(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0112305
(43) 공개일자 2013년10월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/22 (2006.01) *C08L 23/28* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0034572
(22) 출원일자 2012년04월03일
심사청구일자 2012년04월03일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김진국
경상남도 사천시 정동면 풍정리 송보파인빌아파트 203동 1201호
(74) 대리인
김종관, 권오식, 박창희

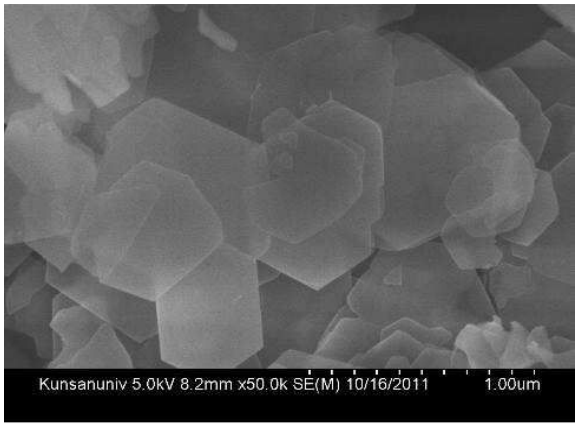
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **내공기 투과성 탄성소재 조성물**

(57) 요 약

본 발명의 내공기 투과성 탄성소재는 기존에 사용되던 고무성분이나 타이어용 이너라이너에 비해 파단신율, 인장강도가 향상되었으며, 가류촉진조제로 sheet ZnO를 사용하여 내투과성을 크게 향상시켜 안정성을 높이고, 경화시간을 단축하여 가공시간 절약효과를 가지며, 이러한 고무소재는 씰이나 타이어 이너라이너, 호스 등에 활용되어 기체 및 액체의 차단효과를 주어 새어나감을 방지함으로서, 에너지 절감효과를 가져올 수 있으며, 환경규제에 대응하는 연화제를 사용함으로서 이를 사용하는 제품에 친환경적인 효과를 기대할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2011-0618
부처명 지식경제부
연구사업명 소재원천사업
연구과제명 고차단성 탄성체의 구조제어 기술
주관기관 경상대학교
연구기간 2010.06.01 ~ 2014.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

할로겐화 부틸고무 및 에폭시화 천연고무를 포함하는 고무성분과, 카본블랙, 가류제 및 판상 산화아연을 포함하는 내공기 투과성 탄성소재 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 판상 산화아연은 평균입경이 0.1 내지 10㎛, 평균두께 20 내지 50nm이고, 밀도 0.2 내지 0.3 g/ml, 비표면적이 25 내지 30m^2/g인 내공기 투과성 탄성소재 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 에폭시화 천연고무는 천연고무에 대하여 25 내지 65 몰%를 에폭시화한 내공기 투과성 탄성소재 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 내공기 투과성 탄성소재 조성물은 할로겐화 부틸고무 80 내지 95 중량%와 천연고무 내지 변성 천연고무 20 내지 5 중량%를 포함하는 고무성분 100 중량부에 대하여, 카본블랙 50 내지 80 중량부, 가류제 0.5 내지 2.0 중량부, 가류촉진제 1.0 내지 3.0 중량부 및 가류촉진조제 1.0 내지 2.5 중량부를 포함하는 내공기 투과성 탄성소재 조성물.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 내공기 투과성 탄성소재 조성물은 고무성분에, 연화제 5 내지 10 중량부, 충전재 5 내지 20 중량부, 노화방지제 1 내지 10 중량부에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 첨가제를 더 포함하는 내공기 투과성 탄성소재 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 할로겐화 부틸고무는 브로모 부틸고무 또는 클로로 부틸고무에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물이며, 상기 브로모 부틸고무는 브롬을 1.9 내지 2.1 중량% 포함하고, 상기 클로로 부틸고무는 염소를 1.1 내지 1.3 중량% 포함하는 것인 내공기 투과성 탄성소재 조성물.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 내공기 투과성 탄성소재의 조성물에 관한 것으로서 더 상세하게는 환경친화적이고 에너지효율을 증가시킬 수 있는 내공기 투과성 탄성소재에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지구촌 전체가 석유 자원의 고갈에 대비하여 세계의 모든 나라들이 태양, 풍력 등의 에너지 생산 자원의 다변화를 기하고 있다. 하지만 이렇게 에너지를 생성 시키는 것도 중요하지만 또 다른 방향으로 동시에 에너지의 절감 기술이 중요한 방향으로 부상하고 있다. 이러한 이유로 차단성이라는 기능은 에너지 절감을 위한 미래 사회에서

중요한 기능으로 꼽히고 있고, 이러한 기능을 할 수 있는 소재개발을 서두르고 있는 실정이다.

[0003] 차단성 기능소재에서 가장 널리 사용되고 있는 것은 고분자 소재이다. 그 중 필름소재가 가장 널리 사용되고 있는데 필름의 차단화는 식품계로부터 반도체, 디스플레이 등으로 확산되고 있고 원자력, 국방 등의 위험 산업에도 이용되는 추세이다. 차단성 기능소재는 주로 고분자 화합물을 이용하고 있는데 폴리비닐알콜, 폴리아크릴로니트릴, 나일론, 에틸렌비닐알콜, 천연 또는 합성 고무 등 다양한 소재가 사용되고 있다. 이중 고무소재는 탄성 반발력과 밀봉성의 기능 때문에 구조상 투과성이 큼에도 불구하고 다른 소재가 사용 될 수 없는 곳에 사용되고 있다. 고무소재는 보통 가스와 증기에 대해 투과성이 있는데 투과속도는 고무 재질에 따라 차이가 있다. 일반적으로 실리콘 고무의 투과성이 제일 크고, 그 다음으로 천연고무, 에틸렌-프로필렌고무(EPDM), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 클로로프렌고무(CR), 니트릴고무(NBR), 불소고무(FPM), 에피클로로히드린고무(ECO), 이소부텐-이소프렌고무(IIR)의 순이다. 이러한 투과성은 같은 고무성분을 사용해도 혼합물이나 배합에 사용한 약품의 종류에 따라 달라질 수 있다.

[0004] 이러한 고차단성 고무소재는 주로 타이어용 이너라이너, 고무호스, 연료탱크, 에어백 등에 사용된다. 대한민국 등록특허 10-0635599에는 연속상인 열가소성 나노콤포지트와 분산상 고무를 혼합한 타이어용 이너라이너에 대해 소개하고 있다. 그러나 상기 발명에 사용되는 나노콤포지트는 열가소성 플라스틱이 층간 박리를 이뤄야 하기 때문에 판상의 실리케이트가 필요하며 상기 실리케이트를 이루는 판상클레이나 나트륨 양이온을 각종 관능기로 치환시킨 실리케이트가 필요하다는 단점이 있다.

[0005] 대한민국 등록특허 10-0705782 및 대한민국 등록특허 10-0718168에는 나노클레이와 3급 아민화합물을 혼련하거나 나노충전제를 포함하여 물성을 향상시킨 고무성분을 개시하고 있다. 그러나 상기 발명의 경우 나노클레이나 나노충전제를 유기화시키기 위해 커플링제가 필요하거나 고무에 양이온성기를 부여하기 위해 추가적인 공정과 화합물이 필요하며, 나노클레이를 유기화하여도 분산성이 일반 보강제보다 상당히 떨어지는 단점을 가지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-0635599(2006년 10월 11일)

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 10-0705782(2007년 04월 03일)

(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 10-0718168(2007년 05월 08일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 인장강도, 절단신도가 우수하고 경화시간을 단축하며, 공정이 간단하여 신속화를 꾀할 수 있으며, 기체 내투과성이 매우 우수하여 에너지 절감효과를 갖는 내공기 투과성 탄성소재 조성물을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 내공기 투과성 탄성소재 조성물에 대한 것이다.

[0009] 보다 구체적으로 본 발명의 일 양태는 할로겐화 부틸고무와 에폭시화 천연고무를 포함하는 고무성분과, 카본블랙, 가류제, 가류촉진제 및 가류촉진조제로 결정면이 판상을 이루는 산화아연(sheet ZnO)을 포함하는 내공기 투과성 탄성소재 조성물이다.

[0010] 또한, 본 발명의 또 다른 양태는 할로겐화 부틸고무 80 내지 95 중량%와 에폭시화 천연고무 20 내지 5 중량%를 포함하는 고무성분 100 중량부에 대하여, 카본블랙 50 내지 80 중량부, 가류제 0.5 내지 2.0 중량부, 가류촉진제 1.0 내지 3.0 중량부 및 가류촉진조제 1.0 내지 2.5 중량부를 포함하는 내공기 투과성 탄성소재 조성물이다. 보다 구체적으로 상기 산화아연은 판상 모형으로 분자량이 81.39이고, 평균입자사이즈가 0.1 내지 10㎛, 평균두께가 20 내지 50nm이고, 비중이 5,78, 밀도 0.2 내지 0.3 g/ml, 비표면적이 25 내지 30m^2/g인 내공기 투과성 탄

성소재 조성물에 관한 발명이다.

[0011] 또한 본 발명은 상기 내공기 투과성 탄성소재 조성물은 상기 고무성분에, 연화제, 충전재, 노화방지제에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 첨가제를 더 포함하는 내공기 투과성 탄성소재 조성물에 관한 발명이다. 보다 구체적으로 상기 고무성분 100 중량부에 대하여, 연화제 5 내지 10 중량부, 충전재 5 내지 20 중량부, 노화방지제 1 내지 10인 내공기 투과성 탄성소재 조성물에 관한 발명이다.

[0012] 또한 본 발명은 상기 할로겐화 부틸고무는 브로모 부틸고무 또는 클로로 부틸고무에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물이며, 상기 브로모 부틸고무는 브롬을 1.9 내지 2.1 중량% 포함하고, 상기 클로로 부틸고무는 염소를 1.1 내지 1.3 중량% 포함하는 것인 내공기 투과성 탄성소재 조성물에 관한 발명이다. 또한 상기 에폭시화 천연고무는 에폭시화가 천연고무에 대하여 25 내지 65 몰%인 내공기 투과성 탄성소재에 관한 발명이다.

[0013] 본 발명자들은 기존의 고무조성에서 기체 내투과성을 증대시키기 위해 다른 수지조성물이 들어감에 따라 제조공정이 추가되거나, 추가적인 약품이 투입됨에 따른 비용과 에너지 증가문제를 해결하기 위하여 연구한 결과, 가류촉진조제로써, 판상의 산화아연을 사용함으로써 간단한 공정에도 내투과성이 매우 향상되는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0014] 본 발명에서 판상이란, XRD로 측정된 결정면(0001)이 판상을 이루는 것을 의미하며, 구체적으로 상기 판상의 산화아연은 분자량이 81.39이고, 평균입자사이즈가 0.1 내지 10㎛, 평균두께가 20 내지 50nm이고, 비중이 5,78, 밀도 0.2 내지 0.3 g/ml, 비표면적이 25 내지 30m^2/g인 물성 범위를 만족하는 것이 좋다. 상기 산화아연의 면적이 적을 경우 차단성에 문제가 발생하며, 면적이 초과하는 경우 분산에 문제가 있다.

[0015] 이하 본 발명의 각 구성성분에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0016] 본 발명에서 상기 고무성분은 할로겐화 부틸고무와 에폭시화 천연고무를 포함하며, 이들의 혼합비율은 한정되는 것은 아니나 할로겐화 부틸고무 80내지 95 중량%와, 에폭시화 천연고무 20 내지 5 중량% 범위로 혼합하여 사용할 수 있다.

[0017] 상기 할로겐화 부틸고무는 일반적으로 브로모 부틸고무(BIIR)와 클로로 부틸고무(CIIR) 중 어느 하나를 사용할 수 있다. 상업적으로 이용되는 할로겐화 부틸고무는 통상 1.9 내지 2.1 중량%의 브롬과 1.1 내지 1.3 중량%의 염소를 함유하는 것이 바람직하며, 상용온도가 -40 내지 120℃의 범위를 갖는 것이 좋다.

[0018] 상기 에폭시화 천연고무(ENR)는 천연고무(NR)의 주쇄에 에폭시기를 부가함으로서 생성된다. 일반적으로 사용되는 에폭시화 천연고무는 각각 10, 25, 50 몰%를 에폭시화 한 ENR10, ENR25, ENR50 등을 사용하나 본 발명에서는 물성에 제한이 없는 범위에서 분자에 에폭시기가 25 내지 65 몰% 가 도입된 것이 좋다.

[0019] 상기 가류촉진조제는 가류촉진제를 활성화시키고, 촉진반응을 더욱 완전하게 하기 위해서 사용된다. 일반적인 고무성분에 사용되는 가류촉진조제는, 무기계 가류촉진조제, 유기계 가류촉진조제 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용하나, 본 발명에서는 막대상 산화아연(strip ZnO)이나 나노 산화아연(nano ZnO) 또는 판상 산화아연(sheet ZnO)를 사용할 수 있고, 바람직하게는 판상 산화아연과 스테아린산을 함께 사용하는 것이 좋다. 상기 산화아연은 아연할라이드로부터 아연옥사이드산을 제거하는 화학적 방법인 직접탈산법을 이용하여 제조하며, strip ZnO와 sheet ZnO의 평균입경이 0.1 내지 10㎛, nano ZnO의 평균입경은 100nm이다.

[0020] 상기 가류촉진조제는 상기 고무성분 100 중량부에 대하여 1.0 내지 2.5 중량부를 투입하는 것이 좋다. 또는 산화아연과 스테아린산을 함께 사용하는 경우 각각 2.0 내지 2.5 중량부, 0.5 내지 1.5 중량부를 사용하는 것이 좋다. 이 경우 상기 산화아연과 스테아린산이 함께 작용하여 가류촉진제와 유효한 복합체를 형성하며, 가교 작용이 촉진되는 역할을 하게 된다.

[0021] 본 발명에서 상기 카본블랙은 보강성 충진재로 사용될 수 있다. 상기 카본블랙은 고무용 카본블랙이라면 종류에 한정하지 않으며, 바람직하게는 DBP 흡유량이 72 내지 133 cc/100g이고, 요오드 흡착량이 27 내지 54 mg/g이며, 평균입경이 45 내지 100 nm인 carcass grade(soft grade)의 카본블랙이라면 종류에 한정하지 않는다. 더욱 바람직하게는 ASTM grade 중 N660(general purpose furnace, GPF) 등을 사용하는 것이 좋다.

[0022] 상기 카본블랙은 상기 고무성분 100 중량부에 대하여 50 내지 80 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 카본블랙이 50 중량부 미만 포함된 경우 물성이 저하되며, 80 중량부를 초과한 경우 배합에서 분산 문제가 발생하게 된다.

[0023] 상기 가류제로는 무기계 가류제, 유기계 가류제 등을 사용할 수 있다.

[0024] 상기 무기계 가류제는 분말 황, 콜로이드 황, 침강 황, 불용성 황 등의 무기계 가류제를 사용할 수 있으며, 상기 유기계 가류제는 4,4'-디티오디모르폴린(4,4'-dithiodimorpholine), 알킬페논디설파이드(Alkylphenon disulfide), N,N'-디티오비스헥사히드로아제피논(N,N'-dithio-bis-(hexahydro-2H-azepinone-2), 테트라메틸티우람디설파이드(Tetramethyl-thiuram disulfide, TMTD), 테트라에틸티우람디설파이드(Tetraethyl-thiuram disulfide, TETD), 테트라부틸티우람디설파이드 (Tetrabutyl-thiuram disulfide, TBTD) 파라퀴논디옥신(P-Quinone-dioxine), 디벤조일-파라-퀴논디옥신(Dibenzoyl-P-quinonedioxine), 테트라클로로-파라-벤조퀴논(Tetrachloro-P-benzoquinone) 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0025] 상기 가류제는 상기 고무성분 100 중량부에 대하여 0.5 내지 2.0 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 가류제가 0.5 중량부 미만 포함된 경우 미가황이 되며, 2.0 중량부를 초과한 경우 과가황 상태가 된다.

[0026] 상기 가류촉진제는 가류제의 가황력을 촉진시켜 가황시간을 단축시키고, 가황온도를 저하시키고, 가류제 사용량을 줄일 수 있으며, 품질을 향상시킬 수 있다. 상기 가류촉진제는 머캡토벤조티아졸(Mercaptobenzothiazole), 디벤졸티아질디설파이드(Dibenzolthiazyl disulfide), N-사이클로헥실-벤조티아질설펜아미드(N-Cyclohexyl-benzothiazyl-2-sulfenamide, CBS), N-옥시디에틸렌-벤조티아질설펜아미드(N-Oxydiethylene-benxothiazyl sulfenmide), N-테트라부틸-2-벤조티아질설펜아미드(N-tert,Butyl-2-benxothiazyl sulfenamide), 머캡토벤조티아졸(Zinc salt of Mercaptobenzothiazole), 디벤조티아질디설파이드(Dibenzothiazyl disulfide), 소디움 디메틸디티오카바메이트(Sodium dimethyldithiocarbamate), 테트라메틸-티우람디설파이드(Tetramethyl-thiuram disulfide), 테트라메틸-티우람모노설파이드(Teramethyl-thiuram monosulfide), 디메틸디티오카바메이트(Zinc dimethyldithiocarbamate), 소디움 디에틸디티오카바메이트(Sodium diethyldithiocarbamate), 테트라에틸-티우람디설파이드(Tertraethyl-thiuram disulfide), 디에틸디티오카바메이트(Zinc diethyldithiocarbamate), 소디움 디부틸디티오카바메이트(Sodium dibutyl dithio carbamate), 테트라부틸-티우람디설파이드(Tetrabutyl-thiuram disulfide), 디-n-부틸-디티오카바메이트(Zinc di-n-butyl-dithiocarbamate) 등을 사용할 수 있으나 상기 가류촉진제가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 상기 가류촉진제는 상기 고무성분 100 중량부에 대하여 1.0 내지 3.0 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 가류촉진제가 1.0 중량부 미만 포함된 경우 미가황이 되며, 3.0 중량부를 초과한 경우 과가황 상태가 된다.

[0028] 상기 내공기 투과성 탄성소재 조성물엔 조성물의 물성이 바뀌지 않는 범위 내에서 연화제, 충전재, 노화방지제 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 첨가제를 더 첨가할 수 있다.

[0029] 상기 내공기 투과성 탄성소재에는 충전제로 카본블랙 이외에 다른 충전제를 더 포함할 수 있다. 상기 충전제는 탄산칼슘, 염기성 탄산마그네슘, 규산알루미늄 수화물, 규산칼슘 수화물, 규산수화물, 규산무수물, 산화알루미늄 수화물, 침강성 황산바륨 활석 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 바람직하게는 탄산칼슘 등을 첨가하는 것이 좋다.

[0030] 상기 탄산칼슘은 중질, 경질, 극미세 등 종류에 한정되지 않으며 상기 고무성분 100 중량부에 대하여 5 내지 20 중량부를 투입할 수 있다. 상기 탄산칼슘의 함량이 5 중량부 미만인 경우 물성이 증가하나 차단성이 저하될 수 있고, 20 중량부를 초과하는 경우 기계적 물성이 저하될 수 있다.

[0031] 상기 첨가제 중 연화제는 고무을 유연하게 하여 가소성을 부여하여 가공을 용이하게 하기 위하여 고무성분에 첨가할 수 있다. 또는 가황고무의 경도를 저하시키기 위하여 첨가할 수 있다. 상기 연화제는 일반적인 고무성분에 첨가되는 연화제라면 종류에 한정하지 않으나 보통 식물류계 연화제와 광물류계 연화제를 사용할 수 있다.

[0032] 상기 광물류계 연화제는 보통 파라핀계 오일, 나프텐계 오일, 방향족계 오일 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있으며, 본 고무배합에서는 방향족계 오일이 가장 좋은 효과를 나타내나 파라핀계 오일, 나프텐계 오일과 같이 모두 고무의 환경규제에 저해가 되어 좋은 효과를 나타내면서도 환경규제에 문제가 되지 않는 RAE(Residual Aromatic Extracts) 등을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 RAE는 방향족탄화수소가 60 내지 80 중량%, boiling range가 380℃ 이하, 15℃에서의 밀도가 0.96 내지 1.02 g/ml, 유동점이 20℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0033] 상기 식물류계 연화제는 피마자유, 아마인유, 파인오일 등을 사용할 수 있으며, 이들 외에 통상적인 고무성분을 제조하는 데 사용되는 식물류계 연화제라면 종류에 한정하지 않는다.

[0034] 상기 연화제는 보통 연화제의 종류에 따라 고무성분에 쓰이는 고무와의 상용성, 고무가공성, 저온특성, 가공성, 항오염성, 가류속도, 탄성, 발열성 등에 영향을 주므로 상기 고무성분에 사용되는 원료고무에 따라 연화제의 종

류를 적절하게 선택할 수 있다. 상기 연화제는 상기 고무성분 100 중량부에 대하여 5 내지 10 중량부를 첨가하는 것이 좋다.

[0035] 상기 첨가제 중 노화방지제는 보통 고무성분이 산화되는 현상을 방지하기 위해 첨가하는 물질로 통상적인 고무성분을 제조하는 데 사용되는 노화방지제라면 종류에 한정되지 않으며, 바람직하게는 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀)(2,2'-Methylenebis(4-methyl-6-tert-butylphenol)), 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-메틸렌-bis-(4-에틸-6-tert-부틸페놀)(2,2'-Methylene-bis-(4-ethyl-6-tert-butylphenol)), 4,4'-부틸리덴-bis(3-메틸-6-tert-부틸페놀)(4,4'-Butylidene bis(3-methyl-6-tert-butylphenol)), 4,4'-티오-bis(6-tert-부틸-3-메틸페놀)(4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-3-methylphenol)), 디-라우릴-티오프로피네이트(Di-lauryl-trhiopropinate), 2-머캡토벤조이미다롤(2-Mercapto benzoimidazole), 트리(노닐레이트 페닐)포스파이트(tri(nonylated phenyl)phosphite), 4,4'di-하이드록시디페닐시클로헥산(4,4'Di-hydroxy diphenylcyclohexane), N-페닐-N'-이소프로필-p-페닐렌디아민(N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylenediamine), N-(1,3-디메틸-부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민(N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamine), Polymerized 2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린(Polymerized 2,2,4-trimethyl-1,2-Dihydroquinoline, 6-에톡시-2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린(6-Ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline), 니켈-디부틸 디티오카바메이트(Nickel-dibutyl dithiocarbamate), α-메틸벤질페놀(α-methylbenzylphenol) 등을 사용할 수 있다. 상기 노화방지제는 상기 고무성분 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 또한 물성에 변화가 없는 범위 내에서 상기 첨가제에 점착제, 가소제, 가공조제 등을 더 포함할 수 있다.

[0036] 상기 내공기 투과성 탄성소재는 200ml 밴버리믹서(banbury mixer)를 이용하여 100 내지 140℃에서 약 10분 내지 20분간의 1차 배합단계을 거치고, 60 내지 100℃의 two roll mill에서 황을 첨가하여 3분에서 10분간의 2차 배합단계를 거쳐 제조된다.

발명의 효과

[0037] 본 발명의 내공기 투과성 탄성소재는 기존에 사용되던 고무성분이나 타이어용 이너라이너에 비해 절단신도, 인장강도가 향상되었으며, 가류촉진조제로 판상 산화아연을 사용하여 간단한 공정에 내투과성을 극대화하여 안정성을 높이고, 에너지와 비용 절감효과를 가지며, 에너지 절감에 따른 친 환경적인 효과를 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 산화아연의 형상에 따른 SEM이며, sheet ZnO를 나타낸다.

도 2는 산화아연의 형상에 따른 SEM이며, strip ZnO를 나타낸다.

도 3은 에폭시화 천연고무의 NMR스펙트럼 분석표를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하 실시예 및 비교예를 들어 본 발명에 대해 더욱 구체적으로 설명한다. 하기 실시예 및 비교예는 본 발명의 실시방법을 나타내는 예시에 불과하므로 본 발명에 하기 실시예 및 비교예에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 하기 실시예에 따라 제조된 내공기 투과성 탄성소재의 물성을 다음과 같이 측정하였다.

[0041] (경도)

[0042] ASTM D2240에 따라 CAS Durometer를 이용하여 Shore A 스케일로 측정하였다.

[0043] (인장강도)

[0044] ASTM D412에 따라 아령형 시편으로 인장시험기(Lloyd LR10 K)에서 시험편이 끊어질 때까지 잡아 당겨 시험편이 타단에 이르기까지의 최대하중과 하중을 가하기전의 단면적에 의해 인장 강도를 측정하였으며, 단위는 MPa이다.

[0045] (파단신율)

[0046] ASTM D412에 따라 아령형 시편으로 인장시험기(Lloyd LR10 K)에서 시험편이 끊어질 때까지의 신장 길이를 측정하여 시험 전 시험편의 길이와 비교하여 %로 나타내었다.

[0047] (Modulus at 200%)

[0048] Modulus at 200%는 시험편을 200% 신장시켰을 때 시험편에 걸리는 인열강도를 나타낸다. ASTM D412에 따라 아령형 시편으로 인장시험기(Lloyd LR10 K)에서 측정하였으며, 단위는 MPa이다.

[0049] (가스투과도)

[0050] 가스투과도는 공기를 사용하여 GPA-2001(GPA KOREA) 하기 표 2의 조건과 샘플로 측정하였다. 측정기에 대한 재원은 하기 표 1에 나타내었다. 측정된 가스투과도의 단위는 $10^{-10}cm^3 \times cm/cm^2 \times cmHg \times sec$이다.

[0051] [표 1]

[0052]

구분	사양
측정범위	0.0001 ~ 1000 SCCM
측정온도범위	상온 ~ 70℃
공급압력	최대 10kgf/cm^2
샘플의 두께	1mm 이하
샘플의 측정넓이	14.7cm^2 and Available
동작온도	0 ~ 60℃
크기	720W X 570D X 520H(mm)

[0053] [표 2]

[0054]

구분		조건
시험조건	온도	35℃/65℃
	공급 압력	3atm
Sample 정보	두께	0.5mm
	직경	50mm

[0055] (최적 경화시간)

[0056] 최적 경화시간은 Monsanto Oscillating Disc Rheometer(Model ODR 2000,Monsanto, St.Louis,Mo)에서 165℃, 30분동안 측정하여 자동그래프로 기록되어 시간에 따른 토크의 변화와 곡선을 그려내며 Tc90이 최적 가황시간을 의미한다.

[0057] [실시예 1]

[0058] 클로로부틸고무(CIIR)(엑손, 1066) 90 중량%, 에폭시화 천연고무(ENR)(San-Thap International Co. ENR50) 10 중량%인 고무성분에, 상기 고무성분 100 중량부에 대하여 카본블랙(DBP 흡유량 : 91cc/100g, 요오드 흡착량 : 36mg/g, 평균입경 : 55nm) 70 중량부, 연화제(RAE, (주)쉘) 5 중량부, 판상 산화아연(평균입경 5㎛, 평균두께 35nm) 5 중량부, N-사이클로헥실-벤조티아질설펜아미드(CBS) 2.5 중량부, 스테아린산 1.0 중량부, 탄산칼슘 10 중량부를 200ml Banbury mixer에 넣고 120℃에서 15분 동안 1차 혼합하였고, 그 화합물에 황 1.2 중량부를 넣고 Two roll mill을 이용하여 80℃에서 5분동안 2차 혼합하였다. 조성된 탄성소재의 경도, 인장강도, 파단신율, Modulus at 200%, 최적 경화시간을 측정하여 하기 표 4에 기록하였다.

[0059] [실시예 2 내지 4]

[0060] 하기 표 3에 기재한 대로 카본블랙, 황, CBS의 함량을 달리 첨가한 것을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 탄성소재를 제조하였다. 조성된 탄성소재의 경탄성소재의 경도, 인장강도, 파단신율, Modulus at 200%, 최적 경화시간을 측정하여 하기 표 4에 나타내었다.

[0061] [표 3]

[0062]

실시예	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
CIIR/ENR	90/10	90/10	90/10	90/10
카본블랙(N660)	70	55	70	55
연화제(RAE)	5	5	5	5
판상산화아연	5	5	5	5
스테아린산	1.0	1.0	1.0	1.0
황	1.2	1.2	0.5	0.5
CBS	2.5	2.5	1.0	1.0
탄산칼슘	10	10	10	10

[0063] [표 4]

[0064]

	경도	인장강도	파단신율	Modulus*	최적경화시간
실시예 1	48	11.5	430.1	7.3	18분 42초
실시예 2	46	8.7	445	4.9	19분 24초
실시예 3	46	9.4	450	5.0	21분 56초
실시예 4	47	10.5	523.9	5.4	22분 35초

[0065] (Modulus* : Modulus at 200%)

[0066] [비교예 1]

[0067] 클로로 부틸고무(CIIR)(엑손,1066) 90 중량%, 천연고무(NR)(HUA TAI rubber, TSR#20) 10 중량%인 고무성분에, 상기 고무성분 100 중량부에 대하여 카본블랙(DBP 흡유량 : 91 cc/100g, 요오드 흡착량 : 36mg/g이며, 평균입경 : 55nm) 70 중량부, 연화제(EVONIK, N-660) 5 중량부, 황 1.5 중량부, 막대상 산화아연(SH에너지화학, 아스펙트비 20 내지 70, 평균입경 : 5㎛) 5 중량부, N-사이클로헥실-벤조티아질설펜아미드(CBS) 2.5 중량부, 스테아린산 1.0 중량부, 탄산칼슘 10 중량부를 200ml Banbury mixer에 넣고, 120℃에서 15분동안 1차 혼합하였고, 그 화합물에 황 1.2 중량부를 넣고 Two roll mill을 이용하여 80℃에서 5분동안 2차 혼합하였다. 조성된 탄성소재의 경도, 인장강도, 파단신율, Modulus at 200%, 투과도, 최적 경화시간을 측정하여 하기 표 6에 기록하였다.

[0068] [비교예 2 내지 4]

[0069] 하기 표 5에 기재된 내용대로 할로겐화 부틸고무의 종류(BIIR, 엑손 2211)와 천연고무(HUA TAI rubber, TSR#20)의 조성만 다르게 하고 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 탄성소재를 제조하였다. 조성된 탄성소재의 경도, 인장강도, 파단신율, Modulus at 200%, 투과도, 최적 경화시간을 측정하여 하기 표 6에 기록하였다.

[0070] [표 5]

[0071]

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
할로겐화 부틸고무	CIIR 90	CIIR 90	BIIR 90	BIIR 90
천연/변성천연고무	NR 10	ENR 10	NR 10	ENR 10
카본블랙	70	70	70	70
연화제	5	5	5	5
황	1.5	1.5	1.5	1.5
막대상 산화아연	5	5	5	5
CBS	2.5	2.5	2.5	2.5
스테아린산	1.0	1.0	1.0	1.0
탄산칼슘	10	10	10	10

[0072] [표 6]

[0073]

	경도	인장강도	파단신율	Modulus*	투과도	최적경화시간
비교예 1	50	8.1	230.6	7.1	4.80	14분 29초
비교예 2	60	8.57	301.6	7.8	3.51	15분 15초
비교예 3	45	9.3	246.5	9.4	3.86	13분 22초
비교예 4	52	10.5	271.9	10.4	2.56	11분 56초

[0074] (Modulus* : Modulus at 200%)

[0075] [비교예 5]

[0076] 클로로 부틸고무(CIIR) 90 중량%, 천연고무(ENR) 10 중량%인 고무성분에, 상기 고무성분 100 중량부에 대하여 카본블랙 70 중량부, 연화제(A#2, Shell) 5 중량부, 산화아연으로 막대상 산화아연 5 중량부, N-사이클로헥실-벤조티아질설펜아미드(CBS) 2.5 중량부, 스테아린산 1.0 중량부, 탄산칼슘 10 중량부를 200ml Banbury mixer에 15분동안 1차 혼합하였고, 혼합물에 황 1.2 중량부를 two roll mill에 넣고 80℃에서 5분동안 2차 혼합하였다. 조성된 탄성소재의 인장강도, 파단신율, modulus at 200%, 투과도, 최적 경화시간을 측정하여 하기 표 8에 나타내었다.

[0077] [비교예 6 내지 9]

[0078] 하기 표 7에 기재된 대로 연화제 A#2(Shell), N-300(SCP), SP-30(SCP), RAE(Shell)와 막대상 산화아연(strip ZnO, 평균입경 5㎛), 나노산화아연(nano ZnO, 평균입경 100nm)를 달리 투입한 것을 제외하고 상기 비교예 5와 같은 방법으로 탄성소재를 제조하였다. 조성된 탄성소재의 인장강도, 파단신율, modulus at 200%, 투과도, 최적 경화시간을 측정하여 실시예 중 물성이 가장 좋은 실시예 4와 비교하여 하기 표 8에 나타내었다.

[0079] [표 7]

[0080]

실시예	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9
CIIR/ENR	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10
카본블랙	70	70	70	70	70
연화제	A#2 5	N-300 5	SP-30 5	RAE 5	RAE 5
산화아연	strip ZnO 5	strip ZnO 5	strip ZnO 5	strip ZnO 5	nano ZnO 5
스테아린산	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
가류제	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
CBS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
탄산칼슘	10	10	10	10	10

[0081] [표 8]

[0082]

	경도	인장강도	파단신율	Modulus*	투과도	최적경화시간
비교예 5	48	10.2	328.4	7.3	3.38	21분 24초
비교예 6	48	13.7	337.9	9.2	4.21	21분 51초
비교예 7	47	11.7	303.4	8.9	4.36	23분 15초
비교예 8	49	12.9	331.6	8.8	3.24	21분 29초
비교예 9	53	9.4	392.0	5.5	2.92	20분 17초
실시예 4	48	10.5	430.1	5.4	1.72	18분 42초

[0083] (Modulus* : Modulus at 200%)

[0084] 상기 표 4의 경우 고무성분으로 CIIR/ENR을 사용하고, 카본블랙, 황, CBS의 함량을 달리 첨가한 경우, 실시예 1과 실시예 4가 인장강도의 목표치인 10Mpa를 넘겼으며, 파단신율에서는 실시예 4가 목표치인 300%를 크게 초과하는 500% 이상의 값을 나타내어 실시예 4의 배합조건이 이 발명에서 목표로 하는 물성에 가장 적합하다는 것을 알 수 있다.

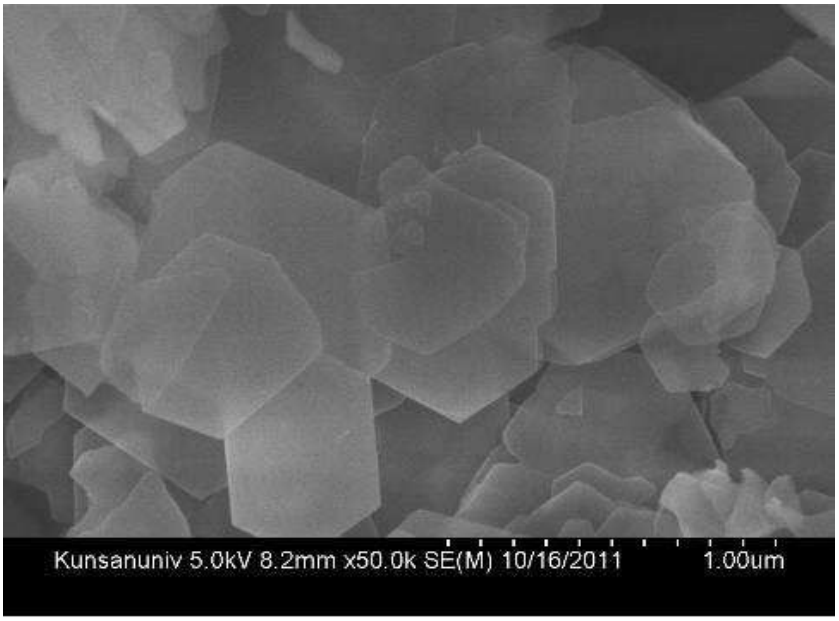
[0085] 특히 비교예 1 내지 4와 비교하면 실시예 1 내지 4보다 기계적인 물성이 크게 떨어진다는 것을 알 수 있다. 비

교예 4의 경우 인장강도는 목표치인 10Mpa를 초과하고 투과도 또한 3.5이하의 값을 나타냈지만, 파단신율이 목표치인 300%에 미치지 못하는 값을 나타내었다.

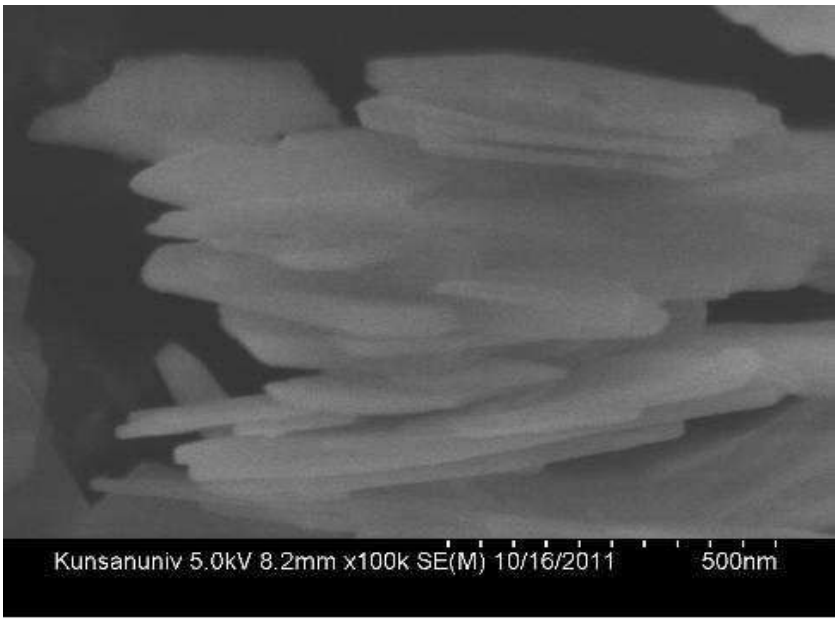
[0086] 또한 고무성분의 조합을 CIIR 90/ENR 10으로 고정하고 산화아연과 연화제의 종류에 변화를 준 비교예 5 내지 9와 실시예 4를 비교하면 비교예 9를 제외하고 모든 비교예의 인장강도와 파단신율이 각각 목표치인 10Mpa와 300%를 넘겼지만, 가장 중요한 가스투과성을 비교할 때 일반적인 나노산화아연이나 막대상 산화아연보다 훨씬 높은 값을 나타내어 판상의 산화아연이 일반적인 나노산화아연이나 막대상 산화아연을 사용한 경우보다 기계적인 물성이나 차단성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 또한 최적 경화시간에서도 4가지의 다른 유화제와 3가지 다른 산화아연 구조를 비교해 본 결과, RAE와 sheet ZnO가 경화시간을 단축한다는 것을 알 수 있다.

도면

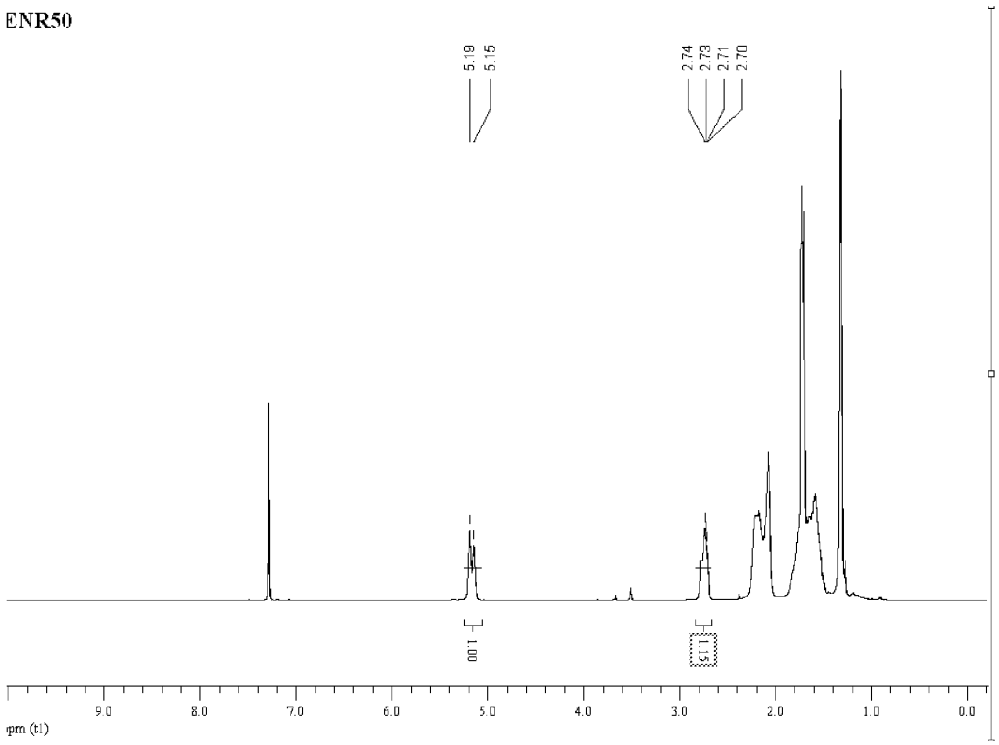
도면1



도면2


Kunsanuniv 5.0kV 8.2mm x100k SE(M) 10/16/2011
500nm

도면3


ENR50
5.19
5.15
2.74
2.73
2.71
2.70
1.00
1.13
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
ppm (t1)