



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0130779

(43) 공개일자 2015년11월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 9/00 (2006.01) C08C 19/00 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0057802

(22) 출원일자 2014년05월14일

심사청구일자 2014년05월14일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

김진국

경상남도 사천시 정동면 여옥길 36 송보파인빌
203동 1201호

(74) 대리인

이원희

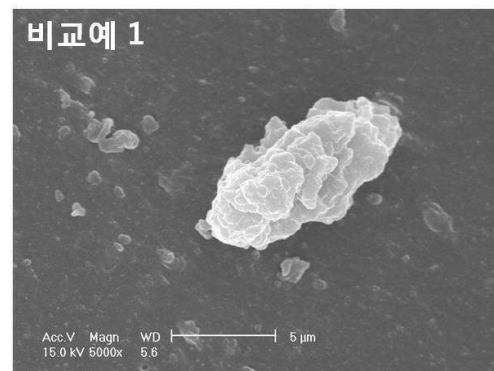
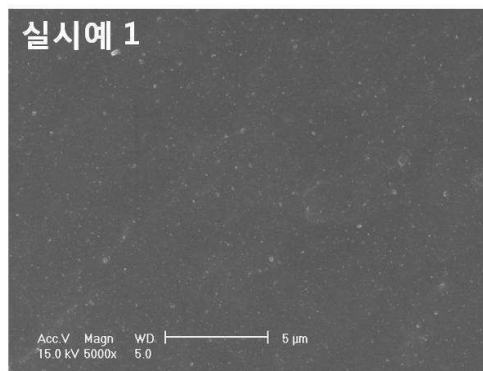
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 실리카-폴리부타디엔 복합재료

(57) 요약

본 발명은 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 준비하는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1에서 준비된 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔과 실리카를 유기 용매에 첨가하여 교반하는 단계(단계 2);를 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법은 폴리부타디엔을 폐식물성 오일로 개질하여 실리카와의 친화성을 향상시킬 수 있으며, 이와 같이 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 실리카와 함께 유기 용매에 첨가하여 교반함으로써 실리카를 더욱 균일하게 분산시킬 수 있다. 이에 따라 제조되는 실리카-폴리부타디엔 복합재료는 폐식물성 오일을 사용하기 때문에 이산화탄소 배출을 저감시킬 수 있으며, 균일하게 분산된 실리카로 인해 복합재료의 물성이 향상되는 효과가 있다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013-0625

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경기술진흥원

연구사업명 환경융합신기술개발사업

연구과제명 폐식물성 오일기반 바이오 탄성체의 조제기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경상대학교 산학협력단

연구기간 2009.06.01 ~ 2014.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 준비하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 준비된 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔과 실리카를 유기 용매에 첨가하여 교반하는 단계(단계 2);를 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 준비하는 단계 1은,

부타디엔 모노머(butadiene monomer) 및 개시제를 유기 용매에 첨가하고, 중합반응을 수행하여 폴리부타디엔을 포함하는 반응물을 제조하는 단계(단계 a); 및

상기 단계 a에서 제조된 반응물에 폐식물성 오일을 첨가하여 커플링 반응을 수행하는 단계(단계 b);를 포함하는 음이온 중합법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 단계 a의 개시제는 n-부틸리튬(n-butyllithium) 또는 테트라-부틸리튬(tetra-butyllithium)인 것을 특징으로 하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 단계 a의 유기 용매는 사이클로헥산(cyclohexane), 헵탄(heptane), 헥산(hexane) 및 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 단계 a의 중합반응은 50 내지 130 °C의 온도에서 20 내지 60 분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 단계 b에서 첨가되는 폐식물성 오일의 함량은 폴리부타디엔 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10.0 중량부인 것을 특징으로 하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 1에서 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔의 분자량은 50,000 내지 100,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 2에서 첨가되는 실리카의 함량은 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔 100 중량부에 대하여 15 내지 50 중량부인 것을 특징으로 하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 유기 용매는 사이클로헥산(cyclohexane), 헵탄(heptane), 헥산(hexane) 및 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법.

청구항 10

제1항의 제조방법으로 제조되고, 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료.

청구항 11

제10항의 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 포함하는 고무 배합물을 몰드 내에 주입하고, 상기 몰드 내에서 상기 고무 배합물을 가황시키는 것을 포함하는 고무 성형품의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 실리카-폴리부타디엔 복합재료에 관한 것으로, 상세하게는 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

타이어 제조 등으로 사용되는 고무 복합재료에는 보강성 충전제로 카본블랙 또는 실리카를 사용하고 있다. 전통적인 보강성 충전제로 카본블랙을 사용하였으나, 자동차의 배출가스에 의한 환경오염을 줄이기 위한 일환으로 타이어의 회전저항을 감소시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 그 중 하나가 카본블랙 대신 실리카를 보강성 충전제로 사용하는 것이다. 이와 같이 실리카를 보강성 충전제로 사용하는 실리카-고무 복합재료는 카본블랙-고무 복합재료에 비해 회전저항을 줄일 수 있음은 물론이고 계동능력도 향상시킬 수 있다.

[0003]

그러나, 실리카 표면에는 수많은 실란올기가 존재하기 때문에 실리카 집합체 간의 상호작용이 매우 강해 비극성

인 고무에서 쉽게 분산되지 않는다. 이러한 특성으로 인해 실리카-고무 복합재료는 카본블랙-고무 복합재료에 비해 가교반응 속도가 느리고 가교밀도도 낮은 문제가 있다.

[0004] 이와 같이, 고무 복합재료에서 보강성 충전제의 분산 정도는 물성을 좌우하는 중요한 요소이고 보강성 충전제의 효율적인 분산은 생산성과 직결된다. 실리카-고무 복합재료가 우수한 특성을 나타내기 위해서는 반드시 실리카가 고무 내에서 집합체 수준으로 고르게 분산되어야 한다.

[0005] 실리카의 분산을 향상시키기 위하여 실리카를 표면처리하여 사용하거나, 극성기가 도입된 고무를 사용하거나, 실리카 용 분산제를 사용하는 등 다양한 방법이 개발되고 있다. 현재 주로 사용하고 있는 방법은 실란 커플링제를 사용하여 실리카의 표면을 개질시키는 방법과 스티렌 부타디엔 고무(SBR)에서 1,2-유닛을 도입하여 실리카와의 친화력을 향상시키는 방법이다. 예를 들어, 실란 커플링제로는 대표적으로 bis-(3-(triethoxysilyl)-propyl)-tetrasulfide(TESPT)를 가장 많이 사용한다.

[0006] 한편, 산업기술의 진보와 함께 화석자원인 석유의 대량소비가 진행된 결과, 지구온난화와 화석자원 의존의 한계가 커다란 문제로써 대두되고 있고, 이들을 해결할 수단으로서, 석유로 대표되는 유한자원에서부터 재생 가능한 순환형 자원인 바이오매스로 원료를 전환하는 기술개발이 에너지재료 분야에서 크게 요구되고 있다. 그러나, 바이오매스 기반 소재는 원료수급, 물성 및 내열성 등 피할 수 없는 여러 가지 임계성능을 극복하지 않으면 부품소재로서 응용이 가능하지 않다. 따라서 부품으로 응용 가능한 적합한 물성의 소재를 제조하는 기술이 중요하다고 할 수 있다.

[0007] 이에, 본 발명자들은 실리카-폴리부타디엔 복합재료에 대하여 연구하던 중, 폴리부타디엔을 폐식물성 오일로 개질하여 실리카와의 친화성을 향상시키고, 이를 유기 용매에서 교반하여 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 제조하는 방법을 개발하였으며, 이에 따라 제조되는 실리카-폴리부타디엔 복합재료는 폐식물성 오일을 사용하기 때문에 친환경적이며, 폴리부타디엔에 균일하게 실리카를 분산시킬 수 있어 복합재료의 물성을 향상시킬 수 있음을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0010] 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 준비하는 단계(단계 1); 및

[0011] 상기 단계 1에서 준비된 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔과 실리카를 유기 용매에 첨가하여 교반하는 단계(단계 2);를 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은

[0013] 상기의 제조방법으로 제조되고, 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 제공한다.

- [0014] 나아가, 본 발명은
- [0015] 상기의 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 포함하는 고무 배합물을 몰드 내에 주입하고, 상기 몰드 내에서 상기 고무 배합물을 가황시키는 것을 포함하는 고무 성형품의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 따른 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법은 폴리부타디엔을 폐식물성 오일로 개질하여 실리카와의 친화성을 향상시킬 수 있으며, 이와 같이 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 실리카와 함께 유기 용매에 첨가하여 교반함으로써 실리카를 더욱 균일하게 분산시킬 수 있다. 이에 따라 제조되는 실리카-폴리부타디엔 복합재료는 폐식물성 오일을 사용하기 때문에 이산화탄소 배출을 저감시킬 수 있으며, 균일하게 분산된 실리카로 인해 복합재료의 물성이 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명에 따른 제조예 1 및 제조예 2에서 제조된 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔 및 폴리부타디엔을 적외선 분광 분석법(FT-IR)로 분석한 그래프이고;
- 도 2는 본 발명에 따른 제조예 1 및 제조예 2에서 제조된 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔 및 폴리부타디엔을 핵자기 공명 분광법(H-NMR)로 분석한 그래프이고;
- 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이고;
- 도 4는 본 발명에 따른 실시예 2, 실시예 3, 비교예 2 및 비교예 3에서 제조된 고무 배합물의 기계적 물성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명은
- [0019] 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 준비하는 단계(단계 1); 및
- [0020] 상기 단계 1에서 준비된 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔과 실리카를 유기 용매에 첨가하여 교반하는 단계(단계 2);를 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 이하, 본 발명에 따른 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0022] 먼저, 본 발명에 따른 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법에 있어서, 단계 1은 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 준비하는 단계이다.
- [0023] 상기 단계 1에서는 폴리부타디엔을 폐식물성 오일로 개질하여 폴리부타디엔의 실리카와의 친화성을 향상시킬 수 있으며, 폐고무 처리시 발생하는 이산화탄소를 저감시킬 수 있고, 타이어에 적용하는 경우 회전 저항(rolling resistance) 등이 향상되는 효과가 있다.
- [0024] 구체적으로, 상기 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 준비하는 단계 1은, 일례로써,
- [0025] 부타디엔 모노머(butadiene monomer) 및 개시제를 유기 용매에 첨가하고, 중합반응을 수행하여 폴리부타디엔을 포함하는 반응물을 제조하는 단계(단계 a); 및
- [0026] 상기 단계 a에서 제조된 반응물에 폐식물성 오일을 첨가하여 커플링 반응을 수행하는 단계(단계 b);를 포함하는 음이온 중합법으로 수행될 수 있다.

- [0027] 상기 음이온 중합법은 분자량을 쉽게 조절할 수 있고 고분자의 미세 구조까지 제어할 수 있어 고분자인 폴리부타디엔과 폐식물성 오일을 효율적으로 합성시킬 수 있다.
- [0028] 먼저, 상기 단계 a는 부타디엔 모노머(butadiene monomer) 및 개시제를 유기 용매에 첨가하고, 중합반응을 수행하여 폴리부타디엔을 포함하는 반응물을 제조하는 단계이다.
- [0029] 상기 단계 a의 개시제는 n-부틸리튬(n-butyllithium), 테트라-부틸 리튬(tetra-butyllithium) 등을 사용할 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 단계 a의 유기 용매는 부타디엔 모노머와 개시제를 용해시킬 수 있는 용매이면 제한되지 않고 사용할 수 있으나, 일례로써 사이클로헥산(cyclohexane), 헵탄(heptane), 헥산(hexane) 및 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 등을 사용할 수 있다.
- [0031] 이때, 상기 단계 a에서 추가로 극성첨가제를 첨가할 수 있다. 일례로써, 극성첨가제로 THF를 첨가하게 되면, 음이온 중합에서 루이스 염기(Lewis base, a-Ligand)로 작용하여 개시 후 반대이온(counter ion)인 리튬 이온과 킬레이트 형태로 상호 반응하여 뭉쳐있는 음이온들을 분산시켜 주는 역할을 한다. 결과적으로 비극성 용매에서 중합속도를 증가시키는 역할을 하며 또한 음이온 중합에서 큰 변수로서 작용할 수 있다.
- [0032] 또한, 상기 단계 a의 중합반응은 50 내지 130 ℃의 온도에서 20 내지 60 분 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 단계 a의 중합반응이 50 ℃의 온도 미만에서 수행되는 경우에는 부타디엔 모노머 및 개시제가 반응하여 중합반응이 시작되기 어려운 문제가 있으며, 130 ℃의 온도를 초과하여 수행되는 경우에는 반응성이 높아져 실험 중에 안전성에 문제가 있다.
- [0033] 나아가, 상기 단계 a의 중합반응이 20 분 미만으로 수행되는 경우에는 미반응 물질이 과량 형성되어 원하는 분자량을 얻지 못하는 문제가 있으며, 60 분을 초과하여 수행되는 경우에는 이미 반응을 완료하였기 때문에 바람직하지 못하다.
- [0034] 다음으로, 상기 단계 b는 상기 단계 a에서 제조된 반응물에 폐식물성 오일을 첨가하여 커플링 반응을 수행하는 단계이다.
- [0035] 구체적으로, 음이온 중합은 정지반응 및 사슬전달 반응이 없기 때문에 단량체가 모두 소비된 후에도 성장하는 사슬 말단에 탄소 음이온(Carbanion)이 존재하게 된다. 이때, 폐식물성 오일을 이용하여 커플링 반응을 수행할 수 있다.
- [0036] 일례로써, 폐식물성 오일로 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil)를 사용하는 경우, 폴리부타디엔의 말단에 있는 탄소 음이온이 트리글리세리드(triglyceride)의 에스테르 기(ester group)의 α-carbon을 공격하는 친핵성 첨가반응(nucleophilic addition reaction)에 의하여 폴리부타디엔이 트리글리세리드와 결합을 할 수 있다.
- [0037] 이때, 상기 단계 b에서 첨가되는 폐식물성 오일의 함량은 폴리부타디엔 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10.0 중량부인 것이 바람직하다. 만약, 상기 단계 b에서 첨가되는 폐식물성 오일의 함량이 폴리부타디엔 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 미만일 경우에는 폐식물성 오일로 폴리부타디엔을 개질하기 어려운 문제가 있으며, 10.0 중량부를 초과하는 경우에는 과량의 폐식물성 오일이 미반응 물질로 남는 문제가 있다.
- [0038] 상기과 같이, 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 준비할 수 있으며,

- [0039] 상기 단계 1의 폐식물성 오일은 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil), 해바라기유 및 팜유 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0040] 또한, 상기 단계 1에서 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔의 분자량은 50,000 내지 100,000 g/mol인 것이 바람직하다. 만약, 상기 단계 1에서 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔의 분자량이 50,000 g/mol 미만일 경우에는 폐식물성 오일과 폴리부타디엔의 커플링 반응이 이루어지지 않는 문제가 있으며, 100,000 g/mol을 초과하는 경우에는 추후 고무 성형품을 제조하는 경우에 가공성이 부족한 문제가 있다.
- [0041] 나아가, 상기 단계 1의 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔은, 구체적인 일례로써 에폭시화 대두유로 개질된 폴리부타디엔일 수 있다.
- [0042] 다음으로, 본 발명에 따른 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 준비된 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔과 실리카를 유기 용매에 첨가하여 교반하는 단계이다.
- [0043] 본 발명에 따른 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조방법은 상기 단계 2와 같이 상기 단계 1에서 준비된 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔과 실리카를 유기 용매에 첨가하여 교반하는 용액혼합법(solution mixing)을 사용하여 실리카를 균일하게 분산시킬 수 있다.
- [0044] 구체적으로, 상기 단계 2의 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔은 액상으로 유기 용매에 첨가될 수 있다. 상기 단계 1에서 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 준비함에 있어서, 일례로써 음이온 중합법으로 제조된 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔은 액상으로 존재할 수 있으며, 이러한 액상의 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔은 유기 용매에서 실리카와 혼합하는 것이 용이하다.
- [0045] 이때, 상기 단계 2의 유기 용매는 사이클로헥산(cyclohexane), 헵탄(heptane), 헥산(hexane) 및 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 일례로써, 사이클로헥산과 헵탄을 9 : 1의 부피비로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 단계 2에서 첨가되는 실리카의 함량은 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔 100 중량부에 대하여 15 내지 50 중량부인 것이 바람직하다. 만약, 상기 단계 2에서 첨가되는 실리카의 함량이 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔 100 중량부에 대하여 15 중량부 미만일 경우에는 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 물성이 감소하는 문제가 있으며, 50 중량부를 초과하는 경우에도 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 물성이 감소하는 문제가 있다.
- [0047] 나아가, 본 발명은
- [0048] 상기의 제조방법으로 제조되고, 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 제공한다.
- [0049] 본 발명에 따른 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료는 폴리부타디엔을 폐식물성 오일로 개질하여 실리카와의 친화성이 향상된 폴리부타디엔을 포함함으로써 실리카가 균일하게 분산되어 있다. 또한, 본 발명에 따른 실리카-폴리부타디엔 복합재료는 폐식물성 오일을 사용하기 때문에 이산화탄소 배출을 저감시킬 수 있으며, 균일하게 분산된 실리카로 인해 복합재료의 물성이 향상되는 효과가 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료에 있어서, 상

기 폐식물성 오일은 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil), 해바라기유 및 팜유 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0051] 본 발명에 따른 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료에 있어서, 상기 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔의 분자량은 50,000 내지 100,000 g/mol인 것이 바람직하다. 만약, 상기 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔의 분자량이 50,000 g/mol 미만일 경우에는 폐식물성 오일과 폴리부타디엔의 커플링 반응이 이루어지지 않는 문제가 있으며, 100,000 g/mol을 초과하는 경우에는 추후 고무 성형품을 제조하는 경우에 가공성이 부족한 문제가 있다.

[0052] 본 발명에 따른 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료에 있어서, 상기 실리카-폴리부타디엔 복합재료에서 실리카의 함량은 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔 100 중량부에 대하여 15 내지 50 중량부인 것이 바람직하다. 만약, 상기 실리카-폴리부타디엔 복합재료에서 실리카의 함량이 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔 100 중량부에 대하여 15 중량부 미만일 경우에는 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 물성이 감소하는 문제가 있으며, 50 중량부를 초과하는 경우에도 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 물성이 감소하는 문제가 있다.

[0053] 또한, 본 발명은

[0054] 상기의 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 포함하는 고무 배합물을 제공한다.

[0055] 본 발명에 따른 고무 배합물은 본 발명에 따른 제조방법으로 제조되는 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 원료고무로 사용하고, 그 밖에 일반적으로 사용되는 원료고무를 더 포함할 수 있으며, 보강제로 카본 블랙, 실리카 등의 충전제를 더 포함할 수 있고, 연화제, 가소제 등의 배합약품을 포함할 수 있다. 또한, 디벤조티아질 디설파이드(Dibenzothiazyl disulfide, DM) 테트라벤질티우람디설파이드(Tetrabenzylthiuramdisulfide, TBzTD), 유황(Insoluble sulfur, IS) 등의 가황촉진제를 포함할 수 있다.

[0056] 또한, 본 발명에 따른 고무 배합물은 폐식물성 오일을 더 포함할 수 있다. 일례로써, 폐식물성 오일로 에폭시화 대두유를 더 포함하는 경우 인장강도 또는 연신율이 향상될 수 있다.

[0057] 본 발명에 따른 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 포함하는 고무 배합물은 실리카가 균일하게 분산된 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 포함함으로써, 본 발명에 따른 고무 배합물을 사용하여 제조되는 고무 성형품은 우수한 물성을 가질 수 있다.

[0058] 나아가, 본 발명은

[0059] 상기의 고무 배합물을 몰드 내에 주입하고, 상기 몰드 내에서 상기 고무 배합물을 가황시키는 것을 포함하는 고무 성형품의 제조방법을 제공한다.

[0060] 본 발명에 따른 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 포함하는 고무 배합물을 몰드 내에 주입하고, 상기 몰드 내에서 상기 고무 배합물을 가황시켜 고무 성형품을 제조할 수 있다.

[0061] 또한, 본 발명은

[0062] 상기의 제조방법으로 제조된 고무 성형품을 제공한다.

[0063] 본 발명에 따른 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 포함하는 고무 배합물을 사용하여 제조된 고무 성형품은 실리카가 고르게 분산된 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 통해 우수한 물성을 보인다.

- [0064] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0065] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0066] <제조예 1> 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔의 제조 1
- [0067] 단계 1: 1 L의 고온·고압 반응기 내에 1 시간 동안 질소를 주입하여 질소 분위기를 형성하고, 용존산소를 제거한 사이클로헥산(cyclohexane)을 상기 고온·고압 반응기와 라인(line)을 연결하여 투입하였다. 용매인 사이클로헥산으로 채워진 반응기의 온도를 순환 수조(Bath circulator)를 사용하여 40 ℃로 설정하고 300 RPM으로 교반시켰다.
- [0068] 상기 고온·고압 반응기 내부에 압력을 모두 제거하고 극성첨가제로 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF)을 소량 투입하였다. 다음으로 부타디엔(Butadiene) 모너머 100 g을 실린더(cylinder)에 투입한 후, 상기 실린더를 고온·고압 반응기 상부 라인에 연결하고 질소 라인을 실린더 상부에 연결시킨다. 그 후, 고온·고압 반응기와 연결된 라인 밸브와 실린더 밸브를 모두 열어 부타디엔 모노머를 고온·고압 반응기 내에 투입하였다.
- [0069] 개시제로 n-부틸리튬(n-butyllithium) 1 ml를 고온·고압 반응기 내로 투입하여 약 60 분 동안 중합반응을 진행하였다.
- [0070] 단계 2: 상기 단계 1에서 중합반응이 완료된 후, 폐식물성 오일로 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil, ESO) 2.3 g을 고온·고압 반응기 내에 투입하여 60 ℃의 온도에서 30 분 동안 커플링 반응을 수행하였다.
- [0071] 이 후, 반응 종결제를 고온·고압 반응기 내에 투입하여 일정시간 동안 교반하여 반응을 종결시키며, 반응기의 잔류압력을 제거하고 반응물을 회수하여 3 회 가량 메탄올로 처리하였다. 이와 같이, 미반응물 및 불순물을 제거하고 액상인 에폭시화 대두유로 개질된 폴리부타디엔을 제조하였다.
- [0072] 이때, 제조된 에폭시화 대두유로 개질된 폴리부타디엔의 분자량은 약 100,000 g/mol 이다.
- [0073] <제조예 2> 폴리부타디엔의 제조 1
- [0074] 1 L의 고온·고압 반응기 내에 1 시간 동안 질소를 주입하여 질소 분위기를 형성하고, 용존산소를 제거한 사이클로헥산(cyclohexane)을 상기 고온·고압 반응기와 라인(line)을 연결하여 투입하였다. 용매인 사이클로헥산으로 채워진 반응기의 온도를 순환 수조(Bath circulator)를 사용하여 40 ℃로 설정하고 300 RPM으로 교반시켰다.
- [0075] 상기 고온·고압 반응기 내부에 압력을 모두 제거하고 극성첨가제로 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF)을 소량 투입하였다. 다음으로 부타디엔(Butadiene) 모너머 100 g을 실린더(cylinder)에 투입한 후, 상기 실린더를 고온·고압 반응기 상부 라인에 연결하고 질소 라인을 실린더 상부에 연결시킨다. 그 후, 고온·고압 반응기와 연결된 라인 밸브와 실린더 밸브를 모두 열어 부타디엔 모노머를 고온·고압 반응기 내에 투입하였다.
- [0076] 개시제로 n-부틸리튬(n-butyllithium) 1 ml를 고온·고압 반응기 내로 투입하여 약 180 분 동안 중합반응을 진행하여 폴리부타디엔을 제조하였다.
- [0077] 이때, 제조된 폴리부타디엔의 분자량은 약 50,000 g/mol 이다.
- [0078] <실시예 1> 실리카-폴리부타디엔 복합재료의 제조 1
- [0079] 단계 1: 상기 제조예 1에서 제조된 액상의 에폭시화 대두유로 개질된 폴리부타디엔을 준비하였다.
- [0080] 단계 2: 상기 단계 1에서 준비된 액상의 에폭시화 대두유로 개질된 폴리부타디엔 100 g과 실리카 30 g을 사이클

로헥센 및 헵탄(heptane)을 9 : 1의 부피비로 혼합한 용매에 첨가하고, 상온에서 24 시간 동안 교반하여 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 제조하였다.

[0081] <실시에 2> 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 포함하는 고무 배합물의 제조 1

[0082] 단계 1: 1 차 배합 단계로, 70 °C의 온도 및 600 RPM의 회전속도로 설정된 인터널 믹서(Internal Mixer)에 상기 실시예 1에서 제조된 실리카-폴리부타디엔 복합재료 130 g과 부타디엔 고무(금호석유화학, KBR01)을 넣고 180 초 동안 혼합(blend)하였다. 다음으로 스테아르산(stearic acid, St/A) 1 g을 넣고 60 초 동안 혼합하고, 실리카(Zeosil-175, Rhodia) 20 g을 넣고 120 초 동안 혼합하였으며, 폴리에틸렌글라이콜(PEG4000, Mw: 4000 g/mol) 3 g과 산화아연(ZnO) 5 g을 넣고 60 초간 혼합하였다. 마지막으로, 180 초 동안 더 혼합하여 1 차 배합을 완료하였다.

[0083] 단계 2: 2 차 배합 단계로, 상기 단계 1에서 1 차 배합이 완료된 물질을 50 °C의 온도로 설정된 2-롤 밀(Two Roll Mill)에 투입하여 40 초 동안 프리블랜드(Preblend)를 수행한 다음 디벤조티아질 디설파이드(Dibenzothiazyl disulfide, DM) 0.7 g, 테트라벤질티우람디설파이드(Tetrabenzylthiuramdisulfide, TBzTD) 0.3 g, 유황(Insoluble sulfur, IS) 1.6 g을 순서대로 투입하였다. 상기 2-롤 밀의 롤을 감는 횟수는 5 회 수행하여 고무 배합물을 제조하였다.

[0084] <실시에 3> 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 포함하는 고무 배합물의 제조 2

[0085] 상기 실시예 2의 단계 1에서 에폭시화 대두유 2.3 g을 더 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 고무 배합물을 제조하였다.

[0086] <비교예 1>

[0087] 상기 실시예 1의 단계 1에서 제조예 1에서 제조된 액상의 에폭시화 대두유로 개질된 폴리부타디엔이 아닌, 제조예 2에서 제조된 폴리부타디엔을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 제조하였다.

[0088] <비교예 2>

[0089] 상기 실시예 2의 단계 1에서 실시예 1에서 제조된 실리카-폴리부타디엔 복합재료가 아닌, 비교예 1에서 제조된 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 고무 배합물을 제조하였다.

[0090] <비교예 3>

[0091] 상기 실시예 3의 단계 1에서 실시예 1에서 제조된 실리카-폴리부타디엔 복합재료가 아닌, 비교예 1에서 제조된 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 고무 배합물을 제조하였다.

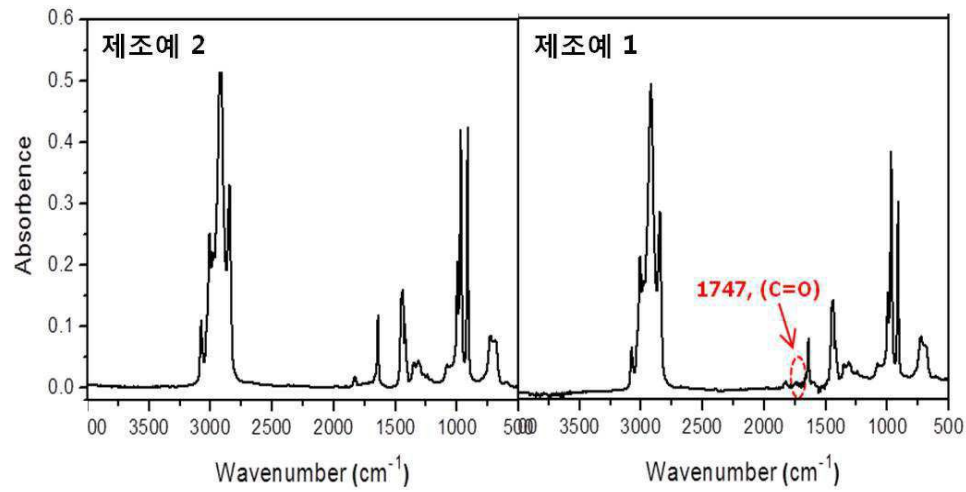
[0092] <실험예 1> FT-IR 및 H-NMR 분석

[0093] 본 발명에 따른 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔의 구조를 확인하기 위하여, 상기 제조예 1 및 제조예 2에서 제조된 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔 및 폴리부타디엔을 적외선 분광 분석법(FT-IR) 및 핵자기 공명 분광법(H-NMR)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었다.

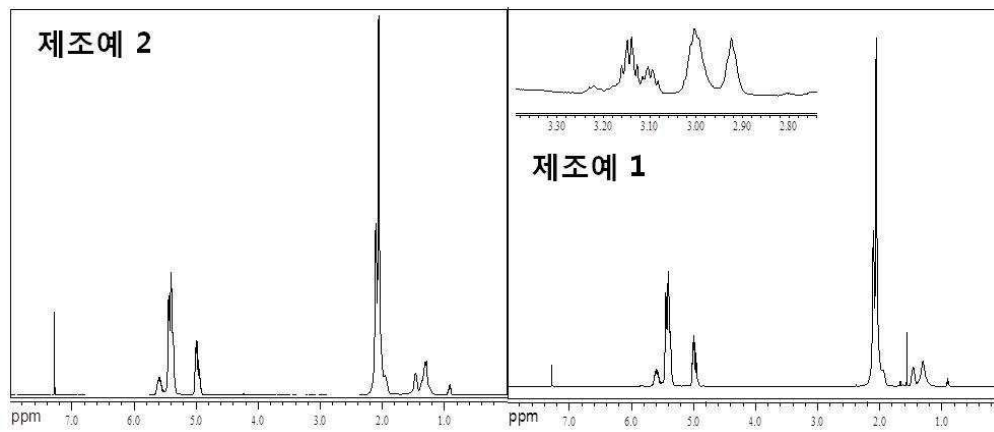
- [0094] 도 1에 나타난 바와 같이, 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔인 제조예 1의 경우에는 파수 1747 cm^{-1} 에서 피크를 확인할 수 있었다. 이는, C=0를 나타내는 피크로 폐식물성 오일로 사용된 에폭시화 대두유에서 나타날 수 있는 피크이다.
- [0095] 또한, 도 2에 나타난 바와 같이, 2.8 내지 3.2 ppm에서 에폭시화 대두유에서 나타날 수 있는 피크를 확인할 수 있었다. 이에 따라, 폴리부타디엔이 폐식물성 오일인 에폭시화 대두유로 개질된 것을 확인할 수 있었다.
- [0096] <실험예 2> 주사 전자 현미경 관찰
- [0097] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조되고, 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료에서 실리카의 분산성을 관찰하기 위하여, 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0098] 도 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 제조방법으로 제조되고, 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료인 실시예 1의 경우에는 실리카-폴리부타디엔 복합재료 표면에 실리카가 뭉친 것을 전혀 확인할 수 없는 바와 같이, 실리카의 우수한 분산성을 확인할 수 있는 반면, 개질되지 않은 폴리부타디엔을 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료인 비교예 1의 경우에는 약 $10\text{ }\mu\text{m}$ 정도 크기의 실리카가 뭉쳐져 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0099] 이와 같이, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조되고, 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료는 우수한 분산성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0100] <실험예 3> 기계적 물성 분석
- [0101] 본 발명에 따른 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 포함하는 고무 배합물의 물성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 2, 실시예 3, 비교예 2 및 비교예 3에서 제조된 고무 배합물을 사용하여 아령 모양으로 시편을 제조한 후 UTM(Bong Shin, Tensometer 2000)을 이용하여 인장강도 및 연신율을 측정하였고, 경도 측정기(JIS-A)를 사용하여 경도를 측정하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0102] 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 포함하는 고무 배합물인 실시예 2 및 실시예 3의 경우에 인장강도(tensile strength)는 각각 약 6.63 및 약 6.70 MPa를 나타내었다. 반면, 폐식물성 오일로 개질되지 않은 폴리부타디엔을 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 포함하는 고무 배합물인 비교예 2 및 비교예 3의 경우에는 인장강도가 각각 약 6.13 및 약 6.05 MPa로 본 발명에 따른 실시예 2 및 실시예 3 보다 0.5 MPa 이상 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0103] 한편, 경도(hardness)의 경우에는 실시예 2, 실시예 3, 비교예 2 및 비교예 3의 경우 67 내지 74 (shore A 경도)로 유사한 값을 나타내었다.
- [0104] 그러나, 연신율(elongation at break)은 실시예 2의 경우에는 약 633 %를 나타내었으며, 실시예 3의 경우에는 약 655 %를 나타내었으나, 반면, 비교예 2 및 비교예 3의 연신율은 각각 약 586 및 594 %로 낮은 것을 확인할 수 있었다.
- [0105] 특히, 고무 배합물 제조 시 폐식물성 오일인 에폭시화 대두유를 첨가한 실시예 3의 경우가 가장 우수한 물성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.
- [0106] 이에 따라, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조되고, 폐식물성 오일로 개질된 폴리부타디엔을 포함하는 실리카-폴리부타디엔 복합재료를 포함하는 고무 배합물은 우수한 물성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

도면

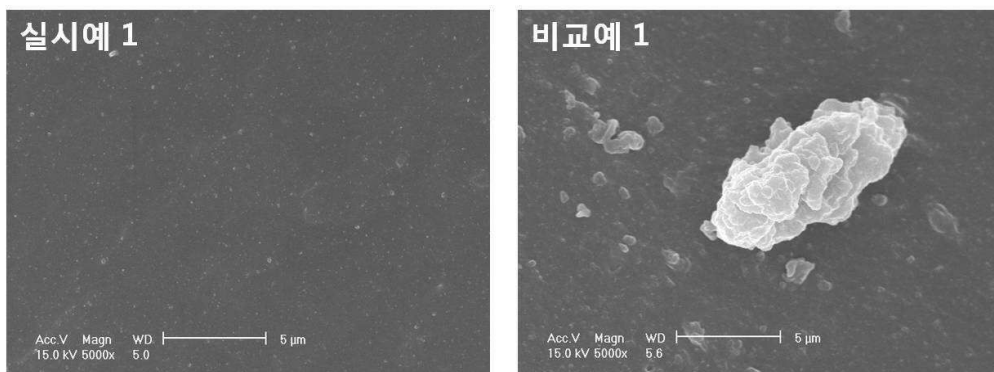
도면1



도면2



도면3



도면4

