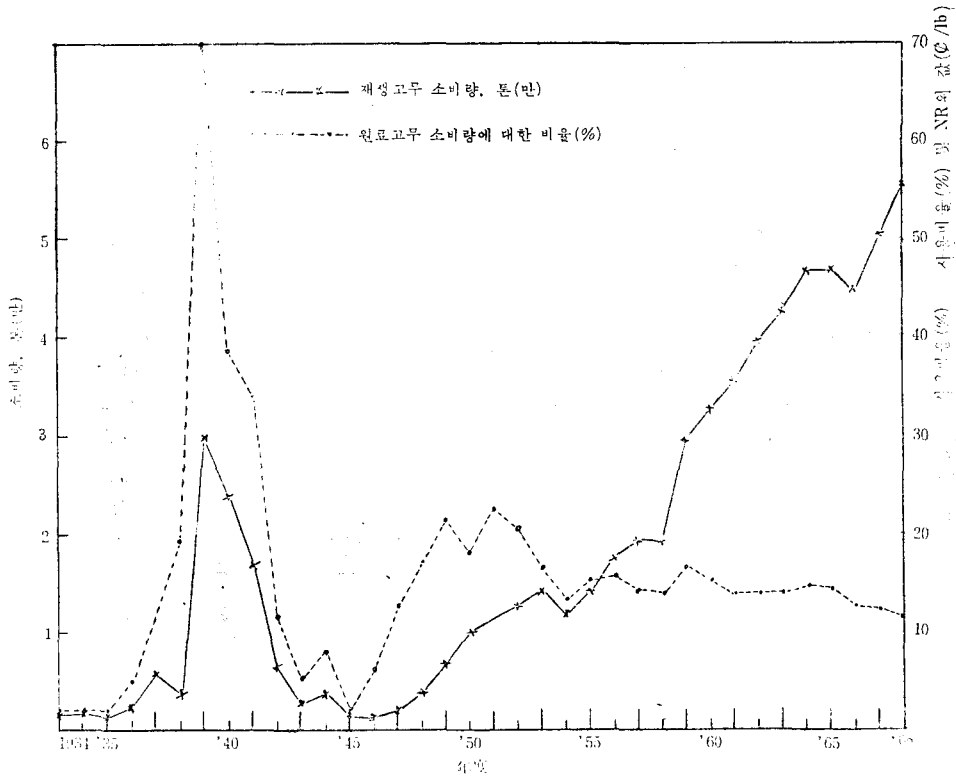


그림 2. 일본의 재생 고무 소비상황(推移)

蒸氣法(U. S. P. 1,963,943), 1937년 P. Meyer의 엔겔 제법(G.P. 699,457)등 속속 나오고 있는 실정이다.<sup>2)</sup>

天然고무가 고무樹園의 合理的인 栽培에 依한 量産과 물결처럼 밀어드는 各種 合成고무의 生産에도 불구하고 재생고무는 아직도 존재되고 있다.

재생고무를 이해하는 데는 제조공정도 중요하며 재생 mechanism이나 脫黃工程에서의 문제점도 중요한 것이다. mechanism이나 脫黃공정은 지난 8월 12~14일에 걸쳐 慶州에서 行한 夏期고무技術 seminar 때 요약 강연한 바 있기에 생략하고 본고에서는 원료폐고무의 각종 選別方法 및 脫黃공정에 대하여 요약기술하고 주로 재생고무의 사용기술<sup>10)</sup>에 대한 장단점이나 배합방법등을 간략하기로 한다.

合成고무의 生産量이 가장 많은 美國이나 이웃 日本에 있어서의 재생고무의 소비상황 即 생산량, 사용비율 및 가격을 그림으로 보면 다음 그림 1 및 그림 2와 같다.<sup>3)</sup>

## 2. 폐고무의 選別

再生 고무의 製造工程을 大別하면

a) 準備部門(選別)

b) 粉碎工程

c) 脫黃工程

d) 精碎工程 등으로서 b)와 d)의 機械的 操作과 c)의 熱化學工程으로서 다시 말하면 再生劑의 選擇과 脫黃條件을 決定해야하는 外에는 모두가 機械的 操作으로서 再生고무工業은 一種의 裝置工業이라고 할 수 있다.

그러나 準備部門도 重要한 것으로서 폐고무의 購入, 貯藏 및 選別로 大別할 수 있다.

먼저 폐고무의 購入은 보통 製品의 種類別로 行하며 美國에서는 수집자들도 選別해서 工場에 供給하고 있으나 우리나라는 아직 그렇지 못하고 있는 형편이다. 참고로 美國의 再生고무協會(Rubber Reclaimers Association, Inc.)의 規格을 소개하고 싶으나 紙面關係로 생략한다.

둘째로 폐고무의 貯藏에 있어서도 老化를 防止할 수 있도록 直射光線을 피하거나 屋外貯藏 및 屋內貯藏의 必要性등도 注意하여야 한다.

다음에 美國에서 처럼 大規模의 수집자가 있어서 폐고무의 수집 및 選別로 製造工場에 넘겨주면 製造工場에서의 選別은 不必要하겠지만 우리나라에서는 그러한

形便이 못되기에 再生고무의 品質에 큰 영향을 미치는 원료고무의 선별에 對하여 간략하고자 한다.

페고무의 選別에는 製品의 種類別, 含有된 고무의 種類別, 色相別, 含有된 고무분의 量, 고무質의 老化程度에 따른 選別로 나눌 수 있다.

### 2-1 製品의 種類別

페고무中 가장 많이 利用되는 자동차용 타이어에서도 소형승용차용과 bus나 truck 용은 使用目的에 따라 SBR의 혼합비가 다르므로 다시 말하면 NR와 SBR은 脫黃過程이 다소 다르므로 區分되어야 하며 tubeless 타이어등은 內面의 고무에 의한 密氣性, 噴구防止등으로 IIR의 혼용 또는 약간 未加黃고무의 부차등으로 脫黃過程이나 粉碎過程에 차이점이 있으므로 이 역시 區分되어야 한다. 또 충고무류는 갑피와 저장으로 區分하며 布靴은 보통 同一히 취급된다. 以外에도 호오스, 콘베어고무벨트, 스폰지고무, air-bag, 의료용고무, 각

종 工業용품, 工場페고무 등도 必要에 따라 細分되어야 할 것이다.

### 2-2 含有된 고무의 種類別

고무의 再生機構에서 NR나, SBR나, 기타 合成고무나에 따라 加熱만으로, 再生劑의 첨가, 기타 특수법 등으로 脫黃工程이 다르게 됨으로 페고무의 고무種類를 識別하여야 한다.

#### 1) 燃 燒 法

이 燃燒法은 小片의 試料를 gas와 같은 無色の 小炎에 대었을 때의 燃燒性, 炎에서 떼었을 때의 持續性 如否나 分解 gas의 냄새등으로 고무의 種類를 推定하는 것인데 보통 軟化劑, 可塑劑, 顏料, 充填劑, 安定劑와 같은 配合物質의 방해 및 blend 고무에서는 難點이 있으나 原料고무나 경제된 배합고무에서는 容易하다. 이 方法으로서도 NBR, silicon 고무, 弗素고무는 大體로 判

表 1 燃燒試驗에 의한 고무의 識別<sup>4)</sup>

天然고무; 直時 點火되며 自然性이 있고 焰에서 꺼내었을 때 粘着性을 나타내고 軟化된다. 냄새는 고무特有의 냄새를 나타내나 耐炎劑가 配合된 것은 自己消火된다.
SBR와 high styrene 고무; 直時 點火되며 自然性이 있으며 焰에서 꺼냈을 때는 若干 팽창되고 粘着性이 없이 硬化되며 균열이 생길 때도 있다. styrene의 特臭를 나타낸다.
NBR; 直時 點火되며 窒素系(단백질)의 特臭를 내며 自然性이 있다.
CR; 直時 點火되나 自然性은 없으며 軟化되고 炭이 잔유한다. 鹽酸 臭氣를 나타낸다.
11R 및 polyisoprene; 甘味로운 臭氣를 나타내며 燃燒 殘部는 粘着性을 나타내고 carbon black 無配合은 自然性도 있다.
Chlorosulfanated polyethylene (Hypalon); 自然性이 없고 鹽酸 臭氣를 나타낸다.
弗素고무; 炎中에서는 밝게 연소되나 焰에서 꺼내면 即時 消火되는 것이 非常한 特徵이다.
Silicon 고무; 若干의 白煙과 火炎을 내면서 연소되고 焰에서 꺼내면 부분 現象이 나타나고 그 위에 白灰가 남는다. glass 板을 불꽃 위에 대면 silicon의 白粉이 붙는다.
多黃化合物系 合成고무; 點火가 容易하며 煙이 없는 靑色이며 黃이 타는 것과 같은 炎을 내고 SO <sub>2</sub> 의 냄새를 낸다.
Acrylic ester 고무; 果實과 같은 特臭를 내면서 탄다.
Ester 고무 (urethane); 種類에 따라 타는 모양이 다른데 Prescollane은 불꽃이 없고 溶融 燃燒되며 Moltoprene은 徐徐히 燃燒되고 Vulcollane은 溶融 燃燒된다.
P.V.C.; 點火가 어렵고 自然性이 없으며 鹽素 gas의 냄새를 낸다. 可塑劑의 含量이 많으면 炎을 내는 경우도 있다.
Polyethylene; 直時 點火되며 自然性이 있으며 溶融 滴下하면서 탄다. paraffin의 臭氣를 낸다.
Ebonite; 直時 點火되고 自然性이 있으며 팽창될 뿐 軟化되지 않는다.

별할 수 있는데 表1에 燃燒試驗에 의한 고무의 識別을 나타내었다.

### 2) 熱分解試驗法<sup>5)</sup>

이 方法은 H.P. Burchfield (Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 424 (1944)가 開發한 것으로 Burchfield 試驗

이라고도 하는데 고무의 熱分解生成物과 不安定水素原子를 가진 化合物과의 呈色反應을 利用한 것이다.

먼저 sample 0.5g을 試驗管 (10×75mm)에 넣고 그 밑 3 처럼 glass 導管 (外經 4mm)을 cork로 연결한 다음 gas burner로 가열한다. 따로 시험관에 試藥 II 1.5ml를 넣고 熱分解로 發生되는 gas를 液(시약 II)

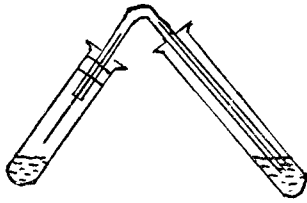


그림 3

중에 넣어 색의 변화를 관찰한다. (試藥 II)

試藥 I 을 1.5 ml 넣은 試驗管에도 같은 方法으로하여 分解가 끝나면 그 용액을 2~3 분 방냉하였다가 가만히 흔들어 試藥中의 小滴의 位置 및 색의 變化(처음의 색)를 관찰한다. 마지막으로 그 반응액을 다시 다른 시험관(16×150 mm)에 옮기고 methyl alcohol 5 ml 를 注加하여 水溶上에서 2~3 분 加熱하고 色變化(가열 후의 색)를 관찰한다.

이렇게 시험한 결과는 다음 表 2와 같다.

表 2 Burchfield 시험의 呈色反應

物 質	試 藥 I			試 藥 II
	처 음 의 색	滴 의 위 치	가 열 후 의 색	
空 試 驗	없 은 黃	—	없 은 黃	綠
NR	褐	液 中 의 懸 垂	靑 紫	〃
SBR	黃 綠	底 部 의 괴 이 다	綠	〃
NBR	橙 赤	—	赤	〃
CR	黃	—	없 은 黃 綠	赤 綠
IIR	黃	上 層 에 뜬 다	없 은 靑 綠	綠
CR/NBR	橙 赤	—	赤	黃 赤
SBR/NR(1 : 1)	橙 綠	—	綠 靑	綠
Isoprene (califlex IR)	없 은 靑	—	진 한 靑	—
Butadiene 고무(Diene)	〃	—	靑	—
EPDM (Royalene)	〃	—	〃	—
Urethane (Adiprene)	黃	—	茶 色 을 띤 없 은 黃	—
P. V. C.	黃	—	黃	赤 綠
PVAc	〃	—	없 은 靑 綠	綠

天熱고무(NR)는 독특한 紫色을 나타내는 것이 특징이나 같은 구조인 Isoprene 고무는 NR 와는 다른 것이 주목되는 일이며 또 NR 을 benzene 에 용해시켜 NaOH soln. 으로 長時間 環流 煮沸한 후 水洗하고 methanol 로 再沈澱시켜 시험하면 靑色이 뚜렷하게 되며 violet 색은 거의 不現이다. 한편 단백질을 함유한 物質은 어느 것이나 赤紫色을 나타낸다. 이런것으로 보아 NR 는 탄화수소에 따른 靑綠色과 단백질에 의한 赤紫色의 混色으로 추정되기도 한다.

그러면 위에서 사용한 試藥 I 및 II 는 다음과 같이 하여 만든다.

試藥 I ; P-dimethyl amino benzaldehyde 1.0 g 과 hydroquinone 0.01 g 을 純 methanol 100 ml 에 용해시키고 conc HCl (비중 1.18) 5 ml 와 ethylene glycol 약 10 ml 를 加하여 比重이 25°/4° 에서 0.851 가 되도록 조제한다.

試藥 II ; 구연산 나트륨 2.00 g, 구연산 0.20 g, bromo cresol green 0.03 g 및 methanyl yellow 0.03 g 을 물 500 ml 에 용해한다.

위의 試藥 I 은 Butyl 고무(IIR)와 低比重 熱分解 生成物을 區別할 때 使用되는 것으로 갈생병에서는 數個月간의 保存이 可能하고 試藥 II 는 色相이 綠色인데 시초산의 存在로 黃變되고 鹽酸의 存在로 赤變함으로 有機酸에서 얻어진 重合物, 鹽素含有物質, 分解로 中性 또는 알칼리성으로 되는 物質의 區別에 有效하다.

참고로 고무 以外의 物質에 對한 Burchfield 試驗을 보면 表 3과 같다.

表 3 各種物質의 呈色反應(試藥 I)

物 質	처 음 의 색 (試藥 I)	加 熱 後 의 색 (試藥 I)
促 進 劑 D	黃	黃
〃 M	〃	〃
〃 TT	〃	〃
老 化 防 止 劑 D	鮮 明 한 黃	鮮 明 한 黃
dipentene	없 은 靑	靑 紫
styrene	〃 黃	없 은 黃
pyridine	〃	〃
urea resin	없 은 黃	없 은 黃
油 溶 性 phenol 수지	둔 한 灰 色	綠 靑

絹	糸	鮮명한赤紫	鮮명한赤紫
피	혁	"	"
모	발	"	"
魚	肉	"	"
大	豆	"	"
구루타민산나트륨		"	"
	쌀	"	"
담	배	"	"

### 3) Spot Test (반점시험)<sup>67)</sup>

H.P. Burchfield 가 熱分解試驗에 대한 案出法으로 試藥에 적신 試驗紙의 고무 熱分解 生成物에 의한 呈色反應을 利用한 簡便한 方法으로서 몇몇 汎用고무의 blend 物의 鑑識에 便利하다.

操作은 電氣인두 또는 加熱鐵板을 試料의 表面에 대어 熱分解시킨다 이 때 미리 濕潤用試藥에 적시여 둔 試驗紙를 加熱인두에서 약 5 mm 되는 上지점에 두면 熱分解로 發生되는 煙에 접촉되어 色變化를 일으키는 데 試驗紙는 얇은 褐色이며 熱分解가 빠르면 4~6 초로 끝나어도 좋으나 NR 나 SBR 는 色이 試驗紙의 뒷면에 보일 때 까지 하여야 한다.

調製는 다음과 같이 한다.

#### 試驗紙 A (CR—NBR 試驗):

식초산구리 2.0 g 과 methanyl yellow 0.25 g 을 methyl alcohol 500 ml 에 溶解시킨 溶液에 濾紙를 적시여 말린 다음 적당한 크기로 잘라 두었다가, 따로 만든 용액 即 benzidine dihydrochloride 2.5 g 을 methyl alcohol 500 ml 와 물 500 ml 와의 混液에 녹이고 hydroquinone (0.1% 水溶液) 10 ml 를 加한 溶液(갈색병에 保管)에 使用 直前に 적시여 試驗에 使用한다.

試料가 鹽素를 含有하고 있을 때는 生成된 염산의 작용으로 因하여 염산基지시약으로 赤色이 된다. 이 방법으로 염소를 함유한 고무에서도 같은 결과를 나타내지만 主로 CR 또는 P.V.C. 의 시험에 有效하다.

NBR 나 nitrile 基를 함유할 때는 nitrile 의 存在로 綠色이 된다. 이 benzidine 과 식초산구리의 試驗液은 공기중의 HCN 의 확인에도 쓰이는데 色은 보통 靑色이나 酸鹽基 指示藥으로 綠變한다.

鹽素 및 nitrile 을 모두 含存하고 있을 때는 兩者의 特性을 나타내는 色 即 試驗紙의 젖은 部分은 綠色, 乾燥部分은 赤色이 각각 明白하게 나타난다.

질소나 염소를 含存치 않은 고무는 色의 變化가 없으나 乾燥部分이 暗色으로 된다.

#### 試驗紙 B (IIR 試驗):

濾紙를 적당히 잘라 試驗直前に 다음 溶液 即 黃色

酸化水銀 5.0 g 을 濃黃酸(比重 1.84) 15 ml 에 물 80 ml 를 加한 混液에 加하여 酸化물이 充分溶解할 때 까지 加熱시켰다가 냉각시키고 물을 加하여 1 l 되도록 한 溶液에 적시어 試驗에 使用한다.

Butyl 고무의 熱分解 生成物에 對해서는 輝黃色을 나타내지만 NR 및 SBR 에서는 얇은 褐色을 나타낸다.

#### 試驗紙 C (NR—SBR 試驗):

P-dimethyl amino benzaldehyde 3.0 g 과 hydroquinone 0.05 g 을 ethylether 100 ml 에 溶解시킨 溶液에 濾紙를 적시여 말리고 적당한 크기로 잘라 두었다가 (이 試驗紙는 갈색병에서 保管하여야 하며 數週가 지나면 aldehyde 의 酸化로 呈色反應이 나빠지므로 數週 以內에 사용되어야 한다) 試驗 直前に 別度로 만든 三鹽化식초산 30.0 g 을 i-propyl alcohol 100 ml 에 녹인 溶液에 적시어 試驗에 使用한다.

이 시험은 NR 와 SBR 를 식별하는 가장 有效한 것이다. NR 와 SBR 가 同量 blend 되었을 때는 SBR 일 때의 色인 綠色에 유사한 色을 나타내나 다소의 茶色을 띠고 SBR 가 고무분 25% 以下일 때는 NR 와 같은 靑色을 나타내므로 NR 의 再生과 같이 취급하여도 무방하겠다.

위의 이러한 方法들은 많은 시료를 短時間에 처리하기에는 편리하지만 조성을 全然 알 수 없을 때는 열분해 시험이 편리하다.

다음은 Spot test 에 依한 呈色反應을 보면 다음 表 4 와 같다.

表 4 Spot Test 에 依한 呈色反應

고무의種類	CR-NBR Test	IIR Test	NR-SBR Test
CR	赤	변화없음	綠
NBR	綠	얇은褐	黃綠
CR/NBR	綠/綠※	"	綠
IIR	변화없음	黃	얇은紫
NR	"	褐	靑
SBR	"	褐	綠

※ 젖은 部分은 綠, 건조 部分은 赤色으로 變함.

#### 4) Parker 法<sup>68)</sup>

이 方法은 I.F.C. Parker 가 發煙室酸 및 發煙黃酸의 混液과 고무와의 反應性을 利用한 方法으로 그 混液의 一滴을 새로 짜른 試料面에 떨어뜨려 反應이 일어나는 時間을 測定한 것으로 反應이 일어날 때는 적은 기포가 구름처럼 일어남으로 容易하게 식별될 수 있다.

NR 또는 CR 는 6~10 초만에 反應이 일어나지만 SBR 또는 NBR 는 3분 이상을 요한다.

이 반응에 있어서 混液과의 接觸面은 새로 짜른 表面이라야 하며 이미 찢어진 表面은 酸化에 依하여 反應이 늦어진다 또 탄산칼슘과 같은 氣體를 發生시키는 充填劑가 舍存된 配合物에는 適用하지 않는 것이 좋겠다 또 이 方法은 加黃 또는 未加黃 試料에도 적용되는 것이다.

現在 우리나라의 再生原料로 보면 大部分이 NR와 SBR의 단독 또는 blend 物이 많으므로 NR/SBR의 blend 比에 따른 反應時間을 보면 다음 表 5와 같다.

表 5 NR/SBR blend 量과 混酸과의 反應性

NR (%)	SBR (%)	反應時間(초)
100	0	7
90	10	8
75	25	8
50	50	18
25	75	30
10	90	49
0	100	180 이상

위 表에서 SBR의 blend 比가 25% 이하일 때는 反應이 急速하나 50~90%에서는 反應이 완만하지만 1분 이내이고 100%에서는 3분 이상을 요한다.

이러한 Parker 方法은 자동차용 tread와 이와 유사한 配合物의 식별에 특히 有用하다.

### 5) 其 他

위와 같은 方法 以外에도 最近에는 機器를 利用하는 方法이 있으나 精밀도는 좋지만 分析時間이 길고 설비가 高價임으로 폐고무의 식별용으로는 부적당하다.

폐고무의 식별에 어떠한 方法을 이용하더라도 식별

하는 者는 고무에 관한 지식이 많아야 하는 것이다.

특히 IIR의 再生에 있어서는 配合物의 加黃이 sulfur 加黃이 아닌 不飽和性 고무나 軟化劑가 存在하는 resin 加黃일 때는 非常히 어려우며 IIR 以外의 다른 고무의 少量 混入에도 品質이 粗惡해진다. IIR tube 再生고무 中에 천연고무 tube 再生이 5% 만 혼입되어도 가황후의 인장강도가 30여 %가 低下되고 發泡性도 甚하다는 E.B. Bunsenberg가 있다.<sup>9)</sup>

舍存된 고무의 種類나 含量을 측정한다는 것이 손쉬운 일이 아니고 이를 모르므로 인하여 재생고무의 品質 低下는 勿論, 再生의 不能까지 초래되는 일이 있는 것인바 理想的으로는 폐고무업자, 재생고무업자, 제품제조업자 相互間의 이해있는 협조가 무엇보다 必要할 것이다.

以外에도 色상에 의한 選別 即 色, 안료, 充填劑 등에 따라 選別하는 方法, 함유된 고무分の 量에 依한 選別로는 함유량이 적은 폐고무를 무작정 재생함으로 재생고무의 品質 저하를 초래하게 됨으로 폐고무의 小片을 물에 넣어 비중으로 측정함이 간략한 方法으로서 carbon black 이나 아연화의 다량 배합물은 선별되는 것이 좋다. 또 고무질의 老化 정도에 따른 選別로는 新品과 老化品의 再生시간의 차이가 있으며 과노화품으로 結착성, 硬化를 나타내는 것은 選別되어야 하는데 新品보다는 약간 老化된 것이 再生에는 좋다.

고무제품에 혼용된 섬유류는 여러 가지가 있는데 주로 나이론, 면사, rayon 등이다. 이들 섬유는 회수로 防音材料 기타 packing 등의 제조재료로도 가치가 있는 것으로 참고로 각종 섬유에 대한 혼합염료의 染着性 및 試料에 依한 呈色反應을 表 6에 나타낸다.

表 6 각 섬유에 대한 染着性 및 呈色反應

섬유	염료 또는 시약	Shirlastain A	요오드, 구리 산 세린·황	염화아연, 요오드	Neocarmain W	Malachite Green-Oxamine Red
綿		violet	淡 violet	violet	선명한 靑	赤 紫
亞 麻		—	暗 綠	暗 紫	濃 靑	褐 紫
絹		暗 茶 色	暗 黃 橙	暗 濃 黃	暗 黃	深 綠
羊 毛		黃 (加熱하면 紫色을 띠黑)	"	淡 黃	黃	綠
viscose rayon acetate		선명한 淡紅	深 靑	赤 紫	赤 紫	赤 紫
nylon		綠 黃 cream 黃 (冷)	濃 黃 褐	黃 茶	綠 靑	淡 赤 褐
vinylon		赤 褐 (熱)	濃 靑	暗 靑	—	綠 靑
salan		不 染	—	—	—	—
polyvinyl chloride		"	不 明	不 變	無 色 (淡灰)	—
dynel		"	不 明	不 變	—	—
Telilene		不 變	不 變	不 變	—	—
orlon		不 染 (冷) 染 (熱) 紅	"	不 溶	淡 靑	olive

### 試藥調製 및 試驗方法

**Shirlastain A (英國 ICI 社製 染料) 에 의한 試驗;**  
물에 적신 시료를 shirlastain A 水溶液中에 1 分間 浸漬한 다음 꺼내어 水洗한다.

### Iodo-glycerine-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 에 의한 試驗;

A 液...KI 3 g 을 水 60 ml 에 녹인 다음 I<sub>2</sub> 1 g 을 加하여 용해시킨다.

B 液...水 20 ml 에 濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60 ml 를 서서히 加하고 發熱이 없을 때에 glycerine 60 ml 를 가한다.

A 液을 水로 約 10 倍로 희석한 다음 시료를 室溫에서 數分間 담갔다가 여지로 닦은 다음 B 液에 10~30 초간 담갔다가 多量의 물로 充分히 水洗한다.

### 鹽化亞鉛—Iodo 에 의한 試驗;

鹽化亞鉛 20 g 을 물 10 ml 에 녹인 것과 KI 2.1 g 및 I<sub>2</sub> 0.1 g 을 물 5 ml 에 녹인 것을 혼합한다 만일 침전이 생기면 上證液을 取하고 여기에 I<sub>2</sub> 0.3 g 을 加하여 暗所에 保存한다 이 液에 試料를 2~3 分間 室溫에서 담갔다가 꺼내어 잘 水洗한다.

### Neocarmin W 에 의한 試驗;

試料를 Neocarmin W 수용액 中에 3~5 分間 담갔다가 꺼내어 水洗한다.

### Malachite Green-Oxamine Red 에 의한 試驗;

0.1% 中性 malachite green 沸騰水溶液中에 試料를 15~20 초 침지, 取出하여 溫水로 短時間 水洗하고 다시 oxamine red 0.1% 沸騰水溶液中에 15~20 초 침지, 取出하여 溫水洗한다.

특히 最近 nylon 만을 식별하는 方法으로 即 Burcfield 試藥 I 에 의한 nylon 的 呈色反應은 加熱後에 呈色을 나타내지만 다른 섬유는 그렇지 않다. 이 시험은 열분해 가스에 대하여 行하는 것으로 섬유에 고무가 붙어 있어도 反應에는 無關하다 그러나 같은 呈色을 나타내는 NBR 가 붙어 있을 때는 別도이나 그런 염려는 적으므로 타이어 폐고무를 대상으로 할 때는 극히 간편하고 유효한 方法이다.

## 3. 脫黃工程

再生고무 製造工程 中 有一한 化學工程의 하나로서 여러가지 方法이 있으나 現今 가장 많이 利用되는 몇 가지에 對해서 常識인 몇 가지를 되풀이 해보면 무엇보다 脫黃에는 再生劑의 添加가 있어야 한다.

添加 再生劑는 再生劑의 種類, 再生方法, 使用材料, 脫黃條件 및 最終 再生고무의 要求物性等에 따라 다르나 再生劑의 量은 보통 oil 法에서는 10~15%, 증해법에서는 15~20% 로 광범위하고 그 混油方法으로는 소정의 mesh 로 분쇄하고 섬유를 제거한 고무粉末에 스펙믹사, 리본카렌다 또는 고속회전기를 이용한다.

**Pan 法 (oil 法)**에서는 pine tar 가 主用되었으나 수요에 따른 가격, 수급사정등에 영향이 크며 pulp (아황산 pulp) 폐액을 사용할 수도 있다. 최근에는 저중합액상 cumarone 수지가 이용되며 앞으로 有望視된다. 이외에도 dipentene 이나 각종 작해제의 혼용도 이용되는데 pan 法에서는 再生劑의 적절사용이 가장 중요하다. pan 的 製질은 열전도가 均一한 것이 좋고 고무와의 접촉을 막기 위해 종이를 가는 수도 있으며 고무의 적재량이 많으면 응집현상이 일어나기 쉽다 NR 는 보통 15kg/cm<sup>2</sup> 에서 4~5 시간이면 좋은 조건이나 SBR 的 혼용을 위해 20 kg/cm<sup>2</sup> 정도에서 단시간의 처리가 좋으며 장시간의 가열처리로 硬化되는 경우가 있다.

**증해법 (Digest)**은 歐美에서 옛부터 主用되어 오던 方法으로 日本에서는 大戦後에 거의가 이 方法이 있고 美國에서는 70% 이상이 아직도 이용되고 있다.

섬유가 混入되어도 좋으나 제거된 것이 많고 粉末고무는 10~20 mesh 로 해서 一重 또는 二重가마(再生劑의 응축 또는 희석이 없어 좋다)에 넣어 재생제와 물을 포함한 증기를 취입하여 탈황시킨 후 수세, 건조, 정제한다. 배합예를 보면 다음과 같다.

고무粉	1,000
輕油	50~75
重油 또는 pitch	50~75
CaCl <sub>2</sub>	15
水	100

증해시간; 증기압 80 lb/in<sup>2</sup> 에서 30分 → 250 lb/in<sup>2</sup>에서 3시간

이 증해법의 장점은 유리황이 제거되고 고무中의 老化防止劑, 가스제가 제거되어 非汚染性인 再生고무가 얻어진다는 것이고 단점은 試藥의 회수가 어렵고 제조 후 공정시간이 길다 (수세 및 건조)는 것이다.

**리그레메타법**은 연속탈황법으로서 1947年 U.S. Rubber Reclaiming Co. 에서 개발된 것으로 美國, 英國, 오스트라리아에서 主用되며 oil 재생법과 비슷하다. 섬유를 제거한 30 mesh 정도의 고무粉이 리그레메타라는 脫黃機를 통하여서 재생제의 첨가와 함께 스크류(고온)를 통과하여 약 3 분간에 탈황된다.

**고속회전발열法**은 리그레메타법과 비슷하나 특수고무, 자가용제조에 좋다 고속으로 회전되면서 재생제가 첨가되고 회전열 (150~200°C)로 가스화 (10~15分)

된다.

以外에도 溶解法 (1870, W. N. MacCartney, B. P. 2, 722), 酸法 (1881, N. C. Mitchell, U.S.P. 249, 970), Alkali 法(1890, A.H. Marks, U. S. P. 635, 141), 中性法 (1913, D.A. Cutcler, U.S.P. 673, 057), 熱法 (1918, B.J.F. Varenhorst, G.P. 302, 995, 1918, Danlop Co. B.P. 980) 高壓蒸氣法 (1934, R.R. Gross, U.S.P. 1, 963, 943), 熱湯法 (1937, R.M. Cole, U.S.P. 2, 979, 489), 엔겔게법 (1937, P. Meyer, G. P. 699, 457), Bemelmans 法 (1938, E. Bemelmans, U. S. P. 2, 131, 685), 바스트탈법 (1940, H. Ghez, B. P. 528, 319) 등 많이 있다.

#### 4. 再生고무 使用法

##### 4-1 再生고무의 長短點

Pan 法 (oil 法) 再生고무의 長短點을 要約하면 다음과 같다.

##### 長 點

###### 1) 가격의 저렴

品質의인 特性 外에 보통의 NR 보다 가격이 저렴하여 배합원가가 절하된다. 다른 원료고무나 재생고무와의 가격比較는 다음 公式을 이용한다.

$$\frac{\text{再生고무의 가격(원/kg)} \times \text{再生고무의 비중}}{\text{제생고무의 고무분(\%)}}$$

###### 2) 分出 및 押出作業이 容易하다.

天然 또는 合成고무 配合物보다 제생고무의 混用으로 分出, 押出作業이 훨씬 容易하여 (운활제와 같은 작용을 한다) 결과적으로 생산능력을 증대시킨다.

###### 3) 팽창 및 수축이 적다.

일반적으로 未加黃고무는 押出時에는 팽창되고 分出時에는 수축되어 적당한 치수를 맞추기에 곤란한 감이 있으나 再生고무를 混和함으로써 原料고무만으로 된 未加黃고무에 비해 加工時의 팽창 및 수축이 非常히 적어 加工이 容易하고 最終生産品의 型狀이나 치수가 정확하게 된다.

###### 4) 可塑性의 安定化

NR의 혼련에 의한 가소성의 급증 또는 不均一性에 비해 제생고무는 그 영향이 극히 적어 가공을 용이하게 하고 제품에 균일성을 유지시키는 효과가 좋다. 그러나 접착성과 유연성이 증가됨으로 roll 간격을 극도로 조여서 경쇄 (refining)하면 다소 가소성을 개질할 수 있다.

###### 5) 熱에 對한 敏感性을 적게 한다.

제생고무 未配合의 未加黃 原料고무 配合物은 일반적

으로 熱에 敏感하여 온도의 上昇에 依한 軟化 即 熱感受性이 큼으로 加工途中이나 加黃初期에 型變性이 容易하나 제생고무의 混入으로 이러한 缺點을 감소시킬 수 있다.

###### 6) 加工中 發熱이 적다.

加工中에 發熱이 甚하면 scorch 현상이 일어나기 쉽다.

###### 7) Reversion 현상이 적다

과가황 (over cure)에 依한 軟化현상 (reversion)에 있어서 제생고무의 配合量에 따라 이러한 경향을 줄일 수 있다.

###### 8) carbon black 과 ZnO의 節約

타이어제생고무와 같은 高 carbon black 含有 제생고무의 配合으로 carbon black의 배합량을 줄일 수 있고 제생고무 中에 함유된 ZnO로 인하여 이의 배합량도 절약될 수 있다.

###### 9) Press 가황때 고무흐름성을 調節한다.

Belt 나 型物가황 때에 고무 흐름성의 大小에 따라 제품의 型에 영향이 많은데 제생고무의 배합으로 조절할 수 있고 또 작업이 아주 수월하게 된다.

###### 10) 加黃平坦性を 준다.

제생고무의 배합으로 가황속도의 변화가 거의 一定한 即 加黃平坦性이 현저하다. 이러한 點은 alkali 제생고무와는 달리 특히 oil 법 제생고무의 특징이다.

###### 11) 耐老化性, 耐候性이 좋다.

제생고무配合 加黃品은 일반적으로 내노화성 및 내후성이 좋다. 제생고무는 이미 가황, 혼련, 산화등 격심한 처리로 고무탄화수소가 그 이상의 변화없이 安定化되어 있고 一部의 老化防止劑가 [제생공정중 除去되지 않았기 때문이다.

###### 12) 耐油性이 우수하다.

제생고무는 보통 가황고무보다 극성(極性)이 크기 때문에 이를 배합한 加黃物은 耐油性이 우수하다.

###### 13) Sulfur blooming 이 적다.

제생고무배합 제품은 blooming 이 적고 다소의 과양 또는 부족인 sulfur 가황에서도 blooming 이 적다.

###### 14) scorch 경향이 적다.

제생고무를 배합한 未가황고무는 scorch 경향이 非常히 적어서 scorch time 이 상당히 짧은 배합물에도 제생고무의 배합으로 이를 해결할 수 있다.

###### 15) 배합단가가 저렴하다.

이것은 제생고무의 最大장점으로서 고무분이 적은 제품도 제생고무의 배합으로 용이하게 제작할 수 있으며 生고무분이 15~20% 일 때는 제생고무의 사용없이 는 만족스런 제품을 얻을 수 없다.

容積 또는 重量판매에 있어서도 역시 제생고무의 사



용은 不可避하다.

#### 16) 動力費가 절감된다.

재생고무는 가소성이 우수하여 배합제를 잘 분산시킴으로 混練에 要하는 動力費가 다른 原料고무에 比해 적으므로 경제적이다. Tonpson 氏에 依하면 素練에 要하는 動力은 NR 을 100 으로 하면 SBR 는 130, 再生고무는 60 이라고 했다.

#### 短 點

##### 1) 配合劑의 分散性이 나쁘고 引裂抵抗이 弱하다.

재생고무는 配合劑의 分散이 困難함으로 특히 주의하지 않으면 안된다. 배합제의 分散이 나쁘면 物性이 떨어지고 耐老化性, 引裂抵抗이 떨어진다. 따라서 재생고무를 배합할 고무는 特히 分散性이 좋은 有機酸처리 탄산칼슘과 같은 배합제를 선택하고 stearic acid의 배합을 하여야 되고 또 혼합 終期에 質을 잘 하여야 하고 혼련을 마친 다음에 3~4 회 薄通하는 것이 좋다.

##### 2) 彈性이 떨어진다.

재생고무의 분자구조로서도 판단할 수 있는 것으로 特히 탄성을 요하는 제품에는 재생고무의 多量사용은 금물이다.

##### 3) 永久伸張率이 크다.

재생고무를 多量 배합한 고무는 영구신장율이 큼으로 有機酸처리탄산칼슘, 아연화등의 等方性結晶으로 永久伸張率이 적어지는 配合劑를 사용하고 tight cure 하는 것이 좋다.

##### 4) 굴곡균열이 크다.

내굴곡균열성이 약한것은 큰 결점의 하나로서 用途를 잘 알고 재생고무의 사용량에 주의하여야 한다.

以上の 長短點을 잘 알고 原料고무, 再生고무의 사용량, 배합제의 선택등에 주의하여 사용하여야겠다.

#### 4-2 粉末재생고무

粉末고무의 利用은 歷史上 일찍 일어난 일이며 加工費도 高價가 되지만 自家소비를 目的으로 하는 것이 보통이다.

고무粉은 耐摩耗性을 시도한 것이나 事實상 效果가 없고 多量의 배합으로 마모성의 저하는 勿論 均열의 발생을 초래한다. 배합량은 제품의 종류와 물성에 따라 다르지만 경험적으로 10~20 phr 가 좋고 粒度는 40 mesh (350 μ) 보다는 60 mesh (250 μ)가 더 좋다.

이러한 고무粉도 grinder 로 미분쇄한것 (바프粉이라고 부르기도 한다)은 grinding 時에 고무粉의 表面이 마찰열로 고무分子의 解重合으로 粘着性을 가지는데 이를 배합할 때는 黃 및 촉진제를 NR 에 對해 각각  $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{4}$  을 增量하여야 한다.

고무粉의 粒子表面은 加黃反應을 일으켜 原料(新)고무 및 再生고무와 強한 結合으로 보통의 고무분을 사용할 때 보다 物性이 우수하고 배합량도 많아지며 분산성도 좋다 그러나 보통의 고무粉은 위와 같은 表面活性이 적고 粒子의 形狀, 分散性등에서도 劣等하다.

#### 4-3 再生고무의 品質判定方法

品質의 良否判定에 있어서 使用目的이 一定할 때는 비교적 간단하지만 그렇지 못할 때는 복잡하므로 長短의 取舍選擇에 있어서 oil 법 再生고무의 총괄적인 判定방법을 열거하고 중요한 몇 가지에 對해 설명하고자 한다.

- 가) 比重이 적은것
- 나) 고무분이 많은것
- 다) 灰分이 적은것
- 라) 粗粒子가 없는것
- 마) 金屬片 기타 雜物을 함유하지 않은것.
- 바) 質이 치밀하여 原料고무와 잘 혼합되는것
- 사) 多量의 配合劑를 혼합할 수 있는것
- 아) 배합제가 잘 分散되는것
- 자) 粘着性이 적은것
- 차) 섬유분이 적은것
- 카) acetone 추출량이 적은것
- 타) chloroform 추출량이 많은것
- 파) 加工性이 양호한것 등이다.

#### 比重, 灰分 및 고무분과의 관계

이들 相互關係는 밀접하여 灰分과 比重은 적을 수록, 고무분은 많을 수록 品質이 양호함은 周知事實이지만 同一 比重에서도 白色고무와 carbon black 高含量제생 고무는 고무분의 함량이 아주 다르게 된다.

또 일반적으로 高含有고무분일 수록 品質이 양호하나 폐실고무의 再生고무는 고무분이 많고 色相도 좋으나 KS-M-6701(재생고무)의 기초배합으로는 인장강도가 극히 약하고 가소성도 나쁨으로 특별한 배합법으로 용도에 따라 고려해야 한다.

#### 粗粒子和 可塑性

Cost 를 節下하고 sheet 의 表面平滑性을 좋게 하고자 粉末充填劑를 混入하는 경우도 있는바 이때는 表面光澤은 우수하나 比重이 크고 彈性이 결핍됨으로 判定에 고려해야 하며 脫黃의 不充分, 精碎의 不完全, 可塑性이 不充分한 再生고무가 배로는 外觀이 美麗하고 基礎配合에 依한 加黃시험 結果가 양호한 傾向도 있으므로 주의해야 한다.

### 粘着性

粘着성이 현저한 재생고무를 多量 사용하면 素練 고무가 roll에 粘着되어 混練이 곤란하게 되고 製品의 品質도 저하된다. 粘着성이 큰 고무는 보통 가스성이 적고 粗粒子가 많으며 後硬化되는 경향이 있으므로 冷却 roll에서 粘着성을 알아둘 必要가 있다.

### 金屬片

金屬片의 존재는 cord나 bead의 절단우려성이 있으며 特히 電氣用品 제조에는 아주 不合理하다.

제조공정 중에서 粉碎工程 中에 磁氣分離機로서는 磁性體는 分離되나 非鐵金屬이 殘存되는 것이 하나의 문제이다.

### Acetone 抽出量

Acetone 抽出量은 적을 수록 良質인바, 抽出量이 많은 것은 耐老化성이 떨어지는 傾向이 있다. 또 acetone 抽出量은 添加되는 再生油에 따라, 酸素의 附加反應을 받은 程度에 따라 左右된다.

### Chloroform 抽出量

고무분자의 解重合의 程度를 나타내는 尺度로서 抽出量이 많을 수록 可塑性이 크고 製品의 物성이 좋아진다. 그러나 asphalt나 tar등 chloroform에 抽出되는 物質의 混入에도 주의하여야 한다.

### 4-4 재생고무의 고무분 및 有効고무분

재생고무 中의 고무炭化水素는 加黃으로 彈性化된 고무분자가 再生처리에 依하여 解重合되어 可塑性을 復活한 것으로서 고무분자 相互間에 架橋된 sulfur를 除去했지만 元來의 고무분자(原料 生고무)와 같은 性能을 나타내지를 못한다. 그러던 原料 生고무의 性能에 비해 얼마만큼의 性能을 갖고 있는가에 對해서는 實驗의 結果 60% 정도로 알려져 있다. 即 再生고무의 炭化 수소분(고무분)이 50%라고 하면 原料 生고무의 性能에 匹敵할 수 있는 有効고무분은

$$50\% \times 60 / 100 = 30\% \text{ 가 된다.}$$

要約하면 再生고무의 有効고무분이란 再生고무 中에 含有되고 있는 고무炭化水素를 말하며 再生고무의 有効고무분이란 原料 生고무의 性能에 匹敵할 수 있는 再生고무 中의 成分으로서 고무분의 約 60%를 차지하고 있다.

재생고무를 사용한다는 것은 再生고무에 함유되고 있는 고무분을 기초로 배합표를 作成하여야 함으로 고무분은 알아야 한다. 이러한 고무분의 측정에는 定量分

析에 依하면 가장 正確하나 많은 量의 取扱에는 煩雜함으로 大略의 값을 測定함에는 比重으로 추정하는 方法이 多用된다.

KSM-6701(재생고무)에 比重의 限界와 추정고무분%로 알 수는 있으나 市販 再生고무의 比重에는 相當한 差異가 있어 고무분의 量에도 차이가 많다.

고무분과 比重과의 關係는 일반적으로 다음 表 7과 같다.

表 7 고무분(%)과 比重과의 관계

고무분(%)	比重 0.01에 對한 고무분의 차이	고무분 1.0%에 대한 比重의 차이
20~24	0.467	0.0214
25~29	0.532	0.0188
30~34	0.581	0.0172
35~39	0.658	0.0152
40~44	0.724	0.0138
45~49	0.826	0.0121
50~54	0.877	0.0114
55~59	0.943	0.0106
60~64	1.041	0.0096
65~69	1.111	0.0090
70~74	1.219	0.0082
75~80	1.389	0.0072

表7에 依하면 1例로 1급타이어 再生고무에서 比重이 1.14와 1.18이 같은 가격(70원/kg)이라면 우선 고무분의 차이는 3.5%가 된다.

고무분의 범위가 50~54% 임으로

$$0.877\% \times (1.18 - 1.14) = 3.508\% \approx 3.5\%$$

即 比重 1.14인 것이 3.5%만큼 고무분이 더 많다는 것이다.

가격상으로 보면

가격비교 公式에 따라

比重 1.18인 再生고무는

$$\frac{70\text{원} \times 1.18}{50\%} = 165.20 \text{ 원/kg}$$

比重 1.14인 再生고무는

$$\frac{70\text{원} \times 1.14}{50\% + 3.5\%} = 149.16 \text{ 원/kg}$$

RSS #3의 價格이 210원/kg 이라면

$$\frac{210\text{원} \times 0.93 = \text{NR의 比重}}{100\%} = 195.30 \text{ 원/kg}$$

여기서 比重 0.04 차이로 即 比重 1.14의 것이 比重 1.18의 것 보다 16원/kg만큼 값이 싸고 比重 1.18(고무분 50%)은 RSS #3보다 195.30원/kg - (70원 × 1.18 / 50% × 60%) = 275.30원/kg = -80.0원/kg 即 80원 이 더 비싸다.

또 비중이 다른 재생고무에 있어서 黃 및 흑진제등을 爲始한 同一配合으로 제품화할 때 제조공정 中에는 勿論 物性 및 耐久力에도 현저한 差異가 생기므로 고무分% 다시 이용하면 비중의 大小가 중요한 것이다.

재생고무의 비중과 고무分%의 한계를 알고저 NR 로 各 고무分%로 배합하여 적정가황하고 비중, 인장강도, 신장율, 경도등을 조사한 결과 표 8 과 그림 4 및 5 와 같다.

표 8 배 합 비

고 무 %	80	75	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20
RSS #3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
黃	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
가 황 흑진제 D	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
" M	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ZnO #3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
스 레 아 르 산	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
탄 산 마 그 네슘	4.2	6.8	10	13.6	17.8	22.7	28.7	35.9	45	56.7	72.2	94	126.7
白 艶 華 cc	4.2	6.8	10	13.6	17.8	22.7	28.7	35.9	45	56.7	72.2	94	126.7
경 질 탄 산 칼슘	4.2	7.2	10.1	13.7	17.8	22.7	28.7	36.1	45.1	56.7	72.4	94.1	126.7
pine-tar	2.5	2.6	2.8	3.0	3.3	3.6	4.0	4.4	5.0	5.7	6.6	8.0	10.0
합 計	125.0	133.3	142.8	153.8	166.6	181.8	200.0	222.2	250.0	285.7	333.3	400.0	500.0
비 중	1.039	1.075	1.116	1.161	1.209	1.262	1.319	1.282	1.451	1.527	1.613	1.707	1.814
인 장 강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	272	265	262	256	221	213	198	179	166	127	104	76.5	62
신 장 율 (%)	607	601	576	556	486	474	454	427	407	347	295	267	222
경 도 (Hs)	35	37	39	44	49	54	59	62	64	74	80	83	85

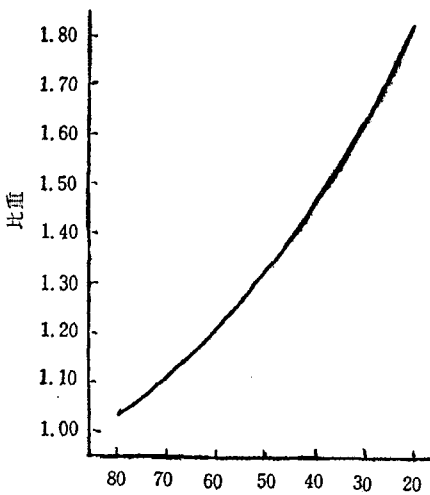


그림 4 고무分(%) 비중의 관계

물론 표 8의 배합이 재생고무의 배합과는 다르나 비중과 유효고무분과의 관계를 짐작하는 데는 중요한 것으로서 그림 4를 재생고무에 응용함에는 몇가지 주의 점이 있다.

백색충전제의 량, carbon black 배합량과 유효고무

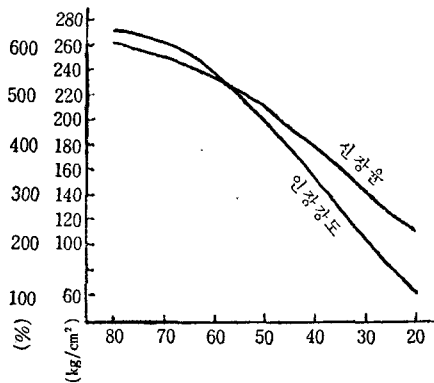


그림 5 고무分(%)과 인장강도 및 신장율 관계

분의 大小가 비중에 미치는 영향이 다르므로 一定할 수는 없지만 대략 다음과 같이 수정하면 좋다.

白色고무에서는 그림 4에서 비중으로 고무분을 계산할 때 고무分%를 약 4~6% 많이 하고 carbon black 高배합고무는 약 2~6% 적게 한다 (白色 및 黑色 共히 유효고무分%가 클 수록 그 차는 크게 된다) 또 재생고무는 폐고무에 대하여 약 6~12%의 재생油 (비중 1.00 전후)의 혼합으로 고무分은 2~4% 감소된다.

即 그림 4에서

1) 비중이 1.20 인 1 급타이어재생고무는 曲線에서 고무분이 61% 가 됨으로 재생유에 依한 4%, carbon black 배합에 의한 6% 를 減하면

$$61\% - 4\%(\text{油}) - 6\%(\text{carbon black}) = 51\% \text{ 가 된다.}$$

2) 비중 1.20 인 튜브재생고무에서는 曲線에서 고무분이 61% 가 됨으로

$$61\% - 4\%(\text{油}) - 2\%(\text{carbon black}) = 55\%$$

3) 비중 1.35 의 1 급 일반재생고무는 材料에 따라 크게 相異하나 曲線에서 고무분이 47.5% 가 됨으로

$$47.5\% - 4\%(\text{carbon black}) - 2\%(\text{油}) = 41.5\%$$

가 된다.

이와같이 추정고무분의 산출은 가능하나 定說化된 것은 아니므로 앞으로 各 현장에서 몇 가지의 재생 또는 구입된 고무에 대하여 이러한 曲線을 만들어 사용하건 비교적 정확 신속하게 산출해 낼 수 있다.

#### 4~5 재생고무 배합방법

##### 1) 配合形式

配合形式에는 다음 3種으로 分類된다.

- ① 原料고무의 一部를 재생고무로 置換하는 것.
- ② 原料고무와 재생고무를 처음부터 混用하는 것.
- ③ 재생고무만으로 배합하는 것.

또 재생고무의 加黃에는 재생고무 中의 고무炭化水素를 加黃하는데 必要한 黃 및 촉진제를 必히 加하여야 充分한 加黃體가 됨으로 原料고무와 再生고무에 對한 각각의 품명과 배합기준량을 결정한 다음 이를 근거로 사용량을 산출해야 한다.

보통 재생고무에 대한 黃 및 촉진제의 量은 原料고무에 對해서 보다 約 20% 増量한다.

##### ① 原料고무의 一部를 재생고무로 置換

이 方法은 裝品の cost down 이나 加工性이 나쁜 合成고무의 加工性補完등에 主用되나, 치환량에는 限度가 있어 即 原料고무가 많은 配合에 있어서는 一部를 재생고무로 치환하여도 原料고무만의 것에 匹敵되는 性能을 나타낼 수 있다 一例로 一급 타이어재생고무에서는 사용재생고무의 30% 는 原料고무에 匹敵되고 (유효 고무분) 나머지 70% 는 배합체로서 이용되는데 原料고무의 약 40% 이하는 一급 타이어 재생고무로 치환 배합하여도 物性에 큰 영향이 없다는 것이다.

置換法에는

加算法

置換法

換算法 (고무분 換算法과 有效고무분換算法) 등이 있다.

간단한 代表例로 NR, 재생고무, 黃, 촉진제만의 배

합은 表 9 와 같다.

表 9 各種 재생고무 混用배합법

배 합 제	배 합 법		換 算 法		換 算 法	
	NR 단독	재 생 고 무 단 독	加 算 法	置 換 法	高 무 分 換 算 法	有 效 高 무 分 換 算 法
NR	100	—	100	80	80	80
1 급타이어재생고무 (고무분 50%, 유효 고무분 30%)	—	100	20	20	40	67
黃	3.0	3.6	3.0	3.0	3.12	3.16
촉 진 제 CZ	0.6	0.72	0.6	0.6	0.63	0.72

위의 表中 換算法 配合의 黃 및 촉진제량은 고무炭化水素 (고무분) 100部에 對해서 NR 및 재생고무 단독 배합에 의한 기준량에 따른 것이다.

이러한 기준량은 적당히 결정해도 좋으나 실제로 黃 및 촉진제의 量은 고무제품 및 加黃法에 따라 결정하는 것이 좋다.

##### a) 加算法

原料고무에 재생고무만을 加算하고 다른 重要 배합제를 그대로 사용하는 것으로 재생고무의 量이 다량일 때는 勿論 少量일 때는 黃 및 촉진제의 不足으로 고무의 物性에 異狀이 초래되기 쉬워 채용되지 않고 있다.

##### b) 置換法

原料고무의 一部를 재생고무로 치환시키는 方法으로 재생고무의 量이 소량일 때는 黃 및 촉진제의 조절이 不要하나 다량일 때는 조절하지 않으면 物性이 低下됨으로 別로 채용되지 않는다.

##### c) 換算法

고무분에 依한 換算法으로는 原料고무의 一部를 재생고무의 고무분 (고무炭化水素分)으로 치환하고 黃 및 촉진제도 재생고무의 고무분에 對한 必要량을 산출 배합하는 것으로 일반적으로 多用하고 있으나 재생고무를 혼용하지 않을 때 보다 有效고무분이 적게 되므로 製品의 物性は 떨어지게 된다.

有效고무분에 依한 換算法은 가장 合理的인 方法으로서 고무분 代身 有效고무분으로 置換하는 것이다.

위의 表 9에서 原料고무 中 20部를 1급타이어 재생고무(고무분 50%, 유효고무분 30% 때)는 67部 (20×100/30=66.7≒67)가 되고 黃은 原料고무에 對한 2.4部(80×30/100=2.4)와 재생고무에 對한 1.21部(67×50%×3.6/100=1.206)의 합계인 3.61部, 촉진제 CZ는 原料고무에 對한 0.48部 (80×0.6/100=0.48)와 재생고무에 對한 0.24部 (67×50%×0.72/100=0.241)의 합계인 0.72部가 된다. 그 외에 ZnO를 비롯한

충전제 및 연화제도 적절하게 조정되어야 한다.

### ② 原料고무와 再生고무를 混用하는 配合

이 形式은 裝品の 用途, 物性, 가격, 再生고무 混用 主要目的등을 고려해서 먼저 再生고무 中の 有効고무분 %를 알고 사용할 原料고무의 種類, 原料고무에 對한 再生고무의 混용率 등을 定하여야 한다.

일반적으로 有効고무분이 12~20% 정도에서도 加工 性は 좋다. 低級고무板類, 엿가의 型物類, 布卷 및 suction water hose 등에는 有効고무분이 20~35%로 多量 배합하는 경우도 보통이다. 또 原料고무 20部, 타이어재생 200部로 有効고무분을 20%로 하자면 배합 全量은 400部  $[(20+200 \times 30\%) \div 20\% = 400]$ 가 되어야 하고 逆으로 原料고무 20部, 타이어재생 200部로 배합 全量이 400部로 하면 有効고무분은 20%  $\{(20+200 \times 30\%) \div 400 \times 100 = 20\%$ 가 된다. conveyor belt cover 고무나 型物 등에서는 고무의 型 flow 性を 좋게 하고 균열성을 없애는 目的으로 原料고무의 20~30 phr 정도는 再生고무를 사용해도 좋은 結果를 얻을 수 있다. 그러나 彈性, 인열성, 굴곡균열성, 영구신장을 등이 特히 우수해야 하는 고급 고무배합에는 再生고무를 소량 혼용하는 것이 좋다

### ③ 再生고무만에 依한 배합

이 배합은 고무분은 勿論 程度, 粘着性, 加工性등을 알고 黃 및 촉진제는 勿論 연화제, 粘착제등을 조정하여야 한다.

再生고무는 같은 maker 라 할지라도 lot 別 品質不均一이 大部分이고 原料페고무에 따라서도 그 特性이 多變함으로 再生고무의 特性을 冷로오무의 混練判定法 (多用)으로 확인할 필요가 있다.

타이어 再生고무만의 배합은 押出時 수축이 크고 加工이 곤란함으로 製재생고무의 혼용이 권장되고 製재생고무만의 배합에서는 NR 와는 달라 黃의 靑량에도 blooming 이 없으며 촉진제의 靑량 (20~30%)으로도 scorch 性이 없지만 촉진제를 多量 사용할 때는 黃은 多量으로 사용하지 않는 것이 好다.

### 2) 再生고무의 混합법

Roll mixing metod 에 있어서 再生고무를 原料고무와 混用할 때는 兩者가 均일하게 混합되고 또 配合劑도 均질하게 분산된다는 것이 特徵이라고 할 수 있다.

再生고무와 原料고무는 直接 混합하기 전에 그 각각에 배합제를 分산시킨 다음 兩者를 混합하는 것이 好다.

再生고무의 混용량이 原料고무보다 적을 때는 roll 간

격을 조이고 미리 製재생고무를 2~3회 薄通해 두고 原料고무를 同一方法으로 3~4회 薄通한 다음 roll 간격을 2~3mm로 열어 素練하면서 미리 薄通해 둔 製재생고무를 加하여 混用한다.

製재생고무의 混용량이 原料고무보다 많을 때는 前과 反對로 製재생고무를 素練하면서 미리 素練해둔 原料고무를 加하여 混用시킨 다음 常法에 따라 배합제를 混합하는 것이 好다. 이 경우에는 原料고무에 製재생고무를 加하는 混용은 均一混用이 어려운 것이 보통이다.

製재생고무만의 배합에는 roll 간격을 조이고 製재생고무를 4~5회 薄通하고 roll 간격을 2~3mm로 열어 素練하면서 sheet 面에 구멍이 없을 때 배합제를 加하여 混합하는 것이 好다.

Banbury mixing method 에 있어서 素練하지 않은 原料고무는 먼저 原料고무를 投入 0.5~1.0分 (量의 大小에 따라 調節) 素練한 다음 製재생고무를 加하고 다시 0.5~1.0分 混用하고 (素練한 原料고무는 製재생고무와 함께 처음부터 投入해도 好다) 常法에 따라 배합약품을 加한다.

製재생고무만을 사용할 때는 製재생고무만을 소련, 상법으로 배합약품을 混합한다.

製재생고무는 batch 量이 다소 많아도 混합압력이 효과적이며 batch 量이 적거나 壓力이 부적합할 때는 内部온도가 110°C 程度로 오를 수도 있다. 또 大型 banbury (9호 이상)에 있어서 batch 량을 많게, 혼련을 보다 充分하게, 既 混練 製재생고무의 적당량(5~15kg)을 同時혼련등의 方法改善으로 小型 banbury (2~3號)와 똑같이 혼련할 수 있으며 banbury에서 batch-up한 다음 roll에서 黃 및 촉진제를 混합하는 것이 好고 또 大部分이다.

### 3) 應用配合法

#### ① 再生고무 混用配合作成

일반적으로 회망하는 配합은 유사한 配합을 작성해 본 경험자가 경험배합을 기초로 作成하는 것이 通례이지만 本고에서는 새로 작성하는 方法에 대해서 간략히 고쳐 한다.

먼저 順序를 살펴보면

- a) 配合의 目的과 條件
- b) 配合上 計劃
- c) 配合表 作成
- d) 實際 配合試驗
- e) 再調整 配合의 順이다.

그러면 順序에 따라 살펴보면

a) 配合의 目的과 條件은

中級 conveyor belt의 cover 고무로 製品의 引張強度가 120 kg/cm<sup>2</sup>, 신장율이 350% 以上으로 容積單價가 150원/l 以下라던

b) 配合上 計劃은

原料고무는 SBR 1500 : RSS #3 를 40 : 60 으로 하고, 재생고무의 加工성과 單價切下를 고려하여 타이어 재생고무를 同量使用하며, 製品의 物理 特性으로 보아 實製品에서 120 kg/cm<sup>2</sup> 가 밀려면 配合試驗에서 140 kg/cm<sup>2</sup> 를 目標로 함이 좋겠고, 그림 5에서 고무%와 인장강도-신장율 곡선으로 유효고무분 37.5% 정도가 좋다. 또 SBR의 사용으로 인장강도의 저하가 우려되나 多量의 carbon black 배합으로 유효고무분은 37.5% 로도 될 수 있겠으나 特性의 安定性을 고려하여 40% 로 한다.

c) 配合表 作成의 實例로서

原料고무는 SBR 1500 을 40,  
RSS #3 을 60,

재생고무 (1級 타이어재생, 50%)는 100 을 사용하고, 黃 및 촉진제는 表 10 과 같이 한다. 다만 아래 表 10 과 같이 細分하지 않고 全고무분에 對한 配合量을 決定해도 좋다.

表 10

品 名	SBR 1500	RSS #3	1級 타이어 재생 고무
黃	2.0	3.0	1.75
촉진제 DM	1.2	0.6	0.35
" D	0.4	0.2	0.15

유효고무분을 40% 로 할 때의 配合全量은  $[40(=SBR) + 60(=NR) + 100(=재생고무) \times 30\%] \div x \times 100 = 40\%$  로서 325 가 된다. 이 때의 배합고무분%는  $(40 + 60 + 100 \times 30\%) \div 325 \times 100 = 46.1\%$  이다.

黃 및 촉진제의 量은 表 10 에 의하면

$$黃 = 40 \times \frac{2}{100} + 60 \times \frac{3}{100} + 100 \times \frac{1.75}{100} = 4.35 \approx 4.4$$

$$Acc. DM = 40 \times \frac{1.2}{100} + 60 \times \frac{0.6}{100} + 100 \times \frac{0.35}{100} = 1.19 \approx 1.2$$

$$Acc. D = 40 \times \frac{0.4}{100} + 60 \times \frac{0.2}{100} + 100 \times \frac{0.15}{100} = 0.43 \approx 0.4$$

0.4 가 되고 총고무분에 對한 계산으로는  
고무분 =  $40 + 60 + 100 \times 50\% = 150$  으로서

$$黃 = 150 \times \frac{2.8}{100} = 4.2$$

$$Acc. DM = 150 \times \frac{0.8}{100} = 1.2$$

Acc. D =  $150 \times \frac{0.3}{100} = 0.45$  가 되는데 어느것이 나 좋다.

補強充塡劑는 carbon black (HAF)을 60部, 나머지는 탄산칼슘으로 한다.

기타 配合藥品은 ZnO=5, St.-a=3, paraffin=1, process oil (naphthen 系)=5, PBN=1로 하여 다음과 같이 配合表를 결정한다.

表 11 中級 conveyer belt cover 고무配合表,

SBR 1500	40
RSS #3	60
재생고무	100
黃	4.4
Acc. DM	1.2
Acc. D	0.4
ZnO	5
HAF black	60
탄산칼슘	44
St.-a	3
paraffin	1
process oil	5
PBN	1
	325.0

d) 配合試驗 結果로는 150°C에서 10분 press 가항으로

인장강도	144 kg/cm <sup>2</sup>
신 장 율	360%
경도(Hs)	63
비 중	1.29~1.30

배합고무의 단가 A 원/kg=B 원/l 이다.

이러한 順으로 物性 및 單價를 豫見한 다음 再三 配合를 調整하여 最終點에 달하여야 한다 사실 配合單價를 無視한 配合는 있을 수 없는 것으로 尙상 市價에 따른 단가를 朱書해 둘 必要가 있다.

② 再生고무만의 配合作成

일반적으로 재생고무만으로 배합할 때는 타이어재생만을 사용하면 미가황배합물의 수축이 크고 加工性도 곤란할 때가 많으므로 全재생(일반재생)의 혼용이 필요하다.

이 때 먼저 제품의 요구물성에 따라 유효고무분%를 결정하고 배합전체를 구상해야 한다. 產品이 신발저창, 포션식 호오스의 내면고무, press 고무板, 布縮式 고무板, 型物고무제품 등등을 고려하여야 한다.

型物제품의 배합예를 보면 유효고무분을 15%로 결정하고 타이어재생과 잡제생을 同量 사용한다면 재생 고무 中의 유효고무분과 배합총량을 계산한다.

타이어재생고무와 잡제생고무의 고무분 각각 50%, 45% 다면

유효고무분은  
 $(100 \times 50\% + 100 \times 45\%) \times 60\% = 57$  이 됨으로 유효 고무분이 15.0%로 할려면 배합전량은

$57 \div 15\% = 380$  이 되어야 한다.

여기서

고무분 =  $(100 \times 50\% + 100 \times 45\%) \div 380 \times 100 = 25\%$

유효고무분 =  $(100 \times 50\% + 100 \times 45\%) \times 60\% \div 380 \times 100 = 15.0\%$

黃 =  $94 \times \frac{3.5}{100} = 3.22 \approx 3.2$

촉진제 M =  $95 \times \frac{0.8}{100} = 0.78 \approx 0.8$

// DM =  $95 \times \frac{0.5}{100} = 0.475 \approx 0.5$  가 된다.

다음에 ZnO는 3.0 정도가 좋고 연화제는 재생고무의 다량으로 소량도 좋으며 st.-a는 1, 방향족 process oil을 3.0을 배합하고 安價로 중질탄산칼슘 100, 미립 중질탄산칼슘을 50, carbon black을 20으로 하여 다음 表 12와 같이 정한다.

表 12

타이어재생고무(비중 1.17) 100

잡제생 ( // 1.26)	100
黃	3.2
촉진제 M	0.8
// DM	0.5
ZnO #3	3
중질탄산칼슘	100
미립자 중질탄산칼슘	50
SRF black	19
St.-a	1
naphthenic process oil	3
	<hr/>
	380.5

가 된다.

참 고 문 헌

- ① JIS-K-6200, ゴム用語.
- ② 再生ゴム, 日本ゴム協會. p.3, 1970.
- ③ *ibid*, p. 32, p. 37.
- ④ ゴム試驗法, 日本ゴム協會. p. 606, (1963)
- ⑤ *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 16, 424 (1944)
- ⑥ *Ibid*, 17, 806 (1945)
- ⑦ ASTM-D-1416-58aT (1958)
- ⑧ 再生ゴム, 日本ゴム協會. p. 85, (1970)
- ⑨ *Rubber Age (N.Y.)* 70, 608 (1952)
- ⑩ 再生ゴム, 日本ゴム協會. p. 119, (1970)

<Topics>

Wax의 結晶化에 미치는 充填劑의 영향

Butadiene(70)/methyl styrene(30)의 copolymer인 원료 고무에 channel black, lamp black, silica系, whiting系 充填劑를 사용한 加黃고무 表面에 생기는 wax-film의 결정구조는 가황고무에 사용된 충전제의 종류에 의존되는 것으로 충전제의 活性이 크면 클 수록 wax의 결정구조는 더욱 치밀하게 되고 충전제에 대한 wax의 密着性이 一層 增大되면 그 결과로서 加黃物에의 密着이 일어난다.

또 carbon black의 배합량이 증가되면 wax粒子的 크기는 적어지고 wax-film의 밀도는 크게 된다는 것이다.

日本고무協會誌, 44, 789 (1971)에서

Micro-wave heating system의 연속가황용 배합

고무를 micro 波로 加熱할 때 그 損出係數에 의존되는 경우가 크다.

일반적으로 利用되고 있는 2450MC에 있어서 損出

係數와 온도와의 關係는 損出係數가 높을 수록 早期가 열되는 것으로 알려지고 있다. 原料 고무로서는 NBR, CR와 같은 極性고무의 가열속도는 빨라서 약 30~35초로 200°C까지 될 수 있지만 NR와 같은 非極性고무는 다소 加熱이 힘들고 충전제로서는 carbon black이 유효하다. 종류에 따라 그 효과는 다르며 channel black 보다는 furance black이 가열속도가 빠르다. 또 淡色系의 충전제는 carbon black 보다는 가열성이 떨어지는 것으로 淡色 非極性고무 배합물에 極性고무를 혼합하는 方法이 있으나 物性을 變化시킬 뿐 아니라 高價로 되는 缺點이 있다.

Rubler Chem. & Technol., 44, 294 (1971)에서

Furan 樹脂 blend에 의한 고무의 改質

고무에 furan系 樹脂를 blend하는 것으로 처음에 furan수지에 sulfone 산·金屬鹽化合物·鑛산과 같은 ion 촉매를 가하여 80~200°C에서 열처리 시킨 것을 고무에 blend한 改質고무는 高度의 耐熱性과 化學的 安定性을 가진다고 한다(U.S.S.R. 178, 093(1966)).

日本고무協會誌, 44, 712 (1971)에서