

타이어의 메터리얼 리사이클 (material recycle) (II)

李 源 善* 譯

4. 各 論

1) 고 무

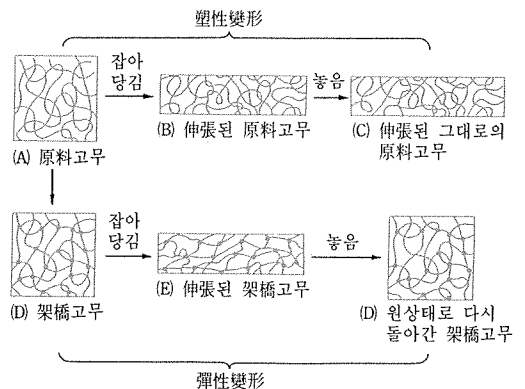
고무에는 원료고무와 탄성고무가 있다. 원료고무는 平均分子量이 10만 이상인 線狀高分子物質이며 分子끼리 서로 엉켜 있지만(그림 11 (A) 참조), 천천히 잡아당기면 엉킨 것이 풀어져 分子끼리 서로 미끄러지게 된다. 이 때문에 원료고무는 힘을 제거하더라도 늘어난 상태 그대로 있으면서 원래의 상태로 되돌아가지 않는 소위 塑性變形을 하는 성질을 갖고 있다(그림 11 (C) 참조).

그런데 [그림 11 (D)]와 같이 원료고무를 分子化學結合(架橋)을 시키면 탄성고무가 되며, 이것을 잡아당기면 늘어나고 놓아버리면 다시 원래의 상태로 되돌아가는 彈性變形(그림 11(D) ⇄ (E))을 한다.

탄성고무에는 이와같은 共有結合에 의한 架橋고무(일반적으로 加黃고무라고 함)와 또 [그림 12]에 나타난 것과 같이 블록 코폴리머(block copolymer)로 대표되는 熱可塑性 탄성고무가 있다. 이 블록 코폴리머는 硬質블록의 軟化點 이상의 온도에서는 원료고무의 성질을 나타내고, 軟化點 이하의 온도에서는

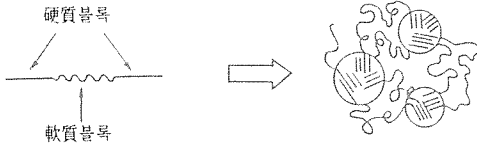
硬質블록의 集合體가 架橋點으로 작용하여 탄성고무의 성질을 나타낸다. 이와같은 이유 때문에 熱可塑性 탄성고무는 加黃工程이 필요없을 뿐만 아니라 스크랩(scrap)의 재생이 아주 容易한 장점을 갖고 있다.

그러나, <표 4>에 나타난 것과 같이 熱可塑性 탄성고무는 室溫에서는 탄성고무의 성질을 갖고 있어 引張強度 및 伸張率을 나타내지만, 高溫에서는 원료고무로 되돌아가기 때문에 引張強度 및 伸張率을 전혀 나타내지 못한다. 타이어와 같이 高溫의 사용조건에서도 성능을 保證하지 않으면 안되는 경우에는 이와같은 熱可塑性 탄성고무는 사용할 수 없다. 반대로 말하면 高溫에서도 성능을 유지하는



[그림 11] 原料고무와 架橋고무(加黃고무)의 차이점

* 大韓타이어工業協會 常勤理事



[그림 12] 블록 코폴리머(熱可塑性 彈性고무)

고무 사이에 架橋密度的 不連續分布가 생긴다. 이와같이 되는 원인은 界面부근에 있는 架橋劑(黃)가 原料고무로부터 고무가루로 移行되기 때문이다.

<표 5> 고무가루의 규격(SRIS 0002)

종류/시험항목		체로 분리하는 시험(粒度)		
	원료			
常溫粉碎	승용차용 타이어	A-1	710 μm 를 전부 통과	500 μm 이하가 50% 이상
		A-2	2,000 μm 를 전부 통과	500 μm 이상이 25% 이하
		A-3	2,830 μm 를 전부 통과	1,000 μm 이하가 10% 이하
		A-4	4,760 μm 를 전부 통과	2,830 μm 이하가 10% 이하
低溫粉碎		B-1	297 μm 를 전부 통과	149 μm 이하가 33 \pm 10%
		B-2	1,000 μm 를 전부 통과	297 μm 이하가 70 \pm 10%
		B-3	1,000 μm 를 전부 통과	297 μm 이하가 19 \pm 10%
常溫粉碎	트럭·버스용 타이어	C-1	710 μm 를 전부 통과	500 μm 이하가 50% 이상
		C-2	2,000 μm 를 전부 통과	500 μm 이하가 25% 이하
		C-3	2,830 μm 를 전부 통과	1,000 μm 이하가 10% 이하
		C-4	4,760 μm 를 전부 통과	2,830 μm 이하가 10% 이하

- [備考] (1) 體分離方法...常溫粉碎品-乾式方法에 의함.
 ...冷凍粉碎品-濕式方法에 의함.
 (2) 外觀...가루상태의 고무로서, 나무조각, 종이조각, 쇠붙이 같은 이물이 없을 것.
 (3) 比重...1.10~1.18
 (4) 灰分...10.0이하
 (5) 아세톤抽出分...승용차용 타이어 原料品은 20.0% 이하, 트럭·버스용 타이어 原料品은 15.0% 이하 (고무炭化水素分은 규정되지 않았음)

<표 4> 熱可塑性 彈性고무와 加黃고무의 物性 차이

		熱可塑性 彈性고무 (SBS)	加黃고무 [트럭타이어용 트레드 고무]
室溫 (25℃)	引張強度(kg/cm ²)	278	302
	伸張率 (%)	792	492
高溫 (100℃)	引張強度(kg/cm ²)	11	216
	伸張率 (%)	51	576

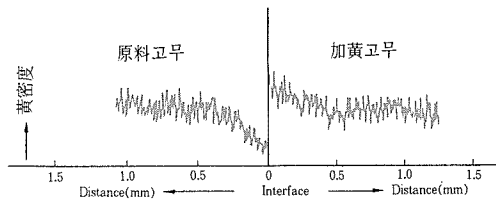
2) 고무가루

(1) 품질기준

고무가루의 규격은 (社)日本고무協會 표준규격 SRIS 0002(표 5 참조)에 규정되어 있으나, 실제로는 고무가루를 만드는 회사와 수요자간에 粒度分布를 중심으로 수요자의 요구에 맞추어 결정되는 것이 일반적이다.

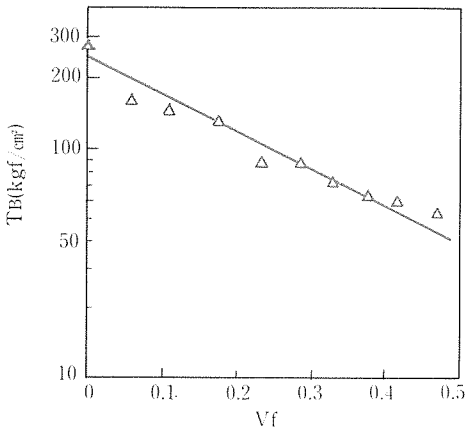
(2) 기술적인 문제점

고무가루는 앞에서 설명한 바와 같이 加黃고무를 그대로 재이용하는 것이지만, 원료고무(新고무)에 고무가루와 같은 가황고무를 배합하여 가황하면 [그림 13]에 나타난 바와 같이 가황고무(고무가루)와 원료

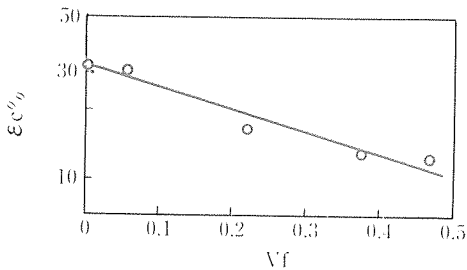


[그림 13] 가황고무와 원료고무 부근의 황의 密度分布

이 때문에 고무가루와 원료고무 界面부근에 變形이 집중되어 이것이 破壞核이 된다. 고무가루의 배합량이 많을수록 引張強度가 크게 저하되고(그림 14 참조), 오존 龜裂도 많이 발생하게 된다(그림 15 참조).



[그림 14] 引張強度(T_B)와 고무가루容積分率(V_f)과의 관계



[그림 15] 오존龜裂發生限界伸張率(ϵ_c)과 고무가루容積分率(V_f)과의 관계

오래전부터 이와같은 物性低下를 방지하기 위하여 고무가루의 表面改質에 대한 연구를 계속하여 왔으며, 최근에는(1991년) 네덜란드의 한 회사에서 고무가루의 表面을 액체 폴리머로 처리하는 방법을 발표하였다. 그러나, 이와같은 방법들은 고무가루와 원료고무간의 濕氣性은 개선할 수는 있지만, 위에서 설명한 바와 같이 架橋密度의 不連續性을 개선할 수는 없기 때문에 物性低下를 방지할 수가 없다.

(3) 용도 개발

주로 경제적인 利點 때문에 이른바 클로즈

드 리사이클로서 별로 고성능을 요구하지 않는 자동차용 바이어스 타이어의 트레드 배합 등에 고무가루가 사용되는 예가 있다. 그러나, 현재는 래디알 타이어가 생산됨에 따라 輕量化, 低燃費化, 長壽命化 등 고성능을 요구하고 있기 때문에 고무가루를 사용할 수 없다.

고무가루의 생산량에 대한 통계가 없기 때문에 정확한 것은 알 수 없지만 고무가루 생산회사의 정보에 따르면 약간 증가하고 있는 경향이다.

페타이어로 고무가루를 만들고 있는 회사는 다음과 같다.

- (株)關西 타이어 리사이클센터
- 村岡고무工業(株)
- 東洋防水布製造(株)
- 朝日再生고무(株)

타이어회사를 비롯하여 고무제품 제조회사들이 고무가루를 많이 사용하려고 노력하고 있기 때문에 고무가루를 사용하는 제품의 종류가 증가하고 있는데, 그 예는 다음과 같다.

<표 6> 고무가루를 사용한 제품 및 회사

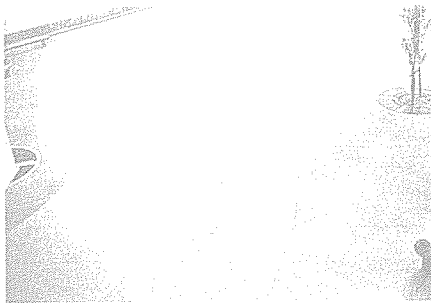
제품의 종류	회 사
밸리스트 매트 (ballast mat)	(株)Bridgestone, 廣島化成(株), 반도化學(株), 橫濱고무(株)
競技場鋪裝材	住友고무工業(株), 橫濱고무(株), 關西環境(株), 村岡고무工業(株)
골프장 및 公園步道	(株)Bridgestone, 橫濱고무(株), 關西環境(株), 村岡고무工業(株), 廣島化成(株)
고무블럭 (rubber block)	橫濱고무(株), 住友고무工業(株), 村岡고무工業(株), 東洋고무工業(株), 廣島化成(株), Ohtsu타이어(株), 關西環境(株), 오리엔트物産(株)
道路鋪裝材	大林道路(株)/住友고무工業(株), 廣島化成(株)/東洋고무工業(株)
鋪裝고무매트	(株)Bridgestone, 廣島化成(株)
골프장카트 (cart)道用매트	후쿠코고무(株), 日東化工(株)
고무板	반도化學(株), 日東化工(株)
防水시트	昭石化工(株)
호스	日本化學(株), (株)東神
防音材	센트럴硝子(株)
지우개	돈보鉛筆(株)



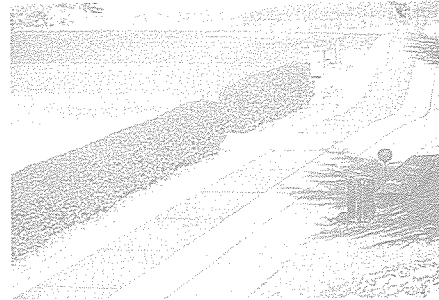
(橫浜고무)
〈사진 2〉 테니스코트



(住友고무)
〈사진 6〉 고무아스팔트



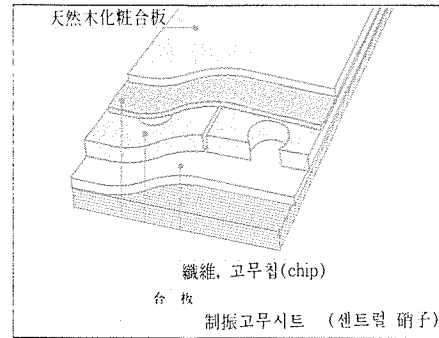
(Bridgestone)
〈사진 3〉 彈性鋪裝材



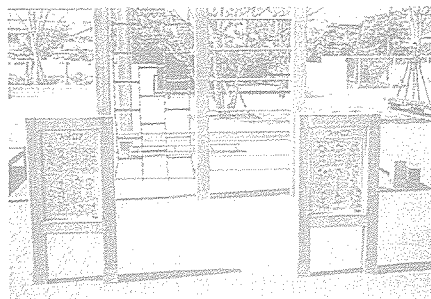
(廣島化成)
〈사진 7〉 歩道用 고무매트



(關西環境開發)
〈사진 4〉 歩道



〈사진 8〉 防音材



(東洋고무)
〈사진 5〉 고무블록(Rubber block)



(Ohtsu타이어)
〈사진 9〉 스트립(strip)바닥材

이와같이 고무가루를 이용하여 각종 제품을 만들뿐만 아니라 고무가루를 만들고 남은 有機纖維 필라멘트(filament)를 이용하여 아래와 같은 제품도 만들고 있다.

제 품	회 사
바닥재	東邦레오(株), 후지化成(株)
패킹(packing)류	井森化學工業(株)
壁材	東洋과라이트(株)

또한 페타이어로 고무가루를 만들지 않고 페바이어스 타이어의 카카스로 만든 리사이클 제품도 있다.

제 품	회 사
바닥재	Ohtsu타이어(株)

앞에서 설명한 바와 같이 고무가루를 이용하여 만든 제품은 모두 고무가루의 彈性 粒子로서의 특징을 이용한 것이기 때문에 지우개 고무를 제외하고는 고무가루의 粒子 徑이 0.5mm 이상이며, 경제성도 있는 것으로 생각된다. 고무가루의 粒子를 더욱 작게 (0.3mm 이하) 하고, 表面處理를 하여 粒子 表面과 매트릭스(matrix)의 결합을 경제적으로 더욱 강하게 할 수 있다면 용도는 확대될 것으로 예상된다.

3) 再生고무

再生고무의 제조방법, 생산량추이 등 재생고무에 대한 일반적인 概要에 대하여는 앞에서 설명(매터리얼 리사이클 現況)하였기 때문에 여기에서는 기술적인 면, 종류, 특성 및 사용에 대하여 설명하고자 한다.

(1) 재생고무의 종류와 성능

원료가 되는 폐고무의 종류에 따라 재생고무의 품질이 결정된다.

재생고무의 日本工業標準規格은 1981년에 개정되어 현재에 이르고 있는데, 재생고무회사중에서 日本工業標準規格許可를 받은 회사는 매우 적다.

〈표 6〉 재생고무의 종류(JIS K6313-1981)

종 류	재 료	
튜브 재생고무	천연고무	주로 천연고무로 만든 타이어용 튜브 고무
	부틸고무	주로 부틸고무로 만든 타이어용 튜브 고무
타이어 재생고무	A급	트럭·버스 등과 같은 대형 자동차용 타이어 고무 또는 이와같은 정도의 고무
	B급	승용차용 타이어 고무 또는 이와같은 정도의 고무
기타 재생고무	A급	자동차용 타이어, 튜브 이외의
	B급	고무

〈표 7〉 재생고무 성능표(JIS K6313-1981)

시험항목	종류		타이어 재생고무		기타 재생고무	
	천연	부틸	A급	B급	A급	B급
比重	<1.20	<1.20	<1.18	<1.25	<1.35	<1.55
Mooney粘度 ML1+4(100℃)	<50	<80	<70	<70	<80	<80
灰分(%)	<20	<15	<15	<20	<40	<45
아세톤 排出物(%)	<15	<20	<25	<25	<20	<20
引張強度(kgf/cm ²)	>80	>70	>80	>60	>40	>30
伸張率(%)	>400	>450	>300	>250	>150	>120
引張強度保有率(%)	>70	-	>60	>60	>45	>40

재생고무의 품질은 재생고무를 만드는 회사와 수요자간에 제품규격에 의해 결정되는 것이 일반적이다. 따라서 재생고무회사는 수요자의 요구에 따라 Mooney 粘度, 引張強度, 伸張率 등과 같은 성능이 다른 재생고무를 만들고 있다.

(2) 재생고무의 용도

재생고무는 일반적으로 汎用고무를 사용하는 제품에는 사용할 수 있으며, 주로 타이어(非高性能 타이어), 튜브, 콘베어벨트, 각종 공업용 고무제품 및 신발 등에 사용하고 있다.

(3) 타이어의 특성면에서 본 재생고무 사용현황

〈표 10〉에 나타나 있는 것과 같이 타이어의 재생고무 사용비율 및 사용량이 1984

년(10년전)에는 원료고무 사용량의 3.4%인 29,038톤이었으나, 1993년에는 원료고무 사용량의 1.1%인 10,314톤으로 크게 감소하였다.

〈표 8〉 재생고무 종류별 사용현황

연 도	총 계	(단위 : 톤)			
		타이어· 튜브용	벨트· 호스용	신발용	고무리브用 및 기타
1984	57,936	29,038	24,049	1,430	3,419
1985	57,811	28,796	23,894	1,431	3,690
1986	50,974	23,317	22,403	1,455	3,799
1987	48,525	22,859	21,283		4,383
1988	46,639	22,828	19,855		3,956
1989	45,595	22,275	20,238		3,082
1990	42,028	19,936	19,612		2,480
1991	38,575	17,030	19,187		2,358
1992	31,580	13,517	15,897		2,166
1993	28,068	10,314	15,787		1,967

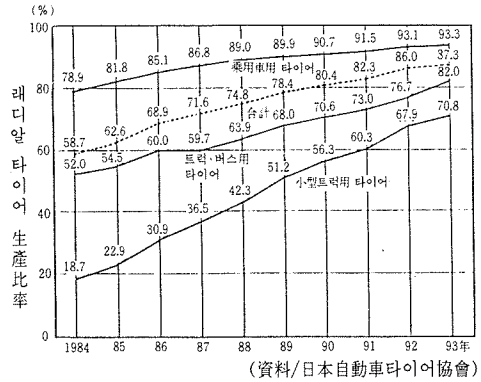
〈표 9〉 래디알/바이어스 타이어의 요구 품질과 재생고무 사용에 따른 영향

	비어스 타이어		래디알 타이어	
	재 생 고 무		재 생 고 무	
	無	有	無	有
耐 磨 耗 性	×	×	○	×
發 熱 性	△	△	○	×
回 轉 抵 抗	×	×	○	△
耐 候 性 사이드월龜裂	△	△	○	×
트레드부그루브크래킹 (groove cracking)	○	△	○	×

〈표 10〉 타이어의 재생고무 사용현황

	원료고무(톤)(A)	재생고무(톤)(B)	B/A(%)
1984년	864,001	29,038	3.4
1985년	879,055	28,796	3.3
1986년	837,068	23,317	2.8
1987년	880,935	22,859	2.6
1988년	975,701	22,828	2.3
1989년	1,023,772	22,275	2.2
1990년	1,031,035	19,936	1.9
1991년	1,019,613	17,030	1.7
1992년	1,011,036	13,517	1.3
1993년	924,330	10,314	1.1

(資料 : 日本自動車타이어協會, 再生고무工業會)



〔그림 16〕 일본의 자동차용 타이어 종류별 래디알화率

이와같이 자동차용 타이어의 재생고무 사용량이 급격히 감소한 이유는 타이어의 고성능화, 자동차의 燃費改善要求에 의한 타이어의 輕量化, 回轉抵抗減少 등 때문이다. 그 결과 [그림 16]에 나타나 있는 것과 같이 트럭 및 버스용, 소형트럭용 타이어의 래디알화가 급속히 이루어지고 있다.

즉, 1984년의 래디알 타이어 비율은 트럭 및 버스용이 52%, 소형트럭용이 19%였었는데 1993년에는 각각 82%, 71%에 달하였다.

과거 일본에서는 자동차가 過荷重, 險路走行을 많이 하였기 때문에 트레드의 두께가 두껍고 牽引力이 좋은 러그(lug)형 타이어를 많이 사용하였으나, 그 후에는 高速, 良路走行에 적합한 리브(rib)형 타이어를 많이 사용하게 되었다. 또한 타이어의 溫度上昇을 억제하고, 熱에 의한 손상을 방지하기 위하여 트레드의 두께를 얇게 한 래디알 타이어를 주로 사용하게 되었다. 최근에는 사이드월도 얇게 한 가벼운 타이어가 重荷重, 高速走行의 사용조건에도 견디어 내도록 만들고 있다.

또한 速度性能面에서는 1970년대에 들어와 高速道路網의 整備, 擴大에 따라 트럭 및 버스용 타이어, 소형트럭용 타이어의 최고속도가 50~70km/h에서 80~100km/h

로 되었으며, 트레드 홈깊이가 깊은 리그형(60km/h) 타이어에서 홈깊이가 일반적인 것과 홈깊이가 얇은 리브형(80km/h) 래디알 타이어가 사용되고 있다.

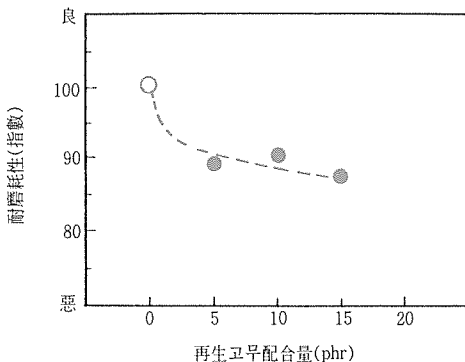
과거 재생고무는 트럭 및 버스용, 소형트럭용 바이어스 타이어의 트레드, 사이드월 등에 많이 사용되었지만 래디알화됨에 따라 사용량이 감소하고 있다.

이와같이 래디알화됨에 따라서 재생고무를 래디알 타이어의 트레드 고무에 배합하면 耐磨耗性이 不良해지고 또한 사이드월 고무에 사용하면 屈曲에 의한 龜裂이 많이 발생하여 재생고무를 사용하기가 어렵게 되었다.

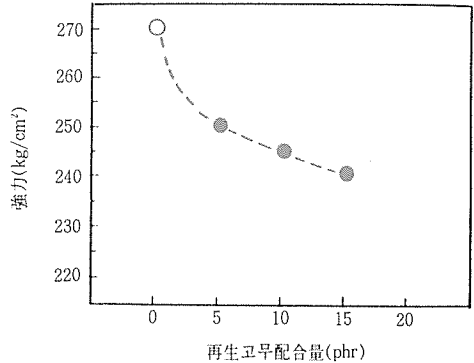
1980년대 전반에 이미 이와같이 승용차용 래디알 타이어의 트레드 및 사이드월에 재생고무를 사용하기가 어렵게 되었으며, 현재에 와서는 거의 모든 타이어가 래디알화됨에 따라 재생고무는 극히 소량밖에 사용하지 않고 있다.

여기에서 타이어 고무 배합에 재생고무를 사용하는 데 따른 영향에 대하여 설명하고자 한다.

트레드 및 카카스 배합에 재생고무를 사용하는 데 대한 耐磨耗性, 破壞強度의 영향을 [그림 17]과 [그림 18]에 나타냈다.



[그림 17] 재생고무 配合量이 耐磨耗性에 주는 영향



[그림 18] 재생고무 配合量이 破壞強度에 주는 영향

재생고무를 新고무 100에 대하여 15phr을 配合하는 경우 耐磨耗性은 약 15%, 破壞強度는 약 20%가 低下된다.

NR, SBR系 트레드 配合고무에 재생고무를 配合하면 耐屈曲性이 不良해지고, 發熱이 많이 되어 사용량을 제한하고 있다. 카카스 配合고무는 NR系 配合고무인데 이 경우에도 위와같은 경향이 나타나고 있다.

그 기술적인 이유는 재생고무에는 脫黃되지 않은 未再生의 加黃고무粒子가 많이 남아 있기 때문인 것으로 생각된다. 이 고무粒子는 직경이 500 μ (0.5mm)인 것도 있어서 이 未再生고무粒子가 破壞核이 되어 破壞強度, 耐磨耗性, 耐屈曲性 등을 저하시킨다. 그 영향은 破壞核의 存在與否에 따라 결정되기 때문에 적은 양을 사용하여도 영향이 크다. 일반적으로 強度에 영향을 미치지 않는 고무粒子의 직경은 10 μ 이하라고 말하고 있다.

또한 재생고무를 만드는 脫黃工程에서는 架橋鎖斷만 아니라 폴리머主鎖도 酸化的 熱分解를 받아 매우 低分子量化한 폴리머가 됨과 동시에 재생고무를 만들 때 사용하는 약 10%의 油狀再生劑에 의하여 發熱이 많이 된다.

위의 내용을 종합해 보면 재생고무를 사용함에 따라 고무의 物性面에서는 破壞強度, 耐磨耗性, 耐屈曲性이 크게 低下됨과 동시에 發熱이 많이 된다.

그 기술적인 배경으로서 재생고무가 완전히 脫黃되지 않은 未再生고무粒子가 破壞核이 되고 또한 脫黃工程에서 主鎖의 酸化的 熱分解에 의한 低分子量化와 油狀의 再生劑 사용에 의한 軟化劑效果가 고무의 物性を 低下시킨다.

이상과 같은 배경에 따라 재생고무의 사용은 래디알화(高速耐久性大), 高性能(high performance)의 승용차용 타이어 증가, 트럭 및 버스용 타이어의 長壽命化, 回轉抵抗性能의 向上(輕量化 및 두께줄임) 때문에 극히 한정적일 수밖에 없다.

(4) 再生고무의 特性改善現況

재생고무에 관한 연구는 京都工藝纖維大學의 山下氏, 川端氏, 早川고무의 森氏 등의 「化學分解方法에 의한 加黃고무의 再生利用(第1報~第13報), 日本고무協會誌(1976~1979)」, 愛知工業大學의 岡本氏, 尾之內氏 등의 「廢棄加黃고무의 再生(第1報~第3報), 日本고무協會誌(1979~1982)」, 愛知工業大學의 古川氏, Bridgestone의 案西氏, 東洋고무工業의 藤田氏 등의 「古타이어고무의 化學再生(第1報~第6報), 日本고무協會誌(1980~1981)」 등의 報文에 상세하게 설명되어 있는데, 이 가운데 재생고무의 物性を 향상시키는 연구로서 특히 중요하다고 생각되는 내용을 <표 11>에 나타냈다.

그러나 이와같은 많은 연구에도 불구하고 재생고무를 배합한 加黃고무의 物性を 크게

개선하여 原料고무에 카본블랙을 배합한 加黃고무의 物性에 가깝게 한다는 것은 어려운 것으로 밝혀졌다.

<표 11> 재생고무를 배합한 加黃고무의 物性向上에 대한 주요 연구

再生劑의	再生劑로서 thiophenol과 n-butylamine 또는 thiophenol과 morpholine을 組合시켜 사용하여 만든 재생고무를 배합한 加黃고무는 引張特性(引張強度)이 우수하다.	尾之內千夫, 稻垣慎二, 岡本弘, 古川淳二 : 日本고무協會誌, 53, 756(1980)
檢討	再生劑로서 dimethylsulfoxide와 요드화 methyl을 併用하여 사용하여 만든 재생고무를 배합한 加黃고무는 引張特性(引張強度)이 우수하다	尾之內千夫, 稻垣慎二, 岡本弘, 古川淳二 : 日本고무協會誌, 55, 439(1982)
再生油의	再生油로서 coumarone樹脂 또는 dipentene을 사용하여 만든 재생고무를 배합한 加黃고무는 引張特性(引張強度)이 우수하다.	古川淳二, 岡本弘, 稻垣慎二, 尾之內千夫, 案西司郎, 渡部詳兒, 藤田寬治, 柴田慶三 : 日本고무協會誌, 54, 295(1981)
檢討	黃架橋를 切斷시킬 수 있는 試藥을 첨가한 溶液중에서 고무가무를 浸漬시켜 선택적으로 架橋點을 切斷하여 재생하는 방법을 검토하였는데, 이렇게 하여 만든 재생고무를 배합한 고무의 特性은 일반적인 機械化學的으로 만든 재생고무를 배합한 고무보다 物性이 저하된다. 그 원인은 고무가무를 溶劑로 팽창시킨 상태에서 網目を 分解시키기 때문에 溶(sol)과 카본블랙 凝(gel)이 分離되어, 이 가운데 어떤 것이든 分岐가 되기 때문에 물에서 混練하여도 均質한 구조로 다시 돌아가지 않기 때문이라고 생각된다.	古川淳二, 岡本弘, 稻垣慎二, 尾之內千夫, 案西司郎, 渡部詳兒, 藤田寬治, 柴田慶三 : 日本고무協會誌, 54, 295(1981)
黃架橋를 切斷하는 方法에 대한 檢討	黃架橋를 切斷시킬 수 있는 試藥을 첨가한 溶液중에서 고무가무를 浸漬시켜 선택적으로 架橋點을 切斷하여 재생하는 방법을 검토하였는데, 이렇게 하여 만든 재생고무를 배합한 고무의 特性은 일반적인 機械化學的으로 만든 재생고무를 배합한 고무보다 物性이 저하된다. 그 원인은 고무가무를 溶劑로 팽창시킨 상태에서 網目を 分解시키기 때문에 溶(sol)과 카본블랙 凝(gel)이 分離되어, 이 가운데 어떤 것이든 分岐가 되기 때문에 물에서 混練하여도 均質한 구조로 다시 돌아가지 않기 때문이라고 생각된다.	古川淳二, 岡本弘, 稻垣慎二, 尾之內千夫, 案西司郎, 渡部詳兒, 藤田寬治, 柴田慶三 : 日本고무協會誌, 54, 295(1981)

<다음 호에 계속>

세계를 달린다. 우리의 타이어