



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월18일

(11) 등록번호 10-2328504

(24) 등록일자 2021년11월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 3/30 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)

C08K 9/00 (2006.01) C08L 21/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08K 3/30 (2013.01)

B60C 1/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0110083

(22) 출원일자 2020년08월31일

심사청구일자 2020년08월31일

(56) 선행기술조사문헌

JP2003201371 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

오정석

경상남도 진주시 새평거리 25, 101동 604호(평거
동, 더 퀴즈웰가)

김인태

경상남도 통영시 무전5길 11-17(무전동)

(74) 대리인

특허법인충현

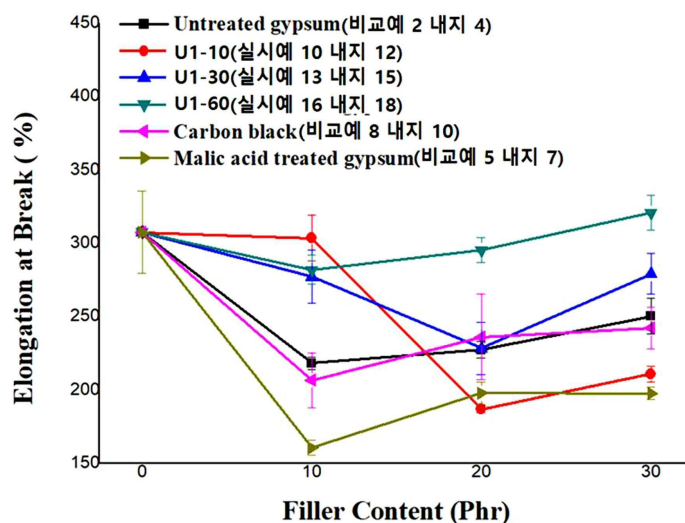
심사관 : 강윤욱

(54) 발명의 명칭 초음파 처리된 부산석고를 포함하는 고무 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고무 조성물에 관한 것으로서 원료고무 100 phr에 대하여 초음파 처리된 부산석고 5 내지 50 phr 포함하는 것을 특징으로 하며, 산업부산물인 부산석고를 간단한 공정을 통해 활용함으로써 향상된 점탄성과 우수한 인장강도 및 파단신장율을 갖는 고무 조성물을 얻을 수 있다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

C08K 11/005 (2013.01)

C08K 9/00 (2013.01)

C08L 21/00 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2014221863 A

JP2019104860 A

KR102138311 B1

KR1020040100307 A*

JP2010001475 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415164891

과제번호 P0002141

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원

연구사업명 광역협력권산업육성(R&D)

연구과제명 부산석고를 이용한 친환경 고기능성 고분자 필름 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 포토캡스

연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

원료고무 100 phr에 대하여 판상형의 초음파 처리된 부산석고 25 내지 35 phr을 포함하고,

상기 초음파 처리된 부산석고는 부산석고를 Amplitude : 30 ~ 100%, 주파수는 20 kHz 조건으로 60 분동안 초음파 처리하여 제조되며,

상기 초음파 처리된 부산석고의 평균 입도는 2 내지 3 μm 이고, 비표면적은 3 내지 4 m^2/g 인 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 원료고무는 부틸고무, 천연고무, 스티렌부타디엔고무, 및 부타디엔고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 조성물은 가소제, 가황제, 가황촉진제, 연화제, 노화방지제 및 가공조제로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 7

(a) 부산석고가 분산된 용액을 Amplitude : 30~ 100%, 주파수는 20 kHz인 조건으로 60분 동안 초음파 처리하여 평균 입도는 2 내지 3 μm 이고, 비표면적은 3 내지 4 m^2/g 인 초음파 처리된 부산석고를 제조하는 단계; 및

(b) 상기 (a) 단계로부터 제조된 초음파 처리된 부산석고를 원료고무 100 phr에 대하여 25 내지 35 phr로 혼합하는 단계;를 포함하는 고무 조성물의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 부산석고가 분산된 용액은 부산석고와 용매가 1 : 1 내지 10의 부피비로 혼합된 것을 특징으로 하는 고무 조성물의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 (a) 단계후, 초음파 처리된 부산석고를 정제하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고무 조성물의 제조방법.

청구항 11

제1항에 따른 고무 조성물로 제조된 고무 복합재.

청구항 12

제11항에 따른 고무 복합재로 제조된 타이어.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 초음파 처리된 부산석고를 포함하는 고무 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 초음파 처리된 부산석고를 포함함으로써, 인장강도가 우수하고 원가를 낮춘 고무 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고무재료는 일반 플리스틱 재료와는 다르게 높은 탄성력 및 내피로성을 포함한 독특한 특성을 지니고 있다. 이러한 특성 때문에 다양한 산업분야에서 고무의 사용은 점진적인 증가 추세에 있으며, 용도에 맞는 성능을 얻기 위해 강화재로 보강되어 사용되고 있다. 고무의 강화재는 카본블랙, 탄소나노튜브, 점토, 실리카, 그래파이트, 셀룰로오스계 천연섬유, 탄소섬유 등이 사용되고 있으며, 강화재는 고무와 배합시 물리·화학적 작용으로 인하여 원재료의 물성에 큰 영향을 미친다. 강화재로 보강된 고무는 자동차와 항공기의 타이어, 신발 밑창용 고무, 일반기계 및 가전분야, 실링재, 스포츠 용품 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. 카본블랙, 탄소섬유 등으로 강화된 고무는 탄성률, 인장강도, 경도는 증가하지만 신장률은 낮고, 원가가 높다는 문제가 있다.

[0003] 한편, 탄소나노튜브는 강한 반데르발스 힘(van der Waals force)에 의해 서로 엉켜있기 때문에, 복합화하고자 하는 매질 내에 고르게 분산되지 못하는 문제점이 있다. 그에 따라, 탄소나노튜브의 표면에 관능기를 도입하여 개질하거나, 다단계의 물리적 공정을 적용하는 방법 등이 시도되고 있으나, 이러한 방법은 복잡한 전처리 공정이 요구되어 생산성의 저하를 초래하며, 인체 또는 환경에 유해한 유기 용매가 사용될 뿐만 아니라, 탄소나노튜브에 대한 전처리 과정에서 탄소나노튜브의 손상에 의한 물성 저하가 발생하는 등 여러 가지 문제점이 있다.

[0004] 부산석고는 탈황석고, 인산석고, 티탄석고 등을 포함하는 것으로, 비료제조업, 금속산화시설, 화학물질 제조업, 발전업, 원유정제처리업으로부터 매년 부산석고가 발생하며, 총량은 해마다 약 331만톤에 달한다. 국내 부산석고 발생시설에서의 재활용 및 처리방법을 살펴보면, 대부분 시멘트, 석고보드, 비료, 매립 등으로 사용된다고 알려져 있으나, 방사능 핵종 문제로 인하여 석고보드용으로는 사용이 미비하고, 해안준설지역에서의 재활용 기피 등으로 대부분 재활용되지 못하고, 인근 매립장에 장기 적치되고 있는 실정이다. 장기적치시, 주변 환경오염 문제(토양, 바다, 하천 등으로 유실 및 분말의 비산 등)를 발생시키고 있어, 부산석고의 재활용을 위한 대책이 절실히 요구되고 있는 실정이다. 부산석고의 재활용을 위해서는 품질뿐만 아니라 얼마나 비용을 절감할 수 있는가가 매우 큰 쟁점사항으로 작용하나, 대다수의 부산석고 재활용 재료들은 종래 물질보다 성능 또는 품질이 낮거나, 다단계의 물리적 공정이 필수적으로 동반되어 생산성의 저하, 부가적인 환경오염 문제 등이 발생한다는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 대한민국 등록특허공보 제10-2138311호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 인장강도와 파단신장율을 증가시킨 고무 조성물을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명의 다른 목적은 고무 조성물을 대량으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 목적은 고무 조성물을 활용하여 적용가능한 용도를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은 상기 목적을 이루기 위하여, 원료고무 100 phr에 대하여 초음파 처리된 부산석고 5 내지 50 phr 포함하는 것을 특징으로 하는 고무 조성물을 제공한다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 원료고무 100 phr에 대하여 초음파 처리된 부산석고 25 내지 35 phr 포함하는 것일 수 있다.
- [0011] 또한, 상기 초음파 처리된 부산석고는 부산석고를 100 °C 이하에서, Amplitude : 30~ 100%, 주파수는 20 kHz 조건에서 초음파 처리한 것일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 초음파 처리된 부산석고의 평균 입도는 2 내지 3 μm 이고, 비표면적은 3 내지 4 m^2/g 일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 원료고무는 부틸고무, 천연고무, 스티렌부타디엔고무, 및 부타디엔고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면 상기 조성물은 가소제, 가황제, 가황촉진제, 연화제, 노화방지제 및 가공조제로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나를 더 포함하는 것
- [0015] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위하여, 하기 단계를 포함하는 고무 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0016] (a) 부산석고가 분산된 용액을 초음파로 처리하는 단계; 및
- [0017] (b) 상기 (a) 단계로부터 제조된 초음파 처리된 부산석고를 원료고무 100 phr에 대하여 5 내지 50 phr로 혼합하는 단계.
- [0018] 상기 (a) 단계에서, 부산석고가 분산된 용액은 부산석고와 용매가 1 내지 10의 부피비로 혼합된 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계에서 초음파 처리는 100 °C 이하에서, Amplitude : 30~ 100%, 주파수는 20 kHz 조건인 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계후, 초음파 처리된 부산석고를 정제하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명은 상기 세 번째 과제를 달성하기 위하여, 상기 고무 조성물로 제조된 고무 복합재를 제공한다.
- [0022] 본 발명은 상기 세 번째 과제를 달성하기 위하여, 상기 고무 복합재로 제조된 타이어를 제공한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따르면, 초음파 처리된 부산석고를 활용하여 보다 향상된 점탄성과 인장강도 및 파단신장율을 갖는 고무 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 산업 부산물인 부산석고를 재활용하므로 비용적, 환경적 절감 효과를 달성하고 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 미처리 부산석고(Gypsum)의 SEM 분석결과이다.
- 도 2는 비교예 1로부터 제조된 산처리 부산석고의 SEM 분석결과이다.
- 도 3은 실시예 1로부터 제조된 초음파 처리된 부산석고의 SEM 분석결과이다.
- 도 4는 실시예 2로부터 제조된 초음파 처리된 부산석고의 SEM 분석결과이다.

도 5는 실시예 3으로부터 제조된 초음파 처리된 부산석고의 SEM 분석결과이다.

도 6은 실시예 3로부터 제조된 초음파 처리된 부산석고의 SEM 분석결과를 4 배 확대한 것이다.

도 7은 실시예 10 내지 18 및 비교예 2 내지 10의 고무 복합재의 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 10 내지 18 및 비교예 2 내지 10의 고무 복합재의 파단신장율을 측정하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0026] 매년 331만톤/년 생산되는 산업부산물인 부산석고는 환경문제, 활용부지선정 등 제약이 많아, 재활용이 어려워, 대책마련이 시급하였다. 이를 해결하기 위하여 본 발명자들은 부산석고에 대한 다양한 노력을 기울인 바, 초음파를 처리한 부산석고의 경우, 산으로 처리한 부산석고나 미처리 부산석고에 비하여 별도의 과정없이 동일한 입도인데도 불구하고 우수한 비표면적을 가짐을 확인하였다. 나아가 상기 초음파 처리된 부산석고는 종래 카본블랙에 비하여 소량 첨가만으로도 동등한 정도의 물성을 확보할 수 있으면서 보다 향상된 점탄성과 파단신장율을 갖는 고무 복합재의 제공이 가능하다는 것을 확인함에 따라 본 발명을 완성하게 되었다.

[0027] 본 발명의 일 측면은 원료고무 100 phr에 대하여 초음파 처리된 부산석고 5 내지 50 phr 포함하는 것을 특징으로 하는 고무 조성물에 관한 것이다.

[0028] 본 발명의 원료고무는 타이어의 트레드(tread), 사이드 월(side wall), 이너라이너(innerliner) 등과 같은 각 구성 요소의 목적에 부합하는 다양한 종류의 고무라면 특별히 제한되지 않고 적용될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 원료고무는 천연 고무, 합성 고무, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 구체적으로, 상기 원료고무는 천연 고무, 부틸 고무, 할로젠화 부틸 고무, 부타디엔 고무, 스타이렌 부타디엔 고무, 아크릴로니트릴 부타디엔 고무, 스타이렌 부타디엔 스타이렌 고무, 스타이렌 에틸렌/부타디엔 스타이렌 고무, 이소프렌 고무, 이소부틸렌 이소프렌 고무, 클로로프렌 고무, 네오프렌 고무, 및 에틸렌 프로필렌 디엔 고무로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게 상기 원료고무는 부틸고무, 천연고무, 스티렌부타디엔고무, 및 부타디엔고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0029] 상기 원료고무 100 phr에 대하여 초음파 처리된 부산석고는 5 내지 50 phr, 10 내지 45 phr일 수 있고, 바람직하게는 15 내지 40 phr일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 20 내지 35 phr일 수 있으며, 더더욱 바람직하게는 25 내지 35 phr일 수 있으며, 가장 바람직하게는 30 phr일 수 있다. 즉 본 발명에서 요구되는 기계적 강도의 향상 효과가 충분히 발현될 수 있도록 하기 위해서는 5 phr 이상 50 phr 이하로 포함되는 유리하다. 다만 종래 시판되는 강화재인 카본블랙보다 우수한 물성을 갖기 위해서는 상기 원료고무 100 phr에 대하여 초음파 처리된 부산석고 25 내지 35 phr 포함되는 것이 유리하다.

[0030] 상기 초음파 처리된 부산석고는 바람직하게 부산석고를 100 °C 이하에서, Amplitude : 30 ~ 100%, 주파수는 20 kHz에서 5 내지 100 분 동안 초음파 처리한 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 10 내지 90 분동안 초음파 처리한 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 25 내지 80 분 동안 초음파 처리한 것일 수 있으며, 더더욱 바람직하게는 50 내지 70 분 동안 초음파 처리한 것일 수 있으며, 가장 바람직하게는 60 분동안 초음파 처리한 것일 수 있다. 즉 본 발명에서 요구되는 기계적 강도의 향상 효과가 충분히 발현될 수 있도록 하기 위해서는 100 °C 이하에서, Amplitude : 30 ~ 100%, 주파수는 20 kHz 조건에서 5 내지 100 분동안 초음파 처리된 부산석고가 유리하다. 다만 종래 시판되는 강화재인 카본블랙보다 우수한 물성을 갖기 위해서는 상기 100 °C 이하에서, Amplitude : 30 ~ 100%, 주파수는 20 kHz 조건에서 50 내지 70 분동안, 60 분동안 초음파 처리된 부산석고가 유리하다. 만약 상기 초음파 처리시간보다 더 오래 수행할 경우에는 초음파 성능이 일정하지 않아 품질 문제가 발생할 수 있다.

[0031] 상기 초음파 처리된 부산석고의 평균 입도는 2 내지 3 μm 이고, 비표면적은 3 내지 4 m^2/g 인 것이 바람직하다. 종래 산처리된 부산석고의 경우에도 평균 입도는 2 내지 3 μm 이나, 비표면적이 현저히 낮고, 응집현상이 과도하게 발생하여 추후, 고무 조성물에 첨가될 경우 점탄성이 현저히 저하되거나, 기계적 물성이 낮아지는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 종래 시판되는 강화재인 카본블랙보다 우수한 물성을 갖기 위해서는 상기 초음파 처리된 부산석고는 상기 100 °C 이하에서, Amplitude : 30 ~ 100%, 주파수는 20 kHz한 조건에서 50 내지 70 분 동안, 60 분 동안 초음파 처리되어, 평균 입도는 2 내지 3 μm 이고, 비표면적은 3 내지 4 m^2/g 을 갖는 것이 가장 바람직하다.

[0032] 고무 조성물의 점탄성은 기계적 강도와 관련된 물성으로, 탄소계 소재가 고무 조성물에 포함될 경우 상대적으로

점탄성의 확보가 어려운 한계가 있었다. 그런데 본 발명에서는 고무 조성물에 초음파 처리된 부산석고를 활용함으로써, 보다 향상된 점탄성의 발현을 가능케하고, 인장강도와 파단신장률 등의 기계적 물성의 확보함과 동시에, 산업 부산물인 부산석고를 재활용하므로 비용적, 환경적 절감 효과를 달성하고 있다는 장점이 있다.

- [0033] 상기 고무 조성물은 원료고무와 초음파 처리된 부산석고 외에 통상 고무 업계에 사용되는 것을 적절히 배합할 수 있다. 구체적으로 상기 고무 조성물은 사용목적이나 필요에 따라 가소제, 가황제, 가황촉진제, 연화제 노화 방지제 및 가공조제로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나를 더 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 연화제는 카본블랙과 CNT와 같은 탄소계 강화제가 포함될 경우, 분산성 및 가공성을 향상시키기 위한 것으로, 파라핀 계열의 오일, 아로마틱 계열의 오일, 고형 왁스 및 식물성 연화제가 있다. 그러나 본 발명과 같이 초음파 분산된 부산석고를 충전제로 사용할 경우에는, 상기 연화제를 생략하거나, 함량을 낮추어도 우수한 분산성과 가공성을 얻을 수 있다는 장점을 갖는다.
- [0035] 상기 가소제의 경우, 온도에 상관없이 물성이 확보되며 가소제로써 성능이 우수하다면 특별히 이에 제한되지 않는다. 구체적으로 상기 가소제는
- [0036] 상기 가황제는 황 가황제를 사용하며, 무기 가황 촉진제로는 예를 들면 산화 아연, 황성 아연화(亞鉛華), 표면 처리 아연화, 복합 아연화, 산화 마그네슘 등의 금속 산화물 탄산 아연 등의 금속 탄산염 수산화 칼슘 등의 금속 수산화물 스테아린산 등의 유기계 황성제 등을 적용한다. 또한, 유기 가류 촉진제(예를 들면, 셀렌 아미드계, 티우람계 등), 노화 방지제(예를 들면 아민계, 페놀계 등), 연화제(예를 들면 파라핀계 연화제, 방향족계 연화제, 나프텐 연화제 등), 가공조제(예를 들면 스테아린산 등의 윤활제 등) 등을 상기 범위에 따라 적절하게 첨가한다.
- [0037] 상기 가소제, 가황제, 가황촉진제, 연화제 노화방지제 및 가공조제는 전체의 합이 원료고무 100 phr에 대하여 1 내지 20 phr 포함될 수 있으나, 특별히 이에 제한되지 않는다.
- [0038] 본 발명의 다른 측면은 하기 단계를 포함하는 고무 조성물의 제조방법에 관한 것이다.
- [0039] (a) 부산석고가 분산된 용액을 초음파로 처리하는 단계; 및
- [0040] (b) 상기 (a) 단계로부터 제조된 초음파 처리된 부산석고를 원료고무 100 phr에 대하여 5 내지 50 phr로 혼합하는 단계.
- [0041] 상기 (a) 단계에서, 부산석고가 분산된 용액은 부산석고와 용매가 1 : 1 내지 10의 부피비로 혼합된 것일 수 있고, 바람직하게는 1 : 2 내지 5의 부피비로 혼합된 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 1 : 3 내지 4일 수 있으며, 가장 바람직하게는 1 : 3 일 수 있다. 즉 본 발명에서 요구되는 기계적 강도의 향상 효과가 충분히 발현될 수 있도록 하기 위해서는 부산석고와 용매의 부피비가 1 : 1 내지 6으로 포함되는 유리하다. 다만 종래 시판되는 강화제인 카본블랙보다 우수한 물성을 갖기 위해서는 상기 부산석고와 용매의 부피비는 1 : 3인 것이 유리하다.
- [0042] 상기 (a) 단계에서, 초음파 처리는 100 ℃이하, 바람직하게 10 내지 100 ℃, 보다 바람직하게 60 내지 80 ℃에서, Amplitude 30 내지 100%, 주파수 20 kHz 조건에서 5 내지 100 분 동안 초음파 처리한 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 10 내지 90 분 동안 초음파 처리한 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 25 내지 80 분 동안 초음파 처리한 것일 수 있으며, 더더욱 바람직하게는 50 내지 70 분 동안 초음파 처리한 것일 수 있으며, 가장 바람직하게는 60 분동안 초음파 처리한 것일 수 있다. 즉 본 발명에서 요구되는 기계적 강도의 향상 효과가 충분히 발현될 수 있도록 하기 위해서는 70 ℃에서, Amplitude : 30 ~ 100%, 주파수는 20 kHz한 조건에서 5 내지 100 분 동안 초음파 처리된 것이 유리하다. 다만 종래 시판되는 강화제인 카본블랙보다 우수한 물성을 갖기 위해서는 상기 70 ℃에서, Amplitude : 30~ 100%, 주파수는 20 kHz한 조건에서 50 내지 70 분 동안, 60 분 동안 초음파 처리된 것이 가장 유리하다. 만약 상기 초음파 처리시간보다 더 오래 수행할 경우에는 초음파 성능이 일정하지 않아 품질 문제가 발생할 수 있다.
- [0043] 상기 (a) 단계를 통해 제조된 초음파 처리된 부산석고의 평균 입도는 2 내지 3 μm 이고, 비표면적은 3 내지 4 m^2/g 인 것이 바람직하다. 종래 산처리된 부산석고의 경우에도 평균 입도는 2 내지 3 μm 이나, 비표면적이 현저히 낮고, 응집현상이 과도하게 발생하여 추후, 고무 조성물에 첨가될 경우 점탄성이 현저히 저하되거나, 기계적 물성이 낮아지는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 종래 시판되는 강화제인 카본블랙보다 우수한 물성을 갖기 위해서는 평균 입도는 2 내지 3 μm 이고, 비표면적은 3 내지 4 m^2/g 을 갖는 초음파 처리된 부산석고를 얻어야 하는데, 이는 상기 (a) 단계에서 용매와의 부피비가 1 : 3 이면서, 70 ℃에서, Amplitude : 30~ 100%, 주파수는 20

kHz한 조건에서 50 내지 70 분 동안, 60 분 동안 초음파 처리되어야만 한다.

[0044] 상기 (b) 단계에서 원료고무 100 phr에 대하여 초음파 처리된 부산석고는 5 내지 50 phr, 10 내지 45 phr일 수 있고, 바람직하게는 15 내지 40 phr일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 20 내지 35 phr일 수 있으며, 더더욱 바람직하게는 25 내지 35 phr일 수 있으며, 가장 바람직하게는 30 phr일 수 있다. 즉 본 발명에서 요구되는 기계적 강도의 향상 효과가 충분히 발휘될 수 있도록 하기 위해서는 5 phr 이상 50 phr 이하로 포함되는 유리하다. 다만 종래 시판되는 강화재인 카본블랙보다 우수한 물성을 갖기 위해서는 상기 원료고무 100 phr에 대하여 초음파 처리된 부산석고 25 내지 35 phr 포함되는 것이 유리하다.

[0045] 상기 (a) 단계후, 초음파 처리된 부산석고를 정제하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 정제과정은 일반적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 필터를 통한 여과공정일 수 있다.

[0046] 한편, 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 고무 조성물을 포함하는 고무 복합체에 관한 것이다.

[0047] 상기 고무 복합체는 원료고무를 포함하는 매트릭스 내에 초음파 처리된 부산석고가 포함되어 있는 상태의 복합체로서, 인장강도 및 파단신장율과 같은 기계적 강도가 우수하면서도 보다 향상된 점탄성을 나타낼 수 있다.

[0048] 이와 같은 고무 복합체는 타이어의 트레드(tread), 사이드 월(side wall), inner라이너(innerliner) 등과 같은 다양한 구성 요소에 적용 가능하며, 특히 타이어의 트레드에 적용되어 차량의 주행 안정성과 제동 특성의 향상을 도모할 수 있다.

[0049] 본 발명은 상기에서 언급한 고무 복합체가 벨트(belt) 및 벨트(belt)로 함유하는 타이어를 포함한다.

[0050] 상기에서 타이어는 승용차용 타이어, 버스용 타이어, 트럭용 타이어, 항공기용 타이어, 오토바이용 타이어 또는 삼륜차용 타이어 중에서 선택된 어느 하나일 수 있고, 바람직하게는 트럭용 타이어 및/또는 승용차용 타이어일 수 있다.

[0051] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0052] **실시예 1 내지 9. 초음파 처리된 부산석고의 제조.**

[0053] 남해화학(주)로부터 얻은 부산석고(Gypsum)를 사용하였다. 상기 부산석고(Gypsum) 100 g을 다양한 부피(300 ml, 500 ml, 1000 ml)의 증류수에 혼합한 후, 초음파(Ultrasonic) 장치(VCX750)로 처리하였다. 초음파의 조건은 70 ℃, Amplitude : 30 ~ 100%, 주파수는 20 kHz에서 다양한 시간(10 분, 30분, 60 분)으로 처리하였다.

표 1

구분	용매 부피 (ml)	초음파 처리 조건		
		온도, ℃	주파수, kHz	시간, 분
실시예 1(U1-10)	300	70	20	10
실시예 2(U1-30)	300	70	20	30
실시예 3(U1-60)	300	70	20	60
실시예 4(U2-10)	500	70	20	10
실시예 5(U2-30)	500	70	20	30
실시예 6(U2-60)	500	70	20	60
실시예 7(U3-10)	1000	70	20	10
실시예 8(U3-30)	1000	70	20	30
실시예 9(U3-60)	1000	70	20	60

[0055] **실시예 10 내지 18. 고무 조성물 및 고무 복합체의 제조.**

[0056] 하기 표 2와 같이 고무 조성물을 제조하였다. EPDM은 KEP330(kemho polychem)을 구매하여 사용하였고, ZnO는 산화아연(Zinc Oxide)이며, 스테아르산(Stearic acid), TMTD(Tetramethylthiuram disulfide), MBTS는 대정화금로부터 구매하여 사용하였다. 이때, 단위는 phr(parts per hundred rubber)를 사용하였다.

[0057] 하기 표 2와 같은 조성비율로 혼합한 고무 조성물이 충분히 분산되도록 물러를 통해 충분히 섞어주었다. 상기 섞인 조성물을 성형하기 위해서 미리 예열된 압축 성형기에 넣고 160 내지 250 ℃의 온도 범위에서 압출한 후,

압출물을 펠렛 형태로 제조하여 고무 복합재를 제조하였다.

표 2

구분 (phr)	EPDM	ZnO	Stearic acid	부산석고		TMTD	MBTS	Sulfur
				phr	종류			
실시예 10	100	5	1	10	U1-10	1	0.5	1.5
실시예 11	100	5	1	20	U1-10	1	0.5	1.5
실시예 12	100	5	1	30	U1-10	1	0.5	1.5
실시예 13	100	5	1	10	U1-30	1	0.5	1.5
실시예 14	100	5	1	20	U1-30	1	0.5	1.5
실시예 15	100	5	1	30	U1-30	1	0.5	1.5
실시예 16	100	5	1	10	U1-60	1	0.5	1.5
실시예 17	100	5	1	20	U1-60	1	0.5	1.5
실시예 18	100	5	1	30	U1-60	1	0.5	1.5

비교예 1. 산처리 부산석고(MA-G)

남해화학(주)으로부터 얻은 부산석고(Gypsum)를 사용하였다. 상기 부산석고(Gypsum) 10 kg에 말산(Malic acid) (대정화금, 99.0% 이상) 5 wt% 혼합한 후, 초음파(Ultrasonic) 장치(VCX750)로 처리하였다. 초음파의 조건은 70 ℃에서, Amplitude : 30 ~ 100%, 주파수는 20 kHz 에서 다양한 시간(10 분, 30분, 60 분)으로 처리하였다.

비교예 2 내지 10. 고무 조성물 및 고무 복합재의 제조.

하기 표 3과 같이 고무 조성물을 제조하였다. EPDM은 KEP330(kemho polychem)을 구매하여 사용하였고, ZnO는 산화아연(Zinc Oxide)이며, 스테아르산(Stearic acid), TMTD(Tetramethylthiuram disulide), MBTS는 ~로부터 구매하여 사용하였다. 이때, 단위는 phr(parts per hundred rubber)를 사용하였다.

하기 표에서, Gypsum은 아무처리도 하지 않은 남해화학(주)로부터 얻은 미처리 부산석고이고, MA-G는 비교예 1로부터 제조된 산처리 부산석고이며, CB는 카본블랙(Carbon black)으로 CORAX N990(Orion engineered carbon s)로부터 구매하여 사용하였다.

하기 표 3과 같은 조성비율로 혼합한 고무 조성물이 충분히 분산되도록 롤러를 통해 충분히 섞어주었다. 상기 섞인 조성물을 성형하기 위해서 미리 예열된 압축 성형기에 넣고 160 내지 250 ℃의 온도 범위에서 압출한 후, 압출물을 펠렛 형태로 제조하여 고무 복합재를 제조하였다.

표 3

구분 (phr)	EPDM	ZnO	Stearic acid	부산석고		TMTD	MBTS	Sulfur
				phr	종류			
비교예 2	100	5	1	10	Gypsum	1	0.5	1.5
비교예 3	100	5	1	20	Gypsum	1	0.5	1.5
비교예 4	100	5	1	30	Gypsum	1	0.5	1.5
비교예 5	100	5	1	10	MA-G	1	0.5	1.5
비교예 6	100	5	1	20	MA-G	1	0.5	1.5
비교예 7	100	5	1	30	MA-G	1	0.5	1.5
비교예 8	100	5	1	10	CB	1	0.5	1.5
비교예 9	100	5	1	20	CB	1	0.5	1.5
비교예 10	100	5	1	30	CB	1	0.5	1.5

실험예 1. 입도 분석

실시예 1 내지 4, 7로부터 제조된 초음파 처리된 부산석고, 비교예 1로부터 제조된 산처리 부산석고의 입도 변화를 입도 분석 기기(CILAS 1090LD Shape Analyzer, GNU)로 분석하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 이때 대조군으로는 아무처리도 하지 않은 남해화학(주)로부터 얻은 미처리 부산석고(Gypsum)를 사용하였다.

표 4

구분	D(0.1), μm	D(0.5), μm	D(0.9), μm	Mean Diameter, μm
대조군	0.99	2.61	5.68	3.10
실시예 1	0.72	2.36	4.24	2.45
실시예 2	0.80	2.30	4.16	2.41
실시예 3	0.32	2.23	4.11	2.33
실시예 4	0.85	2.39	4.39	2.53
실시예 7	1.01	2.63	5.18	2.93
비교예 1	0.57	2.18	4.17	2.35

표 4에 따르면, 초음파 처리시 혼합되는 증류수의 부피가 줄어들수록 초음파 처리로 인한 입도감소 효과가 큰 것을 확인하였다. 또한 초음파 처리시간이 길어질수록 입도가 작아지나, 그 차이는 미미한 정도에 불과함을 알 수 있다. 실시예 1 내지 4, 7의 초음파 처리된 부산석고는 평균 입도가 2 내지 3 μm 임을 확인하였다.

실험예 2. 비표면적 분석

실시예 1 내지 3로부터 제조된 초음파 처리된 부산석고의 비표면적을 비표면적 분석기(ASAP 2020)로 분석하였다. 분석조건은 전처리 온도 300 $^{\circ}\text{C}$, N_2 흡착 분석법으로 분석하였다. 이때 대조군으로는 아무처리도 하지 않은 남해화학(주)로부터 얻은 미처리 부산석고(Gypsum)를 사용하였다.

표 5

구분	Surface area
대조군	0.4589 m^2/g
실시예 1	1.9283 m^2/g
실시예 2	1.6453 m^2/g
실시예 3	3.0496 m^2/g

표 5에 따르면, 초음파 처리 이후 비표면적이 3.6 내지 4.2 배 이상 크게 향상되는 것을 확인하였다. 60 분 처리하였을 때, 아무처리도 하지 않은 미처리 부산석고보다 약 6배 이상 향상된 결과값을 얻었다.

또한, 실시예 3의 초음파 처리된 부산석고는 실시예 1 내지 2의 초음파 처리된 부산석고와 입도의 차이는 크게 없음에도 불구하고, 비표면적은 2배 이상 더 높은 것으로 확인되었다.

실험예 3. 형태 분석

실시예 1 내지 3로부터 제조된 초음파 처리된 부산석고, 비교예 1로부터 제조된 산처리 부산석고의 형태를 확인 하기 위하여, SEM 분석을 실시하였다. 이때 대조군으로는 아무처리도 하지 않은 남해화학(주)로부터 얻은 미처리 부산석고(Gypsum)를 사용하였다.

FE-SEM (JEOL, JSM-7610F)을 이용하여 부산석고의 표면과 형상을 분석하였다.

Resolution : 1.0 nm at 15kV 1.5nm at 1kV

Magnification : x 25 to x 1,000,000

Accelerating Voltage : 0.1 kV to 30kV

Probe Current : 1pA to 200nA

Aperture Angle Optimizing Lens : Bulit-In

Energy Filter : Bulit-In

Gentle Beam : Bulit-In

Resolution : 127eV at Mn Ka, 20,000 cps

[0086] Detector : Analytical Silicon Drift Detector

[0087] Liguind Nitrogen free type detector

[0088] 도 1은 미처리 부산석고(Gypsum)의 SEM 분석결과이고, 도 2는 비교예 1로부터 제조된 산처리 부산석고의 SEM 분석결과이며, 도 3은 실시예 1로부터 제조된 초음파 처리된 부산석고의 SEM 분석결과이며, 도 4는 실시예 2로부터 제조된 초음파 처리된 부산석고의 SEM 분석결과이며, 도 5는 실시예 3으로부터 제조된 초음파 처리된 부산석고의 SEM 분석결과이며, 도 6은 실시예 3로부터 제조된 초음파 처리된 부산석고의 SEM 분석결과를 4 배 확대한 것이다.

[0089] 도 1 내지 6에 나타난 바와 같이, 전체적으로 부산석고의 형태가 판상형인 것으로 확인되었다. 특히 비교예 1로부터 제조된 산처리 부산석고의 경우 뭉침현상이 발생함을 확인하였다.

[0090] **실험예 4. 고무 조성물에 대한 점탄성 분석**

[0091] 실시예 10 내지 18로부터 제조된 고무 조성물의 유동학적 특성 규명을 위하여 Kneader와 Two-roll mill을 이용하여 회전형 레오미터(Rheometer)를 측정하였다. 본 발명의 고무 조성물에서 필러의 사용에 따른 비교를 위해, 시판 중인 카본블랙 등을 포함하는 비교예 2 내지 10으로부터 제조된 고무 조성물의 탄성 특성 또한 분석하여 비교하였다.

[0092] 최소 토크(ML) 및 최대 토크(MH), 즉, 평탄부 또는 최대가 수득되지 않을 때 명시된 기간 동안 수득되는 최고 토크를 기록하였다. 또한, Ts2(ML보다 2 단위 증가시키기 위한 토크 시간) 및 T90(ML +0.9[MH-ML]에 도달하기 위한 토크 시간)을 보고하였다.

[0093] 분석조건은 다음과 같다.

[0094] 시험장비 : Rheometer(명지테크, MDR-2020)

[0095] Temperature : 160 ℃

[0096] Time : 30 min

[0097] Compressed air : 4.1 bar

표 6

[0098]

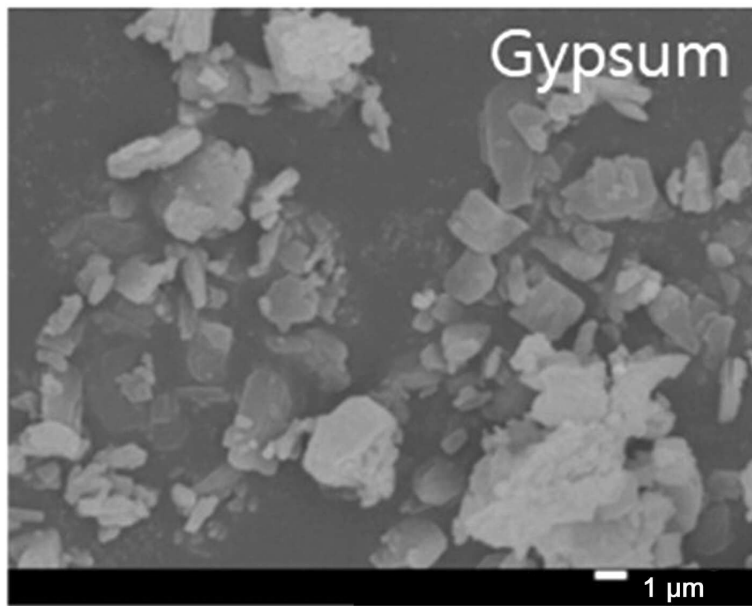
구분	ML	MH	t2	t90
실시예 10	1.55	20.3	3:32	9:19
실시예 11	1.66	21.3	3:32	9:18
실시예 12	1.77	21.9	3:38	9:02
실시예 13	1.69	19.5	3:30	8:40
실시예 14	1.76	20.5	3:30	8:00
실시예 15	1.43	18.6	3:43	8:49
실시예 16	1.49	16.4	1:47	4:42
실시예 17	1.45	16.4	1:46	4:40
실시예 18	1.37	15.6	1:45	4:46
비교예 2	1.59	18.2	3:43	9:03
비교예 3	1.51	21.4	3:25	9:03
비교예 4	1.69	22.2	3:23	8:23
비교예 5	1.64	21.3	5:17	13:02
비교예 6	1.74	21.6	5:40	14:43
비교예 7	1.82	22.0	5:47	17:51
비교예 8	1.64	22.8	2:09	6:52
비교예 9	1.53	25.9	2:27	7:44
비교예 10	1.96	27.8	2:31	8:11

[0099] 표 6에 따르면 실시예 10 내지 18의 고무 조성물 모두 시판중인 카본블랙을 사용한 비교예 8 내지 10의 고무 조성물과 유사한 수치를 갖는 것을 확인하였다. 이를 통해 산업부산물인 부산석고를, 단순히 초음파 처리하는 과정만으로도, 카본블랙을 대체할 수 있는 새로운 필러 소재로써 활용할 수 있음을 알 수 있다.

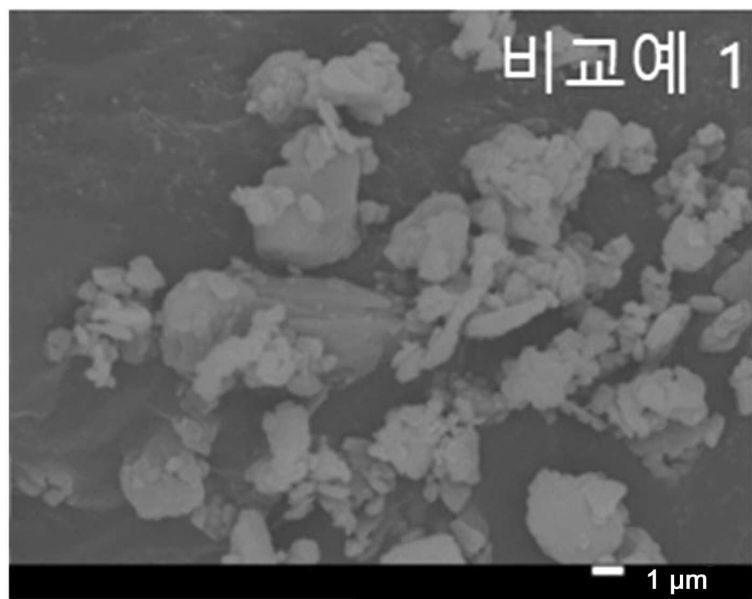
- [0100] 특히, 실시예 16 내지 18의 고무 조성물이 가장 낮은 t2, t90값을 나타내고 있음을 확인하였다. 산처리한 부산석고를 활용한 비교예 5 내지 7의 고무 조성물은 t2, t90이 대폭 증가하였음을 알 수 있다. 실시예 16 내지 18의 고무 조성물(초음파)은 비교예 5 내지 7의 고무 조성물(산)에 비해 3~4배 이상 현저히 감소하였음을 알 수 있다.
- [0101] 또한, 초음파를 60분 동안 처리 했을 경우 t90이 4:40 ~ 4:46 으로 말산(Malic acid)으로 처리한 부산석고와 비교했을 시 약 3배 정도 감소한 것을 확인할 수 있다. 이로 인하여 고무 제품을 양산할 시 공정 속도를 줄여 제품을 빠르게 생산할 수 있다.
- [0102] **실험예 5. 고무 복합재에 대한 물성 평가**
- [0103] 실시예 10 내지 18 및 비교예 2 내지 10의 고무 복합재는 Hot press 기기를 이용하여 160 ℃에서 15 MPa 압력으로 t90 시간 동안 가하여 물성 측정용 시편(2 mm 시트, 아령형 3호 시편(MD방향))을 제조 하였다. 하기의 방법으로 물성 평가를 진행하였고, 그 결과를 하기 도 7 및 8에 나타내었다. 추가적으로 인장강도는 2 mm 시트(가로 100 mm, 세로 100 mm)로 가공한 후, MD 방향으로 아령형 3호 시편으로 따내어서 측정하였다.
- [0104] 인장강도(Tensile Strength, Kgf/cm²)는 KS M 6518에 의거하여, 상온에서 아령형 3호 시편으로 시험 속도는 500 mm/min 으로 측정하였다.
- [0105] 파단신장율(Elongation at Break, %)은 일정하게 통제된 조건하에서 파단되기 전까지 신장되는 양을 초기 길이 대비 %로 나타낸 것이다. 인장강도와 동일하게 진행하여 측정하였다.
- [0106] 도 7은 실시예 10 내지 18 및 비교예 2 내지 10의 고무 복합재의 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이고, 도 8은 실시예 10 내지 18 및 비교예 2 내지 10의 고무 복합재의 파단신장율을 측정하여 나타낸 그래프이다.
- [0107] 도 7 내지 8에 따르면, 본 발명에 따른 초음파 처리된 부산석고를 포함한 실시예 10 내지 18의 고무 복합재는 인장강도가 우수하고, 파단신장율도 전체적으로 우수하며, 성형하기 전 조성물 상태에서는 흐름성이 높아 성형에 유리하였다.
- [0108] 실시예 10 내지 18의 고무 복합재는 초음파 처리된 부산석고의 함량을 올려줌에 따라 고무 복합재의 인장강도가 올라가고, 실시예 16 내지 18의 경우와 같이 최적의 초음파 처리된 부산석고를 사용할 경우, 가장 우수한 인장강도 뿐만 아니라 가장 우수한 파단신장율을 얻을 수 있음을 확인하였다.
- [0109] 아무처리도 되지 않은 미처리 부산석고를 넣은 비교예 2 내지 4는 낮은 인장강도와 파단신장율을 가짐을 알 수 있다.
- [0110] 종래 카본블랙을 사용한 비교예 8 내지 10의 경우 높은 인장강도를 나타내지만 파단신장율은 현저히 낮음을 알 수 있다.
- [0111] 또한 초음파가 아닌 산처리된 부산석고를 사용한 비교예 5 내지 7의 경우, 본원발명과 동일한 판산형의 입자와 입도를 가짐에도 불구하고 낮은 인장강도와 파단신장율을 가지는 것으로 확인되었다.
- [0112] 이외에 파단신장율을 올리기 위해 본원발명과 같은 필러를 사용하지 않는 경우, 파단신장율은 상승하지만 인장강도가 10 kgf/cm² 미만으로 크게 저하되어 타이어 등의 고무 소재로 활용되는데 적합하지 않다.

도면

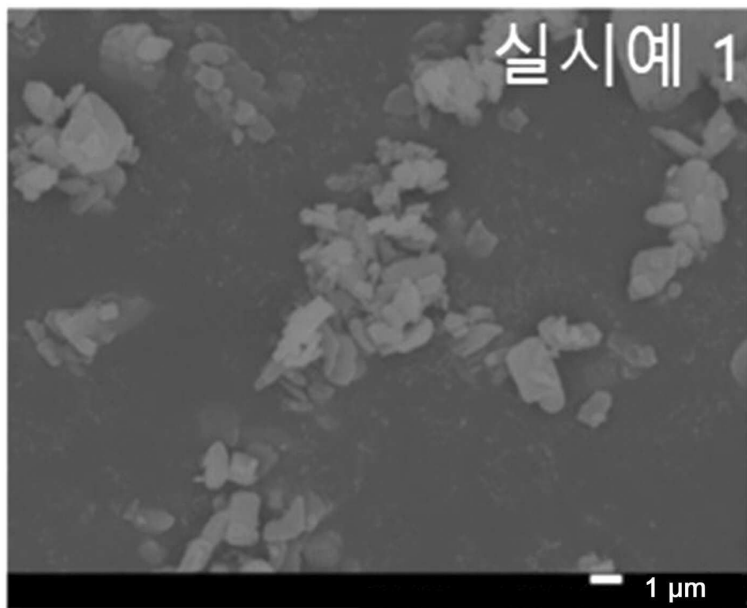
도면1



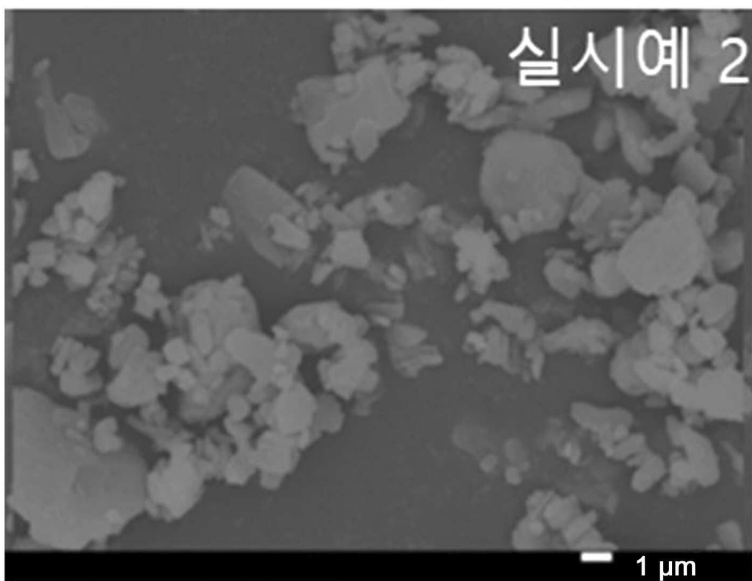
도면2



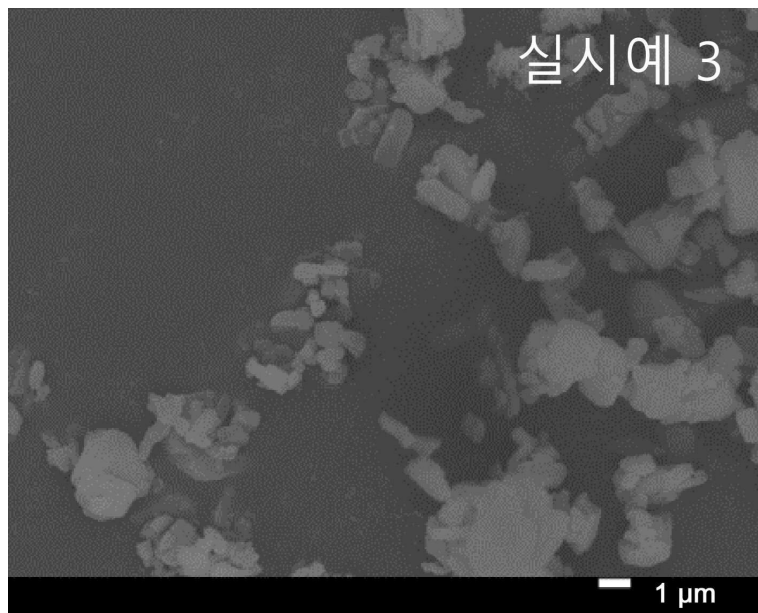
도면3



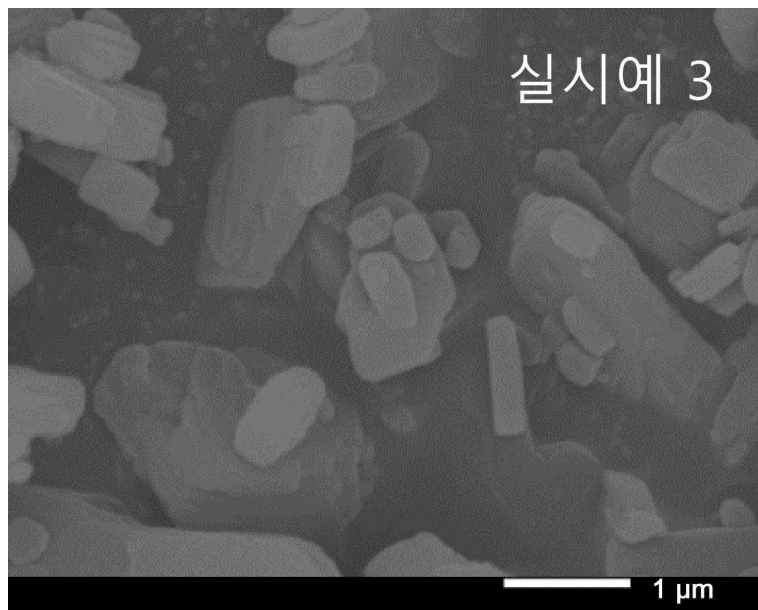
도면4



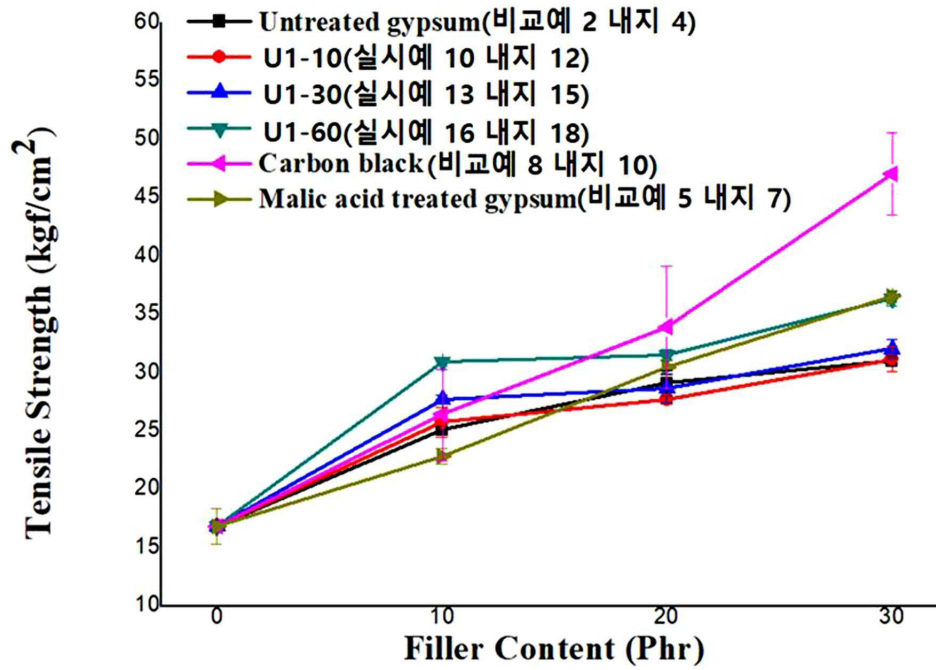
도면5



도면6



도면7



도면8

