

再生고무의 製造工程과 그 使用法

編 輯 部

1. 序 言

天然고무가 고무樹園의 合理的인 栽培에 依한 量産과 물결처럼 밀려드는 各種 合成고무의 生産에도 불구하고 再生고무는 아직도 무시못하고 있는 실정이다. 再生고무란 加黃고무를 物理的 또는 化學的 方法으로 처리하여 解重合(脫黃)하여 粘着성과 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 狀態로 行하는 것을 加黃고무를 再生 한다고 말한다. 脫黃이란 工業的으로 是 加黃고무에서 彈性을 除去하고 粘着성과 可塑性을 부여시키는 것이며 또 加黃고무에서 結合된 黃을 除去하여 未加黃狀態로 한다는 意味도 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 不可能한 것이다. 이러한 再生고무는 1839년에 Charles Goodyear(美國)와 Thomas Hancock(英國)의 加黃法 發明以後 1846년에 冷加黃法의 發明者인 Alexander Parkes가 最初로 再生方法을 發明하였다. 이는 廢고무를 표백본 용액으로 煮沸하면 壓力에 따라 용이하게 한덩어리로 되는데 이것을 熱alkali 용액으로 세척하여 고무를 회수한 方法이다. 그 후 1858년에 H.L Hall에 의한 pan法(Heater 법 U.S.P. 22,217), 1890년에 A.H Marks의 Alkali法(U.S.P. 635,141), 1913년에 J.A. Cutler의 中性法(U.S.P. 673,057), 1934년에 R.R Gross의 高壓蒸氣法(U.S.P. 1,963,943), 1937년 P.Meyer의 엔겔法(G.P. 699,457)등 속속 나오고 있다.

2. 一般的인 製造工程

再生고무는 加黃된 페타이어나 튜브 그리고 잡다하게 뒤섞인 廢고무들을 熱이나 化學的 시약으로 처리하여 실제적인 고무配合물의 탈황이나 再生이 原來의 大小상태에 영향을 미치게 함으로써 再工程 再配合 再加黃된 生成物을 말한다. 再生工程에서 실제로는 고무의 解重合에 기초를 두고 있다. 이 解重合은 分子鎖의 溫度에 의한 절단이나 가교결합의 점에서 酸化시킴으로써 일어난다. 또 가교결합의 파괴나 절단에 의해서도 일어난다. 양측 다 결합황이 들어있으며 再生의 利點은 이 結合黃이 있기 때문이다. 재생의 形態를 결정하는데에는 두가지 要素가 있다. 첫째 再生이 이루어지는 廢품의 形態이며 둘째는 廢품의 再生되는 工程이다. 가장 重要한 原料物質은 페타이어이다. 이것은 공급이 많고 잘 분해되어서 수집하기가 쉽다. 타이어의 고무질은 매우 좋으며 낮은 가격에서 고무의 탄화수소의 %가 높다. 타이어에서 發生하는 問題들은 때대의 部分에 들어있는 타이어 조직 섬유 때문이다. 섬유들은 蒸解法과 같이 物理的 또는 化學的 方法으로 제거시켜야 한다. 再生工程은 3가지 主要한 方法으로 나누어지고 그 중 두가지 方法은 物理的인 方法이며 하나는 널리使用되는 化學的 方法이다. 가황된 廢고무는 ground되고 이때 解重合을 爲하여 熱處理되며 마지막에 強 摩擦에 의해 정는 工程이다. 廢고무는 分離하여 解重合 단계에서 使用할 수 있도록 적당한 크기로 만든다. 이 때 분쇄기로 잘게 썰거나 분쇄시킨다. 분쇄기는 두개의 무거운 강철바퀴가 수평으로 되어 있으며 서로 다른 速度로 회전한다. 바퀴表面은 잘게 주름이

잡혀있어 절단하는 가위 역할을 한다. 타이어의 경우 bead wire 는 cracker mill로 파쇄되고 조업중에 골라 내게 될지도 모르는 다른 철분의 物質들과 함께 magnetic 분리기로 제거시킨다. 분쇄된 저장품들은 적당한 크기의 체로 쳐서 운반된다. 조적이 없는 폐품을 얻기 위한 解重合 工程은 screening, aspirating, sizing-step 으로 행해진다. 파쇄된 고무 섬유는 고무로 부터 섬유를 제거시키기 위해 hammer mill 과 beater 를 통과시킨다. 체로 쳐진 物質들은 마지막고무와 섬유로 분리가 되는 air-flotation table 로 옮겨진다. magnetic 분리기를 거친 후 고무가루는 저장 탱크로 옮겨진다. 解重合 工程의 方法은 5 가지 重要的 과정으로 나눈다.

1) digester 2) heater or pan 3) 고압스팀 4) Lancaster Banbury 5) reclaimater digester 工程은 ground scrap, 물 그리고 再生劑와 脫섬유제를 steam jacket 된 교반 장치가 있는 고압솥에 넣는다. 이때 batch 반응로는 370~405°F에서 5~24 시간 동안 반응시킨다. 이 시간 동안에 고무는 부분적으로 脫黃되고 軟한 微粒으로 된다. 타이어나 다른 生成物로 부터 섬유는 가수분해되어 溶液속에 있게 된다. 再生劑는 phenol alkyl sulfides, disulfide, thiols amino compound 와 같은 여러가지의 化學的 軟化劑가 같이 Petroleum Coaltar-base oil 과 수지에 使用된다. 加黃된 天然고무는 再生劑가 없어도 再生시킬 수가 있다. 경화된 S.B.R. 은 이러한 再生劑나 觸媒가 必要하다. 再生劑는 一般적으로 高분자쇄를 觸媒의 作用에 의하여 酸化파괴되고 黃의 加교결합을 酸化시켜 파괴시킨다. 탈섬유제는 가성소다 열화아연 열화칼슘 등이다. 폐품 타이어에는 SER 과 같은 合成 고무의 存在는 가성소다 대신에 금속열화물의 使用이 불가피해지며 이것은 가성용액이 digestion 하는동안 연하게 하는대신 SBR 에 영향을 미치는 열경화성을 만들어 내기 때문이다. 전후에 batch 는 분쇄된 섬유나 전액체로 부터 고무가 없도록 닦아 낸다. 씻어낸 생성물은 약한 알칼리이거나 화학적으로 中性이다. 씻어낸 고무는 Slurry 形態로 되어 있는데 탈수 가압하고 수분이 正常 狀態로 되는 뜨거운 공기 건조기에 보낸다. Heater or pan 工程은 타이어에서 점질을 벗겨낸 內部 tube 나 tread 와 같이 또는 機械的인 方法으로 섬유가 제거 되었거나 원래 섬유가 없는 폐품을 使用한다. 폐품은 蒸解法보다 훨씬 효율하다. 이것은 再生油와 함께 open mixer 속에서 配合된다. 混合物은 open pan 속으로 방출되고 큰 horizontal heater 속에 통과시킨다. 335°F~385°F 의 蒸氣를 2~18 時間동안 heater 속에 통과 시킨후 부분적으로 解重合된 고무 cake 는 pan 에서 除去시킨다. 加熱된 cake 는 분쇄되고 설명한 것과 같이 끝을 맺는다. heater process 는 裝置가 아주 간단하고 세척이나 건조 과정이 없기 때문에 널리 使用된다.

고압증기 공정은 고압솥에 섬유가 없는 폐품이나 再生劑를 使用하여 만든다. 고무를 解重合시키기 위하여 반응로속에 8000~1000 기압 520~550°F 의 증기를 1~10 분동안 보낸다. 再生된 物質들을 갑자기 압력을 낮추어 Cyclone Collector 속에 붙여넣고 분해시킨다. 고무는 正常的인 方式으로 處理된다. Lancaster-Banbury process 는 섬유가 없는 폐품이나 再生劑 그리고 탄소를 고속 高壓양수 Banbury 속에서 混合시켜 만든다. 425~550°F 의 溫度에서 강하게 전단작용을 시킨후 250~300°F 로 냉각시켜 정제기에 방출시키고 아래 설명처럼 處理한다. Reclaimator process 는 digester 나 heater process 에서 使用한 것과 같이 解重合시키기 위해 같은 再生劑나 觸媒하에서 350~400°F 에서 scrap 作業에 의하고 機械的으로 脫섬유된 scrap 의 좋은 ground 를 使用하여 만든다. Reclaimator 는 chamber 벽을 따라서 物質을 強하게 하거나 作用시키기 爲해 screw 가 있는 수평원통으로 되어 있다. chamber 는 한끝에 feed opening 을 가지고 방출구에서 orifice 로 제한한다. Reclaimator 에서 反應時間은 1~5 분 정도로 매우 짧다. 放出된 物質들은 sheet 로 정제되거나 slab 形態로 추출되거나 또는 분말로 된다. 분쇄라고 하는 再生조작의 마지막 단계는 진흙이나 탄소 그리고 연화제와 같은 약간의 강화제로 Banbury 속에서 이미 說明한 여러가지 過程에서 생긴 物質들을 混合시키거나 配合시키는 것이다. 再生은 roll 표면사이에 높은 마찰비를 가지고 있는 짧은 두개의 roll mill 에서 예비 정제를 한다. 처음 정제기를 거친 sheet 의 크기는 0.010 in. 이다. 재성은 0.002~0.005in. 의 두께로 만들기전에 외부 물질을 제거시키기 위해 strain 된다. 여과기는 기계 머리 부분에 두개의 강철판에 구멍이 뚫린 사이에 철사체가 있는 extruder 이다. strainer 는 外部 物質을 除去 시킬 뿐만 아니라 再生을 配合시키고 가소 시킨다. 딱딱하고 부적당하게 재생된 分子들은 roll 에 남아있고 주기적으로 제거시켜 찌꺼기로 판다. 찌꺼기는 낮은 가격으로 성형되는 물건에 使用된다. 정제기를 거친 종이장처럼 얇은 再生 sheet 는 북의 상치를 수리하고 1 in. 두께로 자른다. slab 는 활석을 뿌려서 고무 生産品에 使用하기 위해 준비해 둔다.

폐품의 형태에 따라 분류하면

whole tire, 1 st quality,	inner tube, black
whole tire, modified	inner tube, red.
peel	inner tube, butyl
carcass, gray	tire curing bag
carcass, black	mechanical and sundries.

Whole tire 1 st quality 는 reclaim plant 의 工程에 必要한 混合物을 最小의 比로 가지고 있는 반면에 modified whole tire 는 많은 비율의 混合物을 가지고 있다.

peel은 때대에서 除去되고 섬유가 없는 폐품 tire의 treat부분이다. Gray carcass와 검은 내부 tube등 붉은 내부등은 천연 폐품으로 만들어지며 black carcass는 천연고무와 SBR의 배합물을 가지고 있다.

3. 폐고무의 選別

再生고무의 製造工程을 大別하면 a) 選別(準備部門) b) 粉碎工程 c) 脫黃工程 d) 精碎工程等이며 粉碎工程과 精碎工程은 機械的 操作이며 脫黃工程은 熱化學的 工程으로 再生劑의 選擇과 脫黃條件을 決定해야 하는 外에는 모두가 機械的 操作으로로서 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. 둘째로 폐고무의 貯藏에 있어서도 老화를 防止할 수 있도록 直射光線을 피하거나 屋外貯藏 및 屋內貯藏의 必要性等도 注意하여야 한다. 폐고무의 選別에는 製品의 種類別, 色相別, 含有된 고무成分의 量 고무質의 老化 程度에 따른 選別로 나눌수 있다.

3-1. 製品의 種類

폐고무中 가장 많이 利用되는 自動車用 타이어에서도 소형승용차용과 bus나 truck용은 使用 目的에 따라 SBR의 混合比가 다르므로 다시 말하면 NR와 SBR은 脫黃過程이 多少 다르므로 區分되어야 하며 tubeless 타이어등을 內面의 고무에 依한 密氣性 滲기 防止等으로 HR의 混用 또는 약간 未加黃 고무의 부착등으로 脫黃工程이나 粉碎過程에 차이점이 있으므로 이 역시 區分되어야 한다. 또 총고무류는 갑피와 저창등으로 區分하며 布靴은 보통 同一하게 취급 된다. 以外에도 호오스, 콘베어고무벨트, 스폰지고무, air bag, 의료용 고무, 各種工業用品, 工場 폐고무等도 必要에 따라 細分되어야 할 것이다.

3-2. 含有된 고무의 種類

고무의 再生機構에서 NR나, SBR나, 기타 合成고무냐에 따라 加熱만으로, 再生劑의 첨가, 기타 特殊法等으로 脫黃工程이 다르게 됨으로 폐고무의 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의 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 軌化劑, 可塑劑, 顔料, 充填劑 安定劑와 같은 配合 物質의 防害 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 判別할 수 있는데 表 1에 燃燒 시험法에 의한 고무의 識別을 나타 내었다.

表 1. 燃燒試驗法에 依한 고무의 識別

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. 고무 特有의 냄새를 나타내거나 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.

NBR: 直時點火되며 窒素系(단백질)의 特臭를 내며 自然性이 있다.

CR: 直前 點火되나 自然性은 없으며 軟化되고 炭이 잔유한다. 鹽酸 臭氣를 나타낸다.

IIR 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 polystyrene(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 特徵이다.

Silicon 고무: 若干의 白煙과 火炎을 내면서 연소되고 焰에서 꺼내면 部分 現象이 나타나고 그 위에 白灰가 남는다. glass板을 불꽃위에 대면 silicon白粉이 남는다.

多黃化物系 合成고무: 點火가 容易하며 煙이 없는 靑色이며 黃이 타는것과 같은 炎을 내며 SO₂의 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.

PVC: 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 있고 溶融 滴下하면서 탄다. paraffin의 臭氣를 낸다.

Ebonite: 直時 點火되고 自然性이 있으며 팽창될뿐 軟化되지 않는다.

2) 熱分解 試驗法

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 0.5g 을 試驗管(10×75mm)에 넣고 glass 導管(外經 4mm)을 cork 로 연결한 다음 gas burner 로 加熱한다. 따로 試驗管에 試藥 II 1.5ml 를 넣어 熱分解로 發生되는 gas 를 液(시약 II)中에 넣어 色의 變化를 관찰한다(試藥 II). 試藥 I 을 1.5ml 넣은 試驗管 에도 같은 方法으로하여 分解가 끝나면 그 용액을 2~3 表 2.

분 방냉하였다가 가만히 흔들어 試藥中의 小滴의 位置 및 色의 變化(처음의 色)을 觀察한다. 마지막으로 그 반응액을 다시 다른 試驗관(16×150mm)에 옮기고 methyl alcohol 5ml 를 注加하여 水浴上에서 2~3 분 加熱 하고 色變化(가열후의色)를 觀察한다. 이렇게 시험한 結果는 表 2 와 같다.

Burchfield 試驗의 色色

物 質	試 藥 Ⅰ			試藥 II
	처음의 色	滴의 位置	가열후의 色	
空 試 驗	엷은 黃	—	엷은 黃	綠
NR	褐	液中的 懸垂	靑 紫	〃
SBR	黃 綠	底部에 피이다	綠	〃
NBR	燈 赤	—	赤	〃
CR	黃	—	엷은 黃	赤
11R	黃	上層에 뜬다	엷은 靑綠	綠
CR/NBR	橙 赤	—	赤	黃赤
Isoprene(califlex IR)	엷은 靑	—	진한 靑	—
Butadiene 고무(Diene)	〃	—	靑	—
EPDM(Royalene)	〃	—	〃	—
Urethane(Adiprene)	黃	—	茶色을 띤 엷은 黃	—
P V C	〃	—	黃	赤
PV Ac	〃	—	엷은 靑綠	綠
SBR/NR(1 : 1)	橙 綠	—	綠 靑	綠

天然고무는 독특한 紫色을 나타내는 것이 特徵이나 같은 構造인 Isoprene 은 NR 와 다르며 또 NR 을 Benzene 에 溶解 시켜 NaOH solution 으로 長前間 環流 煮沸한 후 水洗하고 methanol 로 再沈澱 시켜 시험하면 靑色이 뚜렷하게 되며 violet 色은 거의 不現이다. 한편 단백질을 含有한 物質은 어느것이나 赤紫色을 나타낸다. 이런것으로 보아 NR 은 炭化水素에 따른 靑紫色과 단백질에 의한 赤紫色의 混合色으로 推定되기도 한다.

試藥 I ; p-dimethyl amino benzaldehyde 1.0g과 hydroquinone 0.01g 를 純 methanol 100ml 에 용해시키고 Conc HCl(비중 1.18) 5ml 와 ethylene glycol 약 10ml 를 加하여 比重이 25°/4° 에서 0.851 이 되도록 調整한다.

試藥 III ; 구연산 나트륨 2.00g, 구연산 0.20g bromo cresol green 0.03g 및 methanyl yellow 0.03g 을 물 500 ml 에 용해한다. 위의 試藥 I 은 Butyl 고무(11R)와 低比重 熱分解 生成物을 區別할 때 使用되는 것으로 갈색병에서는 數個月간의 保存이 可能하고 試藥 II 에서는 色相이 綠色인데 식초산의 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 알카리성으로 되는 物質의 區別에 有效하다.

3) Spot Test(반점시험)

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. 이때 미리 濕潤用試藥에 적시어 둔 試驗紙를 加熱인두에서 약 5mm 되는 上 지점에 두면 熱分解로 發生되는 煙에 접촉되어 色變化를 일으키는데 試驗은 엷은 갈색이며 熱分解가 빠르면 4~6 초로 끝내어도 좋으나 NR 나 SBR 는 色이 試驗紙의 뒷面에 보일때 까지 하여야 한다. 調製는 다음과 같이 한다.

試驗紙 A(CR-NBR 試驗)

식초산구리 2.0g 과 methanyl yellow 0.25g 을 methanyl alcohol 500ml 에 溶解시킨 溶液에 濾紙를 적시어 말린다음 적당한 크기로 잘라 두었다가, 따로 만든 即 benzidine dihydrochloride 2.5g 을 methyl alcohol 500ml 와의 混液에 녹이고 hydroquinone(0.1%) 水溶液 10ml 를 加한 溶液(갈색병에 保管)에 使用 直前에 적시어 試驗에 사용한다. 試料가 鹽素를 含有하고 있을때는 生成된 鹽酸의 作用으로 因하여 鹽酸基지시약으로 赤色이 된다. 이 方法으로 염소를 含有한 고무에서도 같은 結果를 나타내지만 주로 CR 또는 P.V.C의 시험에

有效하다. NBR 나 nitrile 基를 함유할 때는 nitrile 의 存在로 綠色이 된다. 이 benzidine 과 식초산 구리의 試驗液은 공기중의 HCN 의 확인에도 쓰이는데 色은 보통 靑色이나 靑鹽基 指示藥으로 綠變한다. 鹽素 및 nitrile 을 모두 含有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 各各 明白하게 나타난다. 질소나 염소를 含有치 않은 고무는 色의 變化가 없고 다만 乾燥部分이 暗色으로 된다.

試驗紙 B(11R 試驗)

濾紙를 적당히 잘라 試驗直前에 다음 溶液 即 黃色 酸化水銀 5.0g 을 濃硫酸(比重 1.84) 15ml 에 물 80ml 를 加한 混液에 加하여 酸化物이 充分히 溶解할 때 까지 加熱시켰다가 냉각시키고 물을 加하여 1l 되도록한 溶液에 적시어 試驗에 사용한다. Butyl 고무의 熱分解 生成物에 對해서는 輝黃色을 나타내지만 NR 및 SBR 에서는 열은 褐色을 나타낸다.

試驗紙 C(NR-SBR 試驗)

P-dimethyl amino benzaldehyde 3.0g 과 hydroquinone 0.05g 을 ethylther 100ml 에 溶解시킨 溶液에 濾紙를 적시어 말리고 적당한 크기로 잘라 두었다가(이 試驗紙는 褐色병에서 보관하여야 하며 數週가 지나면 aldehyde 의 酸化로 呈色反應이 나빠지므로 數週 以內에서 使用 되어야 한다) 試驗 直前에 別途로 만든 三鹽化 食초산 30.0g 을 i-propyl alcohol 100ml 에 녹인 溶液에 적시어 試驗에 使用한다. 이 試驗은 NR 와 SBR 을 識別하는 가장 有效한 것이다. NR 와 SBR 가 同量 blend 되었을 때는 SBR 인 때의 色인 綠色에 유사한 色을 나타내나 多少의 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 무방하였다. 위의 이러한 方法들은 많은 試料를 단시간內에 처리하기에는 편리 하지만 조성을 全然 알수 없을 때는 열분해 시험이 편리하다. 다음은 spot test 에 依한 呈色 反應을 보던 다음 表와 같다.

表 3. Test 에 依한 呈色 反應

고무 種類	CR-NBR Test	11R Test	NR-SBR Test
CR	赤	변화없음	綠
NBR	綠	엷은 褐	黃 綠
CR/NBR	綠/綠※	〃	綠
11R	변화없음	黃	엷은 紫
NR	〃	褐	靑 綠
SBR	〃	褐	綠

※ 젖은 部分은 綠 건조部分은 赤色으로 變함.

4) Parker 法

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 切른 試料面에 떨어뜨려 反應이 일어나는 時間을 測定한 것으로 反應이 일어날 때는 적은 기포가 구름처럼 일어 남으로 容易하게 식별될 수 있다. NR 또는 CR 는 6~10 초만에 反應이 일어 나지만 SBR 또는 NBR 은 3分 以上을 요한다. 이 反應에 있어서 混液과의 接觸面은 새로 切른 表面이라야 하며 이미 잘려진 表面은 酸化에 依하여 反應이 늦어진다. 또 탄산 칼슘과 같은 氣體를 發生시키는 充塡劑가 含有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 대부분이 NR 와 SBR 의 단독 또는 Blend 物이 많으며 NR/SBR 의 Blend 比에 따른 反應時間을 보면 다음 表 4 와 같다.

表 4. NR/SBR blend 量과 混酸과의 反應性

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

위 表에서 SBR 의 blend 比가 25% 以下일 때는 反應이 急速하나 50~90% 에서는 反應이 완만하지만 1분 이내이고 100% 에서는 3分 以上을 要한다. 이러한 Parker 方法은 자동차용 tread 와 이와 유사한 配合物의 식별에 특히 有效하다.

5) 其 他

위와 같은 方法 이외에도 最近에는 機器를 使用하는 方法이 있으나 精밀도는 좋지만 分析 時間이 길고 설비비가 高價임으로 폐 고무의 식별용으로 부적당하다. 폐 고무의 식별에 어떠한 方法을 利用하더라도 식별하는 자는 고무에 관한 지식에 富야야 한다. 특히 11R 의 再生에 있어서는 配合物의 加黃이 sulfur 加黃이 아닌 不能和性 고무나 軟化劑가 存在하는 resin 加黃일 때는 상당히 어려우며 11R 이외의 다른고무의 少量 混入에도 品質이 粗惡해진다. 11R tube 再生고무중에 천연고무 tube 再生이 5% 만 混入되어도 가황후의 引張強度가 30여% 가 저하되고 發泡性도 甚하다는 E.B. Bunsenberg 가 있다. 含有된 고무의 種類나 含量을 측정하는 것이 손쉬운 일 이 아니고 이를 모르므로 인하여 再生고무의 品質 低下는 勿論, 再生의 不能까지 초래되는 일 이 있는 것인바 理想的으로는 폐고무업자, 再生고무업자, 제품업자 상호간의 理解있는 協調가 무엇보다 必要할 것이다.

以外에도 색상에 의한 選別 即 色, 안료, 充楨劑 등에 따라 選別하는 方法, 함유된 고무분의 量에 의한 選別로는 함유량이 적은 페고무를 무작정 재생함으로써 再生고무의 品質을 低下를 초래하게 됨으로, 페고무의 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 따라 選別하는 것은 新品과 老化品の 再生시간의 차이가 있으며

表 5. 각 섬유유 의 染着性 및 呈色反應

섬유	염료 또는 시약	Shirlastain A	요오드, 구리 세린, 황산	염화아연, 요오드	neocarmin 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	黃 橙	濃 黃	暗 靑	深 綠
羊 毛		黃(加熱하면黑) 을 띠면 紫	〃	淡 黃	黃	綠
uiscose rayon		선명한 淡紅	深 靑	赤 紫	赤 紫	赤 紫
acetate		綠 黃	濃 黃	黃	綠 黃	淡 綠
nylon		赤褐(熱) cream黃(冷)	紫 褐	茶	綠 靑	淡 赤 褐
vinylon		—	濃 靑	暗 靑	—	綠 靑
Salan-chlororide		不 染	—	—	—	—
polyvinyl		〃	不 變	不 變	無色(淡灰)	—
dynel		〃	明 褐	〃	—	—
Telilene		不 變	不 變	〃	—	—
orlon		不 染 橙 紅(熱)	〃	溶 解	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 試料를 Shirlastain A 水溶液中에 1分間 浸漬한 다음 꺼내어 水洗한다.

Iodo-glycerine-H₂SO₄에 의한 試驗

A液~KI 3g을 水 60ml에 녹인 다음 I₂ 1g을 加하여 溶解 시킨다.

B液~水 20ml에 濃 H₂SO₄ 60ml를 서서히 加하고 發熱이 없을때에 glycerine 60ml를 加한다. A液을 水로 約 10倍로 희석한 다음 試料를 室溫에서 數分間 담갔다 여지로 닦은 다음 B液에 10~30초간 담갔다 多量의 물로 充分히 水洗한다.

鹽化亞鉛—Iodo에 의한 試驗

鹽化亞鉛 20g을 물 10ml에 녹인 것과 KI 2.1g 및 I₂ 0.1g을 물 5ml에 녹인 것을 混合한다. 만일 침전이 생기면 上澄液을 取하고 여기에 I₂ 0.3g을 加하여 暗所에 保存한다. 이 液에 試料를 2~3分間 室溫에서 담갔다 여지로 닦아 잘 水洗한다.

neocarmin W에 의한 試驗

試料를 neocarmin W 수용액 중에 3~5분간 담갔다 取하여 水洗한다.

malachite Green-Oxamine Red에 의한 試驗;

0.1% 中性 malachite green 沸騰液 水溶液中에서 試

과 老化品으로 檢査성, 硬化를 나타내는 것은 選別 되어야 하는데 新品보다는 약간 老化된것이 再生에는 좋다. 고무 製品에 混用된 섬유유는 주로 나이론, 玆紗, rayon 등이다. 이들 섬유유 의 회수로 防音材料 기타 packing 등의 製造材料로도 가치가 있는 것으로 참고로 각종 섬유유에 대한 混合염료의 染着性 및 試料에 의한 呈色反應을 表 5에 나타낸다.

料를 15~20초 동안 침지, 取出하여 溫水로 短時間 水洗하고 다시 Oxamine Red 0.1% 沸騰水溶液에 15~20초 침지 取出하여 溫水洗 한다. 특히 最近 nylon 만을 식별하는 方法으로 即 Burchfield 試藥 I에 의한 nylon 의 呈色反應은 加熱後에 짙은 赤色을 나타내지만 다른 섬유유는 그렇지 않다. 이 試驗은 熱分解 氣에 대하여 行하는 것으로 섬유유에 고무가 붙어 있어도 反應에는 無關하다. 그러나 같은 呈色을 나타내는 NBR이 붙어 있을때는 별도로나 그런 염려는 적으므로 타이어 페고무를 대상으로 할때는 극히 簡便하고 有效한 方法이다

4. 脫黃工程

再生고무 製造工程中 唯一한 化學工程의 하나로서 여러가지 方法이 있으나 現今 가장 많이 利用되는 몇 가지에 對하여 열거해 보면, 무엇보다도 脫黃에는 再生劑의 添加가 必要하다. 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의 再生고무의 要求物性等에 따라 다르나 再生劑의 量은 보통 oil法에서는 10~15%, 蒸解法에서는 15~20%로 광범위하고 그 混油方法으로는 소정의 mesh로 분쇄하고 섬유유를 제거한 고무 粉末에 스펀덱사, 리본카렌다 또는 고속 회전기를 利用한다.

Pan法에서는 pine tar가 主用되었으나 수요에 따른 가격, 수급사정등에 영향이 크며 pulp(아황산 pulp) 폐액을 사용할 수도 있다. 최근에는 저중합 액상 cumarone 수지가 利用되며 앞으로 有望視 된다. 이 외에도 dipentene 이나 各種 作해제의 混用도 利用되는데 pan法에서는 再生劑의 적절 사용이 가장 重要하다. pan의 材質은 熱傳도가 均一한 것이 좋고 고무와의 粘着을 막기 위해 종이를 까는 수도 있으며 고무의 적재량이 많으면 응집 現象이 일어나기 쉽다. NR은 보통 15kg/cm²에서 4~5시간이면 좋은 條件이나 SBR의 混用을 위해 20kg/cm² 정도에서 단시간의 처리가 좋으며 장시간은 alkali로 硬化되는 경우가 있다.

蒸解法(digest)은 歐美에서는 옛부터 주로 使用되어 오던 方法으로 日本에서는 大戦後에 거의가 이 方法이고 美國에서는 70% 이상이 아직도 이용되고 있다. 섬유가 混入되어도 좋으나 粉末고무는 10~20 mesh로 해서 一重 또는 二重釜(再生劑의 응축 또는 회석이 없어 좋다)에 넣어 再生劑와 물을 포함한 증기를 취입하여 탈황시킨 후 수세, 건조, 정제 한다. 배합예를 보면 고무粉 1,000, 輕油 50~75, 重油 또는 pitch 50~75, CaCl₂ 15, 水 100, 증해시간 증기압 80 lb/in²에서 30分→250 lb/in²에서 3시간, 이蒸解法의 장점은 유리황이 제거되고 고무中の 老化防止劑, 가스제가 제거되어 非汚染性인 再生고무가 얻어진다는 것이고 단점은 試藥의 回收가 어렵고 제조후 腐蝕시간이 길다(수세 및 건조)는 것이다. 리그레메타法은 연속 탈황법으로 1947年 U.S. Rubber Reclaiming Co.에서 開發된 것으로 美國 英國 오스트라리아에서 주로 利用되는 方法으로 oil再生法과 비슷하다. 섬유를 제거한 30mesh 정도의 고무粉이 리그레메타라는 脫黃機를 通하면서 재생제의 첨가와 함께 스크류(고온)를 通過하여 약 3分間에 탈황된다.

고속회전 발열법은 리그레메타法과 비슷하나 특수고무 자가용 제조에 좋다. 고속으로 회전되면서 재생제가 첨가되고 회전열(150~200°C)로 가스화(10~15分)된다.

이외에도 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. 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), 엔겔게法(1937, P. meyer, G.P. 699, 457), Bemelmans法(1938, E. Bemelmans, U.S.P. 2, 131, 685)등이 있다.

5. 再生 고무 使用法

5-1 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

品質的인 特性外에 보통 NR보다 가격이 저렴하여 배합 원가가 절하된다. 다른 原料고무나 再生고무와의 가격 比較는 다음 公式를 利用한다,

$$\frac{\text{재생고무의 가격(원/kg)} \times \text{재생고무의 比重}}{\text{재생고무의 고무分(\%)}}$$

2)分出 및 押出作業이 容易하다.

天然 또는 合成고무 配合物보다 재생고무의 混用으로 分出, 押出作業이 훨씬 容易하여(윤활제와 같은 작용을 한다) 결과적으로 生産能力을 증대시킨다.

3) 팽창 및 수축이 적다

一般的으로 未加黃 고무는 押出時에는 팽창되고 分出前에는 수축되어 적당한 치수를 맞추기에 곤란한 점이 있으나 再生고무를 混合함으로써 原料 고무만으로 된 未加黃고무에 비해 加工時의 팽창 및 수축이 相當히 적어 加工이 容易하고 最終 生産品의 型狀이나 치수가 正確하게 된다.

4) 可塑性의 安定化

NR의 혼련에 의한 가스성의 급증 또는 不均一性에 비해 再生고무는 그 영향이 극히 적어 가공을 容易하게 하고 제품에 均일성을 유지시키는 效果가 좋다. 그러나 積착성과 유연성이 증가 됨으로 roll 간격을 극도로 조여서 정제하던 다소 가스성을 개질할 수 있다.

5) 熱에 對한 敏感性을 적게 한다.

再生고무 未配合의 未加黃 原料고무 配合物은 一般的으로 熱에 敏感하여 溫度의 上昇에 依한 軟化 即 熱感受性이 큼으로 加工 途中이나 加黃初期에 型變型이 容易하나 재생고무의 混入으로 이러한 缺點을 감소시킬 수가 있다.

6) 加工中 發熱이 적다

加工中에 發熱이 甚하면 Scorch 現象이 일어나기 쉽다.

7) Reversion 現象이 적다

과가황(over cure)에 依한 軟化現象에 있어서 再生고무의 配合量에 따라 이러한 경향을 줄일 수 있다.

8) Carbon black과 ZnO의 節約

타이어 再生고무와 같은 高 Carbon black 含有 再生고무의 配合으로 Carbon black의 配合量을 줄일 수 있고 再生고무중에 含有된 ZnO로 因하여 이의 配合量도

결약될 수 있다.

9) Press 加黃때 고무 흐름성을 調節

Belt 나 型物 加黃때에 고무흐름성의 大小에 따라 제품의 型에 影響에 많은데 再生고무의 配合으로 조절할 수 있고 또 作業이 아주 수월하게 된다.

10) 加黃平坦性を 준다

再生고무의 配合으로 加黃速度的 변화가 거의 一定한 即 加黃平坦性이 현저하다. 이러한 점은 alkali 法 再生고무와는 달리 特別히 oil 法 再生고무의 特徵이다.

11) 耐老化性 耐候性이 좋다

再生고무 配合. 加黃品은 一般的으로 耐老化性 및 耐候性이 좋다. 再生고무는 이미 加黃, 혼련 산화등 苛酷한 處理로 고무 炭化水素가 그 이상의 변화없이 安定化되어 있고 一部の 老化防止劑가 再生工程中 除去되지 않았기 때문이다.

12) 耐油性이 우수하다

再生고무는 보통 加黃고무보다 極性이 크기때문에 이를 配合한 加黃物은 耐油性이 우수하다.

13) Sulfur blooming 이 적다.

再生고무 配合製品은 blooming 이 적고 다소의 과잉 또는 부족인 Sulfur 加黃에서도 blooming 이 적다.

14) Scorch 경향이 적다

再生고무를 配合한 未加黃고무는 scorch 경향이 상당히 적어서 scorch time 이 짧은 配合物에도 再生고무의 配合으로 이를 해결할 수 있다.

15) 配合 단가가 저렴하다

이것은 再生고무의 最大長點으로서 고무분이 적은 제품도 再生고무의 配合으로 容易하게 製作할 수 있으며 生고무분이 15~20% 일때는 再生고무의 使用없이 單족스런 제품을 얻을 수 없다. 容積 또는 重量 판매에 있어서도 역시 再生고무의 使用은 不可避하다.

16) 動力비가 절감된다

재생고무는 가소성이 우수하며 配合劑를 잘 分散 시킴으로 混練에 要하는 動力비가 다른 原料고무에 비해 적으므로 경제적이다. Tompson 氏에 의하면 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. 再生고무는 配合劑의 分散이 困難함으로 特別히 注意하지 않으면 안된다. 配合劑의 分散이 나쁘면 物性이 떨어지고 耐老化性 引裂抵抗이 떨어진다. 따라서 再生고무는 特別히 分散性이 좋은 有機酸 處理 탄산칼슘과 같은 配合劑를 選擇하고 Stearic acid 의 配合을 하여야 되고 또 混合 終期에 칼질을 잘 하여야 하고 혼련을 마친 다음 3~4 회 薄通을 하는 것이 좋다.

2) 彈性이 떨어진다

再生고무의 分子 構造로서도 알 수 있는 것으로 特別히 彈性을 要하는 제품에는 再生고무의 多量使用은 금물이다.

3) 永久伸張率이 크다

再生고무를 多量 配合한 고무는 永久伸張率이 攄으로 有機酸 處理 탄산칼슘 아연화등의 等方性 結晶으로 永久伸張率이 적어지는 配合劑를 使用하고 tight cure 하는 것이 좋다.

4) 굴곡 균열이 크다

耐 굴곡 균열성이 약한 것은 큰 결점의 하나로서 用途를 잘 알고 再生고무의 使用量에 주의 하여야 한다.

5-2 再生고무의 品質 判定方法

品質의 良否判定에 있어서 그 使用目的이 一定할때는 간단하지만 그렇지 못할 때에는 복잡하므로 長短의 取捨選擇에 있어서 oil 法 再生고무의 總괄적인 判定方法을 列擧하고 중요한 몇가지에 대하여 說明하고자 한다.

가) 比重이 적은것.

나) 고무분이 많은것.

다) 灰분이 적은것.

라) 粗粒子가 없는것.

마) 金屬片 기타 雜物을 함유하지 않는것.

바) 質이 치밀하여 원료고무와 잘 混合 되는것.

사) 多量의 配合劑를 混合할 수 있는것.

아) 배합제가 잘 分散 되는것.

자) 粘着性이 적은것.

차) 섬유분이 적은것.

타) Chloroform 추출량이 많은것.

파) 加工性이 양호한것.

比重, 灰分 및 고무분과의 관계

이들 相互關係는 密接하여 灰分과 比重은 적을수록 고무분은 많을수록 品質이 良好함은 周知事實이지만 同一 比重에서도 白色고무와 carbon black 高含量 再生고무는 고무분의 含量이 아주 다르게 된다. 또 一般的으로 高含量고무분 일수록 品質이 良好하나 페실고무의 再生고무는 고무분이 많고 色相도 좋으나 KS-M-6701(再生고무)의 基礎配合으로는 인장강도가 극히 약하고 가소성도 약하므로 特別한 配合法으로 用途에 따라 고려 해야 한다.

粗粒子和 可塑性

Cost 를 節約하고 Sheet 의 表面平滑性を 좋게 하고저 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 때로는 外觀이 美麗하고 基礎配

습에 의한 加黃試驗 結果가 양호한 경향도 있으므로 주의해야 한다.

粘着性

粘着성이 현저한 再生고무를 多量 使用하면 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 加塑性이 적고 粗粒子가 많으며 後경화되는 경향이 있으므로 冷却 roll에서 粘着성을 알아둘 필요가 있다.

金屬片

金屬片의 存在는 cord나 bead의 絶斷우려성이 있으며 特히 電氣用品 製造에는 아주 不合理하다. 제조 공정중에 磁氣分離機에서는 磁性體는 分離되나 非鐵金屬이 存在되는 것이 하나의 問題이다.

Acetone 抽出量

Acetone 抽出量은 적을수록 良質인바, 抽出量이 많은 것은 耐老化性이 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 많을수록 可塑性이 크고 製品의 物性이 좋아진다. 그러나 asphalt나 tar등 chloroform이 抽出되는 物質의 混入에도 주의하여야 한다.

5-3 再生고무의 고무분 및 有効 고무분

再生고무中の 고무炭化水素는 加黃으로 彈性화된 고무分子가 再生 處理에 의하여 解重合이 되어 可塑性을 復活한 것으로서 고무分子 相互間에 架橋된 Sulfur를 除去했지만 元來의 고무分子와 같은 性能을 나타내지 못한다. 그러면 原料生고무의 性能에 比해 얼마만큼의 性能을 갖고 있는가에 對해서는 實驗의 結果 60% 정도로 알려지고 있다. 即 再生고무의 炭化水素分이 50%라고 하면 原料生고무에 匹敵할 수 있는 有効고무분은 $50\% \times 60/100 = 30\%$ 가 된다. 要約하면 再生고무의 고무분이란 再生고무中에 含有되고 있는 고무炭化水素를 말하며 再生고무의 有効분이란 原料生고무에 匹敵할 수 있는 再生고무中の 成分으로서 고무分の 約 60%를 차지하고 있다. 再生고무를 使用한다는 것은 再生고무에 含有되고 있는 고무분을 基초로 배합표를 作成하여야 함으로 고무분은 알아야 한다. 이러한 고무分の 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 推定하는 方法이 多用된다. KSM-6701(재생고무)에 比重의 限界와 推定고무분 %로 알수는 있으나 市販再生 고무의 比重에는 相當한 差異가 있어 고무分の 量에도 差異가 많다. 고무분과 比重과의 관계

는 일반적으로 다음 表 6과 같다.

表 6 고무分(%)과 比重과의 관계

고무分 (%)	비중 0.01에 대한 고무分の 차이	고무分 1.0%에 대한 비중의 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

再生고무의 比重과 고무分 %의 關係를 알고져 NR로 各고무분 %로 배합하여 적정 加黃하고 비중인장 강도 신장률 정도등을 조사한 結果 表 7과 그림 1 및 2와 같다.

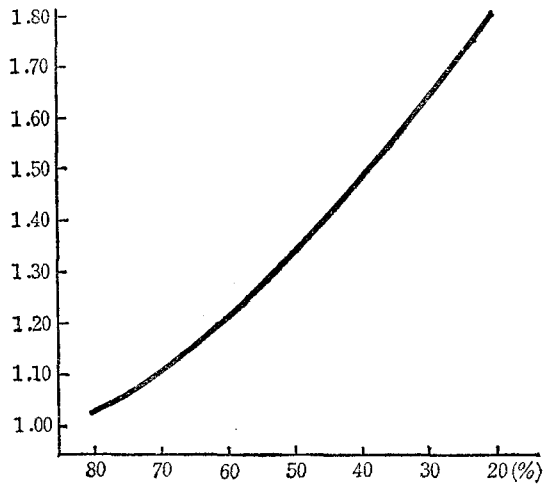


그림 1. 고무분과 比重과의 關係

그림 1을 再生고무에 응용할에는 몇가지 주의할점 이 있다. 백색층 전체의 量 Carbon black 배합량과 유 效고무분의 大小가 비중에 미치는 영향이 다르므로 一 定할 수는 없지만 대략 다음과 같이 推定하면 좋다. 백색고무에서는 그림 1에서 비중으로 고무분을 계산 할 때 고무 %를 약 4~6% 많이 하고 Carbon black 高

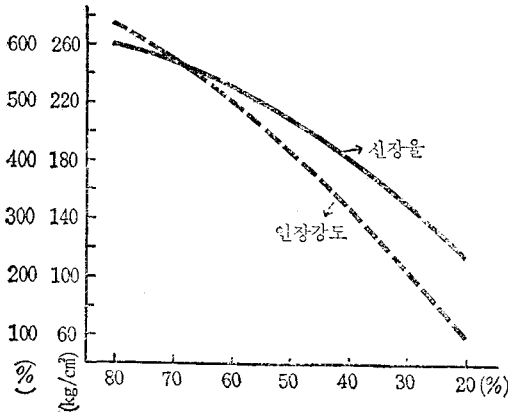


그림 2. 고무분과 인장강도 및 신장율과의 관계

표 7.

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
가황촉진제 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
스테아르산	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
탄산마그네슘	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
경질탄산칼슘	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
合 計	125.0	133.3	142.8	153.8	166.8	181.8	200.0	222.2	250.0	285.7	333.3	400.0	500.0
비 重	1,039	1,075	1,116	1,161	1,209	1,262	1,319	1,232	1,451	1,527	1,613	1,707	1,814
인장강도 kg/cm ²	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

① 原料고무의 一部를 재생고무로 置換하는것 ② 原料고무와 재생고무를 처음부터 混用하는 것 ③ 재생고무만으로 配合하는 것. 또 재생고무의 加黃에는 재생고무중의 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 재생고무에 대한 각각의 品名과 配合 기준량을 결정한 다음 이를 근거로 사용량을 산출해야 한다. 보통 재생고무에 대한 黃 및 촉진제의 量은 原料고무에 대해서 보다 約 20% 증산한다.

① 原料고무의 一部를 재생고무로 置換 이 방법은 製品의 Cost down 이나 加工性이 나쁜 合成고무의 加工性 보완등에 主用되나, 치환량에는 한도가 있어 即

배합고무는 약 2~6% 적게 한다(白色 및 黑色 共히 유효고무분 %가 클수록 그 차는 크게 된다. 또 재생고무는 폐 고무에 대하여 약 6~12%의 再生油(비중 1.00 전후)의 혼합으로 고무분은 2~4% 감소된다. 即 그림 1에서 1) 비중이 1.20인 1급 타이어 再生고무는 曲線에서 고무분이 61%가 됨으로 재생유에 의한 4%, Carbon 배합에 의한 6%를 감하면 61%-4%(油)-6%(carbon black)=51%가 된다. 2) 비중이 1.20인 튜브 재생고무에서는 曲線에서 고무분이 61%가 됨으로 61%-4%(油)-2%(carbon black)=55%. 3) 비중 1.35의 1급 일반재생고무는 材料에 따라 크게 相異하나 曲線에서 47.5%가 됨으로 47.5%-4%(carbon black)-2%(油)=41.5%가 된다.

5-4 再生 고무 배합 方法

1) 配合 形式

配合形式에는 다음 3종류가 분류된다.

原料고무가 많은 配合에 있어서는 一部를 再生고무로 치환하여도 原料고무만의 것에 匹敵되는 性能을 나타낼 수 있다. 一例로 一級 타이어 再生고무에서는 使用 再生 고무의 30%는 原料고무에 匹敵 되고(유효고무분) 나머지 70%는 配合劑로서 利用되는데 原料고무의 約 40% 이하는 一級 타이어 再生고무로 치환 배합하여도 物性に 큰 영향이 없다는 것이다. 置換法에는 加算法, 置換法, 換算法(고무분 換算法과 有効고무분 換算法)등이 있다. 간단한 例로 NR 재생고무, 黃 촉진 劑의 配合는 表8과 같다. 이 表中 黃酸法 配合의 黃 및 촉진제 量은 고무 炭化水素(고무분) 100部에 대하여 NR 및 재생고무 단독배합에 의한 기준량에 따른 것이다

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

表 8. 各種 再生 고무 混用 配合法

배합제	배합법		NR 단독	재생 고무 단독	加 算 法	置 換 法	換 算 法	
	N	R					고무분 換算法	有効고무 分換算法
1급타이어 재생고 무(고무분 50%유 효고무분 30%)	100	—	100	80	80	80	80	
黃	3.0	3.6	3.0	3.0	3.12	3.16	3.16	
촉진제 CZ	0.6	0.72	0.6	0.6	0.63	0.72	0.72	

a) 加算法; 原料고무에 再生고무만을 加算하고 다른 重要配合劑를 그대로 使用하는 것으로 再生고무의 量이 多量일때는 勿論 小量일때는 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 再生고무로 置換시키는 方法으로 再生고무의 量이 小量일때는 黃 및 촉진제의 조절이 不要하나 다량일때는 조절하지 않으면 特性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 再生고무의 고무분(고무炭化水素分)으로 치환하고 黃 및 촉진제도 再生고무의 고무분에 대한 必要量을 算出配合하는 것으로 一般적으로 多用하고 있으나 再生고무를 混用하지 않을때 보다 有効고무분이 적게 됨으로 製品의 物性は 떨어지게 된다.

有効고무분에 依한 換算法은 가장 合理的인 方法으로서 고무분 대신 有効 고무분으로 置換하는 것이다. 위의 表 8에서 原料고무중 20部를 1급타이어 재생고무(고무분 50%, 有効고무분 30%)는 67部($20 \times 100/30 = 66.7 \approx 67$)가 되고 黃은 原料고무에 대한 2.4部($80 \times 30/100 = 2.4$)와 再生고무에 대한 1.2部($67 \times 50\% \times 3.6/100 = 1.206$)의 合計인 3.61部 촉진제 CZ는 原料고무에 대한 0.48部($80 \times 0.6/100 = 0.48$)와 再生고무에 대한 0.24部($67 \times 50\% \times 0.72/100 = 0.241$)의 合計인 0.72部가 된다. 그 외에 ZnO를 비롯한 충전제 및 軟化劑도 적절하게 조정되어야 한다.

② 原料고무와 再生고무를 混用하는 配合. 이 形式은 製品의 用途 物性, 가격 再生고무 混用主要 目的 등을 고려해서 먼저 再生고무중의 有効고무분 %를 알고 使用할 原料고무의 種類, 原料고무에 대한 再生고무의 混用率 등을 定하여야 한다. 一般적으로 有効고무분이 12~20% 정도에서도 加工性은 좋다. 低級고무板類 椗가의 型物類, 布卷 및 Suction water hose 등에

는 有効고무분이 20~35%로 多量 配合하는 경우가 보통이다. 또 原料고무 20部 타이어 再生 200部로 有効고무분을 20% 하자면 配合 全量은 400部($(20+200 \times 30\%) \div 20\% = 400$)가 되어야 하고 逆으로 原料고무 20部 타이어 再生 200部로 配合 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을 좋게하고 均열성을 없애는 目的으로 原料 고무의 20~30 phr 정도는 再生고무를 使用해도 좋은 결과를 얻을 수 있다. 그러나 탄성 인열성 굴곡균열성, 영구신장을 등이 特別히 우수해야 하는 고급 고무 配合에는 再生고무를 小量 混用하는 것이 좋다.

2) 再生고무의 混合法

Roll mixing method에 있어서 再生고무를 原料고무와 混用 할때는 兩者가 均一하게 混合되고 또 配合劑도 均質하게 分散 된다는 것이 特徵이라고 할 수 있다. 再生고무와 原料고무는 直接 混合하기 前에 그 各各에 配合劑를 分散 시킨 다음 兩者를 混合하는 것이 좋다. 再生고무의 混用量이 原料고무보다 적을때는 roll 간격을 조이고 미리 再生고무를 2~3회 薄通한 다음 原料고무를 同一한 方法으로 3~4회 簿通한 다음에 roll 간격을 2~3mm로 열어 素練하면서 미리 簿通해 둔 再生고무를 加하여 混合한다. 再生고무의 混用量이 原料고무보다 많을때는 前과 반대로 再生고무를 素練 하면서 미리 素練 해둔 原料고무를 加하여 混合시킨 다음에 常法에 따라 配合劑를 混合하는 것이 좋다. 이 경우에는 原料고무에 再生고무를 加하는 混合은 均一混合이 어려운 것이 보통이다. 再生고무만의 配合에는 roll 간격을 줄이고 再生고무를 4~5회 簿通하고 roll 간격을 2~3mm로 열어 素練하면서 Sheet 面에 그멍이 없을때 配合劑를 加하여 混合하는 것이 좋다. Banbury mixing method에 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 조절) 素練한 다음 再生고무를 加하고 다시 0.5~1.0分 混合하고(素練한 原料고무는 再生고무와 함께 처음부터 投入해도 좋다) 常法에 따라 配合藥品을 加한다.

再生고무만을 使用할때는 再生고무만을 素練 常法으로 配合藥品을 混合한다. 再生고무는 batch 量이 多少 많아도 混合壓力이 効果의이며 batch 量이 적거나 壓力이 부적합할때는 内部溫度가 110°C 정도로 오를수도 있다. 또 大型 Banbury(9호 이상)에 있어서 batch 量을 많게, 混練을 보다 充分하게, 既 混練 再生고무의 적당량(5~15kg)을 同時 混練등의 方法改善으로 小型 banbury(2~3號)와 똑같이 混練할 수 있으며 banbury에서 batch-up 한 다음 roll에서 黃 및 촉진제를 混合하는 것이 좋다.

3) 應用配合法

① 再生고무 混用配合表 作成

一般的으로 희망하는 配合은 유사한 配合을 作成해 본 經驗자가 經驗배합을 기초로 作成하는 것이 通례이지만 본고에서는 새로 作成하는 方法에 대해서 簡略하게 記述하고자 한다. 먼저 順序를 살펴보면

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

a) 配合의 目的과 條件이
中級 Conveyor belt의 Cover 고무로 製品의 引張強度가 120kg/cm², 신장율이 350% 以上으로 容積單價가 150 원/l 以下라면

b) 配合 計劃은

原料고무는 SBR 1500 : RSS #3 를 40 : 60 으로 하고 再生고무의 加工性과 單價切下를 고려하여 타이어재 生고무를 同量 使用하며, 製品의 物理特性으로 보아 實製品에서 120kg/cm²가 될려면 配合 試驗에서 140kg/cm²를 目標로 함이 좋겠고 그림 5에서 고무分 %와 인장강도—신장을 곡선으로 유효고무분 37.5% 정도가 좋다. 또 SBR의 使用으로 引張강도의 저하가 우려되나 多量의 Carbon black 配合으로 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, 再生고무는(1級 tire 재생, 50%) 100을 使用하고, 黃 및 흑진제는 表 9와 같이 한다. 다만 아래 表 9와 같이 細分하지 않고 全 고무분 에 대한 配合量을 決定해도 좋다.

表 9.

品 名	SBR1500	RSS #3	1級 타이어 재생고무
黃	2.0	3.0	1.75
흑진제 DM	1.2	0.6	0.35
〃 D	0.4	0.2	0.15

유효고무분을 40%로 할때의 配合量은 [(40(=SBR) + 60(=NR) + 100(=재생고무) × 30%) ÷ x × 100 = 40%]로서 325가 된다. 이때의 配合고무分 %는 (40+60+100×30%) ÷ 325 × 100 = 46.1%, 黃 및 흑진제의 量은 表 9에 의하면 黃 = 40 × $\frac{2}{100}$ + 60 × $\frac{3}{100}$ + 100 × $\frac{1.75}{100}$ = 4.35 ≈ 4.4 Acc. DM = 40 × $\frac{1.2}{100}$ + 60 × $\frac{0.6}{100}$ + 100

$$\times \frac{0.35}{100} = 1.19 \approx 1.2 \quad \text{Acc. D} = 40 \times \frac{0.4}{100} + 60 \times \frac{0.2}{100} + 100 \times \frac{0.15}{100} = 0.43 \approx 0.4$$

가 되고 총고무분 에 대한 계 산으로는

$$\text{고무分} = 40 + 60 + 100 \times 50\% = 150 \text{ 으로서}$$

$$\text{黃} = 150 \times \frac{2.8}{100} = 4.2 \quad \text{Acc. DM} = 150 \times \frac{0.8}{100} = 1.2$$

$$\text{Acc. D} = 150 \times \frac{0.3}{100} = 0.45 \text{ 가 되는데 어느 것이나 좋다}$$

補强充填劑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 作成한다.

表 10. 中級 Conveyor 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 10分 press 加黃으로 인장강도 144kg/cm², 신장율 360%, 경도(HS) 63, 비중 1.29~1.30, 배합고무의 단가 A 원/kg = B 원/l이다. 配合單價는 항상 市價에 따라야 한다.

② 再生고무만의 配合表作成

一般的으로 再生고무만으로 配合할때는 타이어 再生만으로 使用하면 未加黃配合物의 수축이 크고 加工性도 곤란할 때가 많으므로 일반재생고무의 混用이 必要하다. 이때 먼저 제품의 요구 物性에 따라 유효고무分 %를 결정하고 배합진체를 構成해야 한다. 產品이 신발저창, 布卷식 호오스의 내면고무 press 고무板, 布縲式 고무板, 型物고무製品 등등을 고려해야 한다. 型物製品의 配合例를 보면 유효 고무분을 15%을 결정하고 타이어 再生고무와 雜再生고무를 同量 使用한다면 재생고무의 유효고무분과 配合총량을 계산한다. 타이어 再生고무와 雜재생고무의 고무分 각각 50%, 45% 라면 유효고무분은 (100×50% + 100×45%) × 60% = 57이 됨으로 유효

物과 從來加工法에 依한 加黃物과의 사이에 어떠한 뚜렷한 物性의 差는 나타나지 않고 있으며 粉末고무가 어떠한 여러가지 利點을 가지고 있으나 하는 것은 單的으로 말하자면 經費, 卽 賃金 및 投資經費에서 利點을 가지고 있다.

다시 말하자면 混合時間이 mill mixing 에 비해 半程度이고 internal mixing 일 경우에는 短縮되며 extrusio의 경우 連續混合이 可能하다는 點이 있다. 또한 從來方法을 使用하더라도 짧은 時間에 적은 人力으로 同一한 量의 生産이 可能하거나 同一한 時間에 同一한 人力으로 더 많은 生産을 할수 있다는 點도 介在되고 있으므로

※ 151page에 이어서

고무분이 15%로 할려면 배합전량은 $57 \div 15\% = 380$ 이 되어야 한다. 여기서 고무분 = $(100 \times 50\% + 100 \times 4.5\%) \div 380 \times 100 = 25\%$, 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 = $95 \times \frac{0.8}{100} = 0.78 \approx 0.8$, 촉진제 DM = $95 \times \frac{0.5}{100} = 0.475 \approx 0.5$ 가 된다. 다음에 ZnO는 3.0 정도가 좋고 軟化劑는 再生고무가 多量이기에 소량도 좋으며 St-a는 1, 방향족 process oil을 3.0을 배합하고 安價인 중질탄산칼슘 100, 미립중질 탄산칼슘을 50, Carbon black을 20으로 하여 다음 表 11과 같이 定한다.

表 11.

타이어재생 고무(비중 1.7)	100
절재생(비중 1.26)	100
黃	3.2
촉진제 M	0.8
DM	0.5
ZnO #3	3
중질 탄산 칼슘	100
SRF black	19
St-a	1
naphthenic process oil	3
미립자 중질 탄산 칼슘	50
	380.5

로 中小企業에 經費切減을 招來하게 되므로 더 많은 利益을 追求할 수 있는 것이다.

參 考 文 獻

- 1) Goshorn, T.R., A.H. Jozensen and M.E. Woods, *Rubber World*, 161, 6, p.66(1969)
- 2) Woods, M.E. and R.P. Krosky, *Rubber Age*, 105, 4, p.33(1973)
- 3) Byrne, P.S. and H.F. Schwarz, *Rubber Age*, 105, p.43(1973)
- 4) Widmer, H. and P.W. Milner, *Rubber Age*, 106, 11, p.41(1974)

6. 참고문헌

- ① Encyclopedia of Chemical technology
- ② JIS-K-6200, 고무用語
- ③ ibid, 32, 37.
- ④ 고무試驗法, 日本ゴム協會誌 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, 日本ゴム協會誌, 85, (1970)
- ⑨ *Rubber Age*(N.Y.) 70, 608(1952)
- ⑩ 再生ゴム, 日本ゴム協會誌 119, (1970)
- ⑪ 고무공학會誌 6(2), (1971)