

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0097786 (43) 공개일자 2014년08월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08L 7/00 (2006.01) C08K 5/09 (2006.01) C08L 77/02 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)		(71) 출원인 한국기술교육대학교 산학협력단 충남 천안시 동남구 병천면 충절로 1600, 내 (한국기술교육대학교)
(21) 출원번호 10-2013-0010287		(72) 발명자 조을룡 충남 천안시 서북구 월봉로 131, 108동 1001호 (쌍용동, 용암마을아파트)
(22) 출원일자 2013년01월30일 심사청구일자 2013년01월30일		임종혁 충북 청주시 상당구 꽃산동로 41, 106동 1204호 (금천동, 뉴타운아파트)
		손경태 경북 군위군 소보면 송백로 1216,
		(74) 대리인 특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 개질된 고무 컴파운드의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 천연 고무에 퍼옥시드계 개시제 및 산 무수물을 반응시켜 산 무수물-그래프트된 천연 고무를 제조하는 단계 및 산 무수물-그래프트된 천연 고무를 나일론과 반응시키는 단계를 포함하는, 개질된 고무 컴파운드의 제조 방법, 및 이로부터 제조된 개질된 고무 컴파운드에 관한 것이다. 본 발명의 개질된 고무 컴파운드 제조 방법에 의한 경우, 우수한 기체 차단성, 기계적 물성 및 마모 특성을 갖는 개질된 고무 컴파운드를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

천연 고무에 퍼옥시드계 개시제 및 산 무수물을 반응시켜 산 무수물-그래프트된 천연 고무를 제조하는 단계;
산 무수물-그래프트된 천연 고무를 나일론과 반응시키는 단계를 포함하는, 개질된 고무 컴파운드의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

천연 고무가 에폭시화 천연 고무 50(ENR50)이고, 퍼옥시드계 개시제가 벤조일 퍼옥시드이고, 산 무수물이 말레산 무수물이고, 나일론이 나일론 6이며, 나일론 6 대 말레산 무수물이 10 : 1 내지 2 : 1의 중량비로 배합되는 것을 특징으로 하는, 개질된 고무 컴파운드의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

천연 고무가 에폭시화 천연 고무 50(ENR50)이고, 퍼옥시드계 개시제가 벤조일 퍼옥시드이고, 산 무수물이 말레산 무수물이고, 나일론이 나일론 6이며, 나일론 6 대 말레산 무수물이 10 : 3의 중량비로 배합되는 것을 특징으로 하는, 개질된 고무 컴파운드의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 개질된 고무 컴파운드.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 개질된 고무 컴파운드의 제조 방법 및 이로부터 제조된 개질된 고무 컴파운드에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 천연 고무에 퍼옥시드계 개시제 및 산 무수물을 반응시켜 산 무수물-그래프트된 천연 고무를 제조하는 단계 및 산 무수물-그래프트된 천연 고무를 나일론과 반응시키는 단계를 포함하는, 개질된 고무 컴파운드의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 에폭시화 천연 고무 50(Epoxydized natural rubber 50, ENR50)의 기계 차단성과 물성을 높이기 위해, 에폭시화 천연 고무 50을 말레산 무수물(Maleic anhydride, MAH)로 개질시킨 후 나일론 6(Nylon 6)와 반응시키는 방법, 및 이를 통해 제조된 개질된 고무 컴파운드에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 고무 컴파운드는 탄성 소재가 가지는 높은 탄성 반발력과 함께 다른 소재에 비해 현저히 높은 밀봉성 및 차단성을 나타내기 때문에, 차단성 기능 소재로서 광범위한 분야에서 널리 사용되고 있다.

[0003] 현재 일반적으로 가장 우수한 기계 차단성을 보이는 소재는 부틸 고무(butyl rubber)로서, 자동차 타이어, 케이블 피복, 호스 등 많은 차단성 제품에 사용되고 있다. 하지만, 부틸 고무는 가공 방식에 제한이 있어서 차단성 소재로서 사용되는 범위가 한정된다는 문제점이 있다.

[0004] 이에 따라 기존의 부틸 고무와 동등한 수준의 기계 차단성을 유지하면서도, 보다 바람직한 특성을 갖는 소재를 새로운 가공 방식과 첨가제를 이용하여 제조할 필요성이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에 본 발명의 목적은 종래 고무 혼합물에 흔히 사용되지 않았던 플라스틱 고분자 물질을 고무와 컴파운딩

(compounding)함으로써, 종래의 컴파운드와 유사한 물성을 지니면서도 더 다양한 기능성을 제공할 수 있는 고무 컴파운드의 제조 방법, 및 이를 통해 제조된 개질된 고무 컴파운드를 제공하기 위한 것이다. 특히, 본 발명은 우수한 기체 차단성, 기계적 물성 및 마모 특성을 갖는 개질된 고무 컴파운드를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 이에 본 발명에서는 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, 천연 고무에 퍼옥시드계 개시제 및 산 무수물을 반응시켜 산 무수물-그래프트된 천연 고무를 제조하는 단계 및 산 무수물-그래프트된 천연 고무를 나일론과 반응시키는 단계를 포함하는 제조 방법에 의한 경우, 우수한 기체 차단성, 기계적 물성 및 마모 특성을 갖는 개질된 고무 컴파운드를 제공할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 효과

[0007] 본 발명은 종래 부틸 고무로 대표되는 기체 차단성 고무 컴파운드와 비교하여 동등하거나 혹은 더 양호한 물성을 갖는 새로운 기체 차단성 고무 컴파운드 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 개질된 고무 컴파운드 제조 방법에 의한 경우, 우수한 기체 차단성, 기계적 물성 및 마모 특성을 갖는 개질된 고무 컴파운드를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 본 발명의 방법에 따라 제조된 ENR50-g-MAH/Nylon6 용융 컴파운드의 물성 측정 방법의 일례를 개략적으로 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명의 방법에 따라 ENR50에 MAH를 그래프트시켜서 얻은 합성 결과에 대한 FT-IR 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 다만, 본 발명은 다양한 형태로 변경되어 구현될 수 있으며 여기에 서 설명하는 구현예에 한정되는 것은 아니다.

[0010] 본 발명은 천연 고무에 퍼옥시드계 개시제 및 산 무수물을 반응시켜 산 무수물-그래프트된 천연 고무를 제조하는 단계 및 산 무수물-그래프트된 천연 고무를 나일론과 반응시키는 단계를 포함하는, 개질된 고무 컴파운드의 제조 방법에 관한 것이다.

[0011] 본 발명의 일 측면에서, 천연 고무는 에폭시화 천연 고무 50(ENR50)이고, 퍼옥시드계 개시제는 벤조일 퍼옥시드(benzoyl peroxide, BPO)이고, 산 무수물은 말레산 무수물(MAH)이며, 나일론은 나일론 6이다.

[0012] 따라서 본 발명의 바람직한 구현예에서, 에폭시화 천연 고무 50에 벤조일 퍼옥시드 및 말레산 무수물을 반응시켜 말레산 무수물-그래프트된 에폭시화 천연 고무 50을 제조하는 단계 및 말레산 무수물 그래프트된 에폭시화 천연 고무 50을 나일론 6과 반응시키는 단계를 포함하는, 개질된 고무 컴파운드의 제조 방법을 제공한다.

[0013] 새로운 기체 차단성 고무 소재 개발에 있어서는 원료 고무 소재 자체의 기체 차단성이 중요하다. 다양한 첨가제와의 반응을 위해서도 반응성이 좋은 관능기를 가지는 원료 고무로서 에폭시화 천연 고무 50이 바람직하다. 이는 에폭시화가 증가될수록 기체 차단성은 증가하지만, 과도한 에폭시화는 물성을 떨어뜨릴 수 있기 때문이다.

[0014] 에폭시화 천연 고무 50은 천연 고무를 50 몰% 에폭시화한 고무로서, 높은 기체 비투과성, 극성 폴리머와의 양호한 상용성, 우수한 내유성 및 우수한 마모 특성을 갖는다. 따라서, 극성 폴리머이면서 높은 기체 투과성 및 마모 특성을 갖는 나일론 6과 용융 컴파운딩(melt compounding)하면 에폭시화 천연 고무 50의 물성을 강화시킬 수 있다.

[0015] 본 발명의 구현예에서, 에폭시화 천연 고무 50과 나일론 6의 혼화성을 향상시키기 위해 에폭시화 천연 고무 50의 에폭시기에 말레산 무수물을 그래프트시킨다. 기체 차단성, 기계적 물성 및 마모 특성을 고려할 때, 말레산 무수물의 배합 비율은 나일론 6 10 phr(parts per hundred resin) 당 1 내지 5 phr이 바람직하고, 3 phr이 가장 바람직하다. 즉, 나일론 6 대 말레산 무수물은 10 : 1 내지 2 : 1의 중량비로 배합되는 것이 바람직하고, 10 : 3의 중량비로 배합되는 것이 가장 바람직하다.

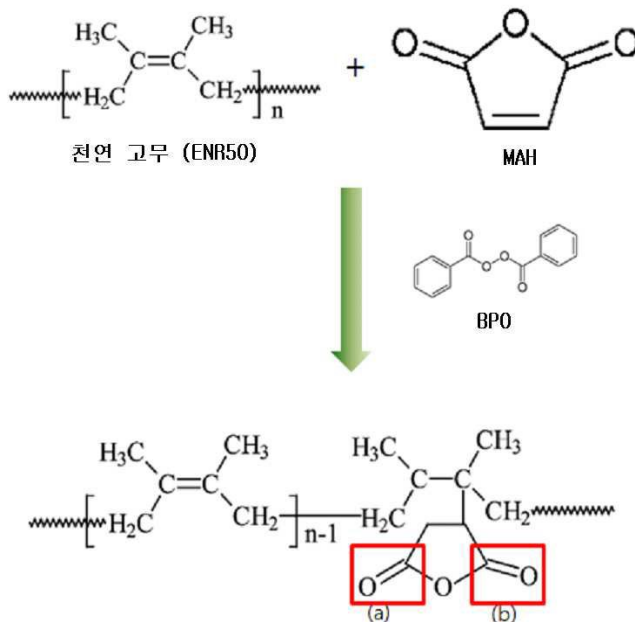
[0016] 말레산 무수물로 개질시킨 에폭시화 천연 고무 50에 나일론 6를 첨가하여 기체 고차단성 고무 컴파운드를 제조

할 수 있다. 나일론 6를 에폭시화 천연 고무 50 컴파운드에 일정량 넣음에 따라 물성과 기체 차단성은 증가하나 두 물질의 혼화성은 떨어지기 때문에, 이를 보완하기 위해 에폭시화 천연 고무 50을 말레산 무수물로 개질시키는 것이다. 에폭시화 천연 고무 50을 말레산 무수물로 개질시키는 경우 에폭시화 천연 고무 50과 나일론 6의 혼화성을 높일 수 있게 된다.

[0017] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 벤조일 퍼옥시드를 이용하여 에폭시화 천연 고무 50에 말레산 무수물을 그래프트시키는 단계, 에폭시화 천연 고무 50-그래프트된 말레산 무수물을 나일론 6와 혼합하기 위해, 이축압출기(twin-screw extruder)를 이용하여 컴파운딩하는 단계, 수득된 컴파운드를 오픈 2-롤밀(open two-roll mill)로 배합하는 단계 및 수득된 배합물을 핫-프레스(hot-press)를 통해 가교시키는 단계를 통해 개질된 고무 컴파운드를 제조할 수 있다.

[0018] 에폭시화 천연 고무 50과 나일론 6만을 컴파운딩하는 경우에는 물성의 개선 및 기체 차단성의 증가가 미미하지만, 에폭시화 천연 고무 50에 말레산 무수물을 그래프트시켜 나일론 6와 컴파운딩하는 경우에는 기계적 물성과 기체 차단성이 훨씬 우수한 고분자 복합체를 제조할 수 있다.

[0019] ENR50과 MAH의 반응식은 다음과 같다:



[0020] 본 발명의 다른 측면에서, 나일론 6 이외에도 산 무수물과 혼화성 있는 플라스틱류를 컴파운딩할 수 있고, 에폭시화 천연 고무 50 이외에도 에폭시기에 그래프트시킬 수 있는 천연 고무 소재를 사용할 수 있다.

[0022] 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 내용을 구체화하기 위한 것일 뿐 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0023] [실시예]

[0024] ENR50-g-MAH 제조

[0025] 온도계와 교반기가 부착된 2000 ml 반응조(파이렉스사 제조)를 준비하고, 테트라히드로푸란 1000 ml를 용매로 하여 60℃에서 ENR50 100g 을 용해시켰다. ENR50이 모두 용해된 후 반응조에 질소 가스를 충전한 상태에서 1 시간 동안 방치하여 에이징(aging)시켰다. 개시제로서 벤조일 퍼옥시드(BPO) 1 g 및 MAH를 넣고 25℃에서 24 시간 동안 90 rpm으로 교반하여 반응시켰다. 반응이 완료된 후 아세톤 및 물로 세척하고 오븐에 넣어 40℃에서 24 시간 동안 건조시켰다.

[0026] ENR50-g-MAH / 나일론 6 용융 컴파운딩

[0027] 나일론 6를 90℃에서 24 시간 동안 건조시켰다. 이후 MAH로 개질시킨 ENR50을 펠렛 크기로 잘게 자르고, 이축압출기의 구간별 온도를 180℃(구역 1), 190℃(구역 2), 195℃(구역 3), 200℃(다이)로 설정하여 나일론 6와 컴파운딩한 후 수득된 혼합물을 25℃에서 2 시간 동안 냉각하였다. 냉각 후 하기 표 1의 배합 처방에 따라 오픈 2-롤밀로 배합하였다. 이후 160℃에서 핫프레스로 가황하여 시트(sheet)를 완성하였다.

[0028] **비교예 1 (MAH로 개질시키지 않은 ENR50 / 나일론 6 컴파운드)**

[0029] MAH로 개질시키지 않은 ENR50, 나일론 6, 황, 스테아린산, 산화 아연, 카본 블랙 및 촉진제를 하기 표 1의 배합 처방에 따라 칭량한 후, 60℃의 오픈 2-롤밀로 배합하였다. 배합한 고무 컴파운드 시트는 160℃에서 레오미터(rheometer)로 측정된 t90 (90% 가황을 달성한 시간)이 달성되도록 핫프레스를 사용하여 가황하였다.

[0030] **실시예 1 내지 5 (MAH로 개질시킨 ENR50 / 나일론 6 컴파운드)**

[0031] 개질시에 MAH의 양에 변화를 주어 합성한 ENR50, 나일론 6, 황, 스테아린산, 산화 아연, 카본 블랙 및 촉진제를 하기 표 1의 배합 처방에 따라 칭량한 후, 60℃의 오픈 2-롤밀로 배합하였다. 배합한 고무 컴파운드 시트는 160℃에서 레오미터로 측정된 t90 시간이 달성되도록 핫프레스를 사용하여 가황하였다.

[0032] **[표 1] 기체 차단성 고무 컴파운드의 배합 처방 (단위 : phr)**

성분	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
ENR50	100	100	100	100	100	100
Nylon6	10	10	10	10	10	10
MAH	0	1	2	3	4	5
황	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
스테아린산	2	2	2	2	2	2
산화아연	5	5	5	5	5	5
Carbonblack	10	10	10	10	10	10
촉진제(Accelerator D)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
촉진제 (Accelerator MBTS)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

[0034] **FT-IR 측정**

[0035] MAH가 ENR50에 그래프트된 상태를 확인하기 위하여 FT-IR 분광기(모델명 Spectrum 100, Perkin Elmer사 제조)를 이용하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0036] 도 2 중 A는 순수 ENR50, B는 MAH 3 phr, C는 MAH 6 phr, D는 MAH 9 phr을 각각 나타낸다. 1850, 1780-1784 피크는 상기 ENR50과 MAH의 반응식에서 (a)와 (b)의 피크로서, 각각 MAH가 ENR50의 C=C 이중결합에 그래프트되면서 각각 숙신산 무수물 고리의 대칭, 비대칭 C=O 신축 진동(stretching vibration)의 피크를 나타낸다. 이는 MAH가 ENR50에 C=O 분자로 그래프트되었음을 의미한다.

[0037] **기계적 물성 평가**

[0038] 기계적 물성 측정은 UTM(Universal Testing Machine)을 이용하였다. 시편을 ASTM D-412 A형으로 제작하여 이에 대한 인장 강도, 인열 강도 및 신장율을 측정하는 방법으로 진행하였고, 경도는 Shore A durometer로 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0039] **표 2. 가황 고무 컴파운드의 물성 비교**

물성	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
인장강도(MPa)	5.6	7.5	8.1	9.3	6.6	6.3
신장율(%)	457	478	462	453	482	488
인열강도(KN/m)	38.8	43.2	43.7	43.9	42.8	42.3
경도(Hs)	40	49	55	62	44	42

[0041] 상기 표 2의 결과에 나타난 바와 같이, MAH로 개질시키지 않은 고무 컴파운드에 비하여 MAH로 개질시킨 고무 컴파운드가 모든 항목에서 물리적 특성이 우수하였다. MAH가 3 phr을 초과하는 지점을 기점으로 물성이 떨어지는데, 이는 MAH가 ENR50의 C=C 이중 결합에 그래프트되기 때문에 MAH가 많을수록 가교 밀도가 낮아지기 때문인 것으로 생각된다. 따라서, 나일론 6과 MAH의 양의 균형이 필요하다.

[0042] **마모 특성 평가**

[0043] 마모 특성 시험은 마모 테스트기를 사용하여 실시하였고, 시편에 따라 온도 25℃에서 30 분 동안 일정한 표면 회전 마찰(rpm 200)을 가해서 손실되는 질량의 비율로 평가하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3. 마모 특성 실험 질량 변화 비율

물성	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
초기 무게(g)	39.85	40.34	42.16	40.82	40.57	39.91
마모테스트 후 무게(g)	38.85	39.45	41.40	40.09	39.72	39.11
질량 감소 비율	2.5%	2.2%	1.9%	1.8%	2.1%	2.0%

상기 표 3에 나타난 바와 같이, MAH로 개질시킨 고무 컴파운드(실시예 1 내지 5)가 비교예 1에 비해 전반적으로 더 우수한 마모 특성을 보였다.

산소 투과도 평가

산소 투과도는 산소 투과도 분석기(모델명 OTR-8001, 울트라텍 코리아사 제조)를 사용하여 측정하고, 상부 플로우(top flow) 20, 하부 플로우(bottom flow) 10, 온도 23℃, 바이패스 시간(bypass time) 60, 퍼지 수준(purge level) 1로 설정하였다. 투과도 변화율이 1 % 미만 일때의 산소 투과도를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4. 산소 투과도 측정값

물성	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
산소투과도 (cc/m ² /day)	0.311	0.286	0.265	0.258	0.289	0.296

상기 표 4에 나타난 바와 같이, MAH로 개질시킨 고무 컴파운드(실시예 1 내지 5)가 비교예 1 보다 전체적으로 더 양호한 기체 차단성을 보였다. 점차적으로 기체 차단성이 증가하다가 실시예 4를 기점으로 다시 기체 차단성이 낮아졌다. 이는 가교도가 높을수록 기체 차단성이 증가하기 때문에 과량의 MAH는 가교도에 방해가 되어 물성에 안 좋은 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

도면

도면1



도면2

