



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0092511

(43) 공개일자 2015년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 3/24 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01) F16L 11/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0012968

(22) 출원일자 2014년02월05일

심사청구일자 2014년02월05일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

김진국

경상남도 사천시 정동면 여옥길 36 송보파인빌아
파트 203동 1201호

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 9 항

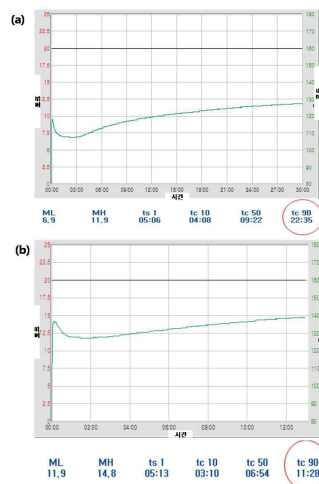
(54) 발명의 명칭 탄성체의 가교방법 및 이에 따라 가교된 탄성체

(57) 요약

본 발명은 탄성체의 가교방법 및 이에 따라 가교된 탄성체에 관한 것으로, 상세하게는 고무 및 카본블랙을 포함하는 탄성체에 100 내지 2000 W의 강도를 갖는 마이크로파(microwave)를 1 내지 100초 동안 조사하여 가교하는 단계(단계 1); 및상기 단계 1의 마이크로파가 조사된 탄성체를 100 내지 200 °C의 온도에서 5 내지 50분 동안 열처리하여 가교하는 단계(단계 2);를 포함하는 탄성체의 가교방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 탄성체 가교방법은, 종래 열처리만으로 수행되는 가교방법과 달리 마이크로파를 이용하여 짧은 시간동안 가교를 수행하여 일정 수준으로 탄성체의 물성을 얻은 후 열처리를 수행하므로, 후속 열처리의 시간을 줄일 수 있으므로, 전체적인 가교 공정 시간을 줄일 수 있다. 따라서, 종래의 기계적 강도 및 물성을 유지하는 탄성체를 단시간에 많이 대량생산할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013-0643

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가원

연구사업명 소재원천사업

연구과제명 고차단성 탄성소재 구조제어기술

기 여 율 1/1

주관기관 경상대학교 산학협력단

연구기간 2010.06.01 ~ 2014.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

고무 및 카본블랙을 포함하는 탄성체에 100 내지 2000 W의 강도를 갖는 마이크로파(microwave)를 1 내지 100초 동안 조사하여 가교하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1의 마이크로파가 조사된 탄성체를 100 내지 200 °C의 온도에서 5 내지 50분 동안 열처리하여 가교하는 단계(단계 2);를 포함하는 탄성체의 가교방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 고무는 BR (폴라부타디엔), ABR (부타디엔-C1-4-알킬 아크릴레이트 공중합체), IR (폴리이소프렌), SBR (랜덤 스티렌-부타디엔 공중합체), X-SBR (카르복실화 스티렌-부타디엔 공중합체), FKM (플루오로고무), ACM (아크릴레이트 고무), NBR (니트릴 고무), HNBR (부분적 또는 완전 수소화 니트릴 고무), XNBR (카르복실화 니트릴 고무), HXNBR (부분적 또는 완전 수소화 카르복실화 니트릴 고무), CR (폴리클로로프렌), IIR (이소부틸렌-이소프렌 공중합체), BIIR (브롬화 이소부틸렌-이소프렌 공중합체), CIIR (염소화 이소부틸렌-이소프렌 공중합체), EPDM (에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체), EAM (에틸렌-아크릴레이트 공중합체), EVM (에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체), CO 및 ECO (에피클로로히드린 고무), Q (실리콘 고무), AU (폴리에스테르 우레탄 중합체), EU (폴리에테르 우레탄 중합체) 및 ENR (에폭시화 천연 고무)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 탄성체의 가교방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 고무는 CIIR 및 NR가 7:3 내지 9:1의 비율로 포함되는 것을 특징으로 하는 탄성체의 가교방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄성체는 중공형이고, 내부는 FKM, 외부는 ECO로 이루어진 것을 특징으로 하는 탄성체의 가교방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 카본블랙은 고무 100 중량부에 대해 40 내지 70 중량부의 비율로 첨가되는 것을 특징으로 하는 탄성체의 가교방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 마이크로파는 300 내지 500 W의 강도로 3 내지 13초간 조사되며, 상기 단계 2의 열처리는 150 내

지 170 ℃의 온도에서 17 내지 37분간 수행되는 것을 특징으로 하는 탄성체의 가교방법.

청구항 7

제1항의 가교방법에 따라 가교된 탄성체.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 탄성체는 34 이상의 경도, 7 MPa이상의 인장강도, 502 %이상의 연신율의 기계적 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 가교된 탄성체.

청구항 9

제7항의 탄성체를 포함하는 자동차용 연료 호스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄성체의 가교방법 및 이에 따라 가교된 탄성체에 관한 것으로, 구체적으로는 특정 공정조건으로 마이크로파 조사 및 열처리를 순차적으로 수행하여 전체 공정시간이 획기적으로 감소한 탄성체의 가교방법 및 이에 따라 가교된 탄성체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고무는 일종의 중요한 고분자 탄성 재료에 속하며, 각종 제품, 예를 들어 타이어, 구두창, 패킹용 고무 및 여러 가지 방호기재에 대량으로 응용된다. 여러 가지 제품에 응용되려면 재료의 내마모성, 내굴곡 특성, 내수성, 내유성, 내열성, 내한성, 고탄성, 고파단 강도를 가지고 있을 뿐만 아니라 비용이 낮아야 한다.

[0003] 특히, 자동차용 연료 호스는 자동차의 일반적인 사용조건, 예를 들어 연료유에 대한 저항성, 일반적인 내열성, 내한성, 내오존성 및 자동차 자체의 진동내구성 등을 허용 가능한 일정 수준 이상 만족하여야 한다.

[0004] 또한, 최근 자동차의 내구 보증연한이 증가되고 엔진의 출력이 높아지면서 자동차 자체의 엔진 룸 온도가 상승되어 연료호스의 내구수명 및 온도 상승에 따른 내열성의 향상이 요구되고 있다.

[0005] 상기와 같은 고무는 적정 수준의 가교를 통하여 고분자간 다리를 걸치는 화학결합으로 망상구조를 형성하여 기계적 강도, 내열성 등을 향상시킬 수 있다.

[0006] 그러나, 기존의 열가교 방식은 장시간의 소모가 요구되었기 때문에, 대량생산에 적합하지 못한 문제점이 있었다.

[0007] 한편, 고무의 가교 방법 중 하나인 마이크로파의 가열 원리는 하기와 같다.

[0008] 금속체와 반도체와 같이 전계 내에서 자유로이 움직일 수 있는 전자를 갖는 도전체에 대하여 소위 절연체는 전계 내에 놓으면 전자의 움직임(전류)은 생기지 않지만 정 전하와 부 전하가 평행위치에서 변위하여 전하가 분리하는 분극현상이 생긴다. 이와 같은 성질을 갖는 물질을 유전체라고 정의하고 있다. 이 분극현상이 높은 주파수의 전계에 의해 서로 되풀이 될 때 전계의 에너지를 점차로 감소하면서 전반한다. 이 에너지의 감소는 유전체에

의해 흡수되어 유전체가 가열된다. 전계의 주파수가 마이크로파 대역에 있을 때 마이크로파가열이라고 한다.

[0009] 유전체에 있어서 도 1(a)와 같이 그 내부에 있어서 일반적으로 플러스(+)의 이온과 그 부근에 속박되어 있는 마이너스(-)의 전자가 쌍을 이루고 있어 전체로서는 전계 제로(0)의 상태로 되어 있다. 그러나 유전체를 전계내에 놓으면 도 1(b)와 같이 유전체의 곳곳에서 전기적 평형 상태로부터의 변위, 즉 분극이 생기어 이온과 전자의 쌍이 전계의 방향으로 정렬한다. 이와 같이 전계를 가함에 따라 쌍극자가 전계의 방향에 정렬하여 생기는 분극을 배향분극 또는 방위분극이라고 한다. 또 이 전계가 도 1(c)와 같이 역으로 되면 이온-전자쌍의 방향도 역의 배열로 변한다. 이와 같이 하여 분극을 발생시키는 전계의 방향이 변하면 쌍극자는 회전하여 반전한다.

[0010] 그러나 주파수가 큰 전계를 받으면 쌍극자는 주위의 분자와의 상이에 저항을 받아 전계의 속도에 충분히 추종할 수 없게 된다. 이 저항에 의한 마찰에 의하여 에너지가 소비되고, 소비된 에너지는 유전물질 내에서 열로 변한다. 쌍극자의 반전의 시간적 지연은 전기적으로 유전체가 저항성분을 갖는 현상이 된다. 이때, 유전체내에서 열로 변하는 전력손실 P는 하기 수학적 식 1로 주어진다.

[0011] <수학적 식 1>

$$P = (1/1.8)fE^2 \times \epsilon \times \tan \delta \times 10^{-10} \text{ (W/m}^3\text{)}$$

[0013] 여기서 f는 마이크로파의 주파수(Hz), E는 마이크로파 전계의 크기(V/m), ϵ 과 $\tan \delta$ 는 각각 물질의 비유전율과 유전체 손실각(또는 유전역율)을 말한다. 이것을 매 시간당 단위체적에 대하여 발생하는 열량으로 환산하면 하기 수학적 식 2와 같이 되어, 발생하는 열량은 주파수에 비례하고, 또 손실계수($\epsilon \times \tan \delta$)에 비례한다.

[0014] <수학적 식 2>

$$Q = (1/2.1)fE^2 \times \epsilon \times \tan \delta \times 10^{-8} \text{ (cal)}$$

[0016]

[0017] 고무의 가교방법과 관련된 종래의 기술로써 대한민국 공개특허 제10-2009-0097890호에서는 가교 고무 물품의 제조 방법에 대하여 개시하고 있다. 구체적으로는 하기 단계 a) 및 b)를 포함하는 것을 특징으로 하는 가교 고무 물품의 제조 방법: a) 미리 성형된 퍼옥사이드-함유의 가교가능한 고무 물품의 표면에 황-함유 조성물을 도포하여 황-코팅된 물품을 제조하는 단계; 및 b) 선택적으로 공기의 존재하에, 80 내지 300 °C 범위의 온도로 황-코팅된 물품을 가열함으로써 고무를 가교하여 가교 고무 물품을 수득하는 단계를 포함하는 가교 고무 물품의 제조 방법에 대하여 개시하고 있다.

[0018] 또한, 대한민국 등록특허 제10-0569417호에서는 마이크로웨이브를 이용한 폐고무분말의 연속식표면개질장치와 이를 이용한 표면개질방법을 개시하고 있다. 구체적으로는 폐고무분말이 투입되는 호퍼(111) 및 이 호퍼(111)로 투입된 폐고무분말을 연속적이고 정량적으로 이송 및 공급하는 피더(113)를 포함하는 원료공급부(110)와; 상기 피더(113)를 통해 공급된 폐고무분말을 이송시키면서 마이크로웨이브를 조사하여 표면개질을 수행하는 표면처리부(120)와; 상기 표면처리부(120)에서 표면개질 후 토출되는 폐고무분말을 냉각시키는 냉각장치부(130);를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 마이크로웨이브를 이용한 폐고무분말의 연속식 표면개질장치를 개시하고 있다.

[0019] 이에, 본 발명자들은 단시간에 동일한 수준의 물성을 얻을 수 있는 가교방법에 대하여 연구하던 중, 특정 강도의 마이크로파를 일정 시간 동안 조사하고, 후속 공정으로 특정 온도범위 및 시간의 열가교를 수행함으로써 단시간 내에 원하는 물성을 얻을 수 있는 탄성체의 가교방법 및 이에 따라 가교된 탄성체를 개발하고 본 발명을

완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 본 발명의 목적은,
- [0021] 탄성체의 가교방법을 제공하는 데 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 목적은,
- [0023] 상기 가교방법에 따라 가교된 탄성체를 제공하는 데 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 목적은,
- [0025] 상기 탄성체를 포함하는 자동차용 연료 호스를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0026] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- [0027] 고무 및 카본블랙을 포함하는 탄성체에 100 내지 2000 W의 강도를 갖는 마이크로파(microwave)를 1 내지 100초 동안 조사하여 가교하는 단계(단계 1); 및
- [0028] 상기 단계 1의 마이크로파가 조사된 탄성체를 100 내지 200 ℃의 온도에서 5 내지 50분 동안 열처리하여 가교하는 단계(단계 2);를 포함하는 탄성체의 가교방법을 제공한다.
- [0029] 또한, 본 발명은,
- [0030] 상기 가교방법에 따라 가교된 탄성체를 제공한다.
- [0031] 나아가, 본 발명은,
- [0032] 상기 탄성체를 포함하는 자동차용 연료 호스를 제공한다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명에 따른 탄성체 가교방법은, 종래 열처리만으로 수행되는 가교방법과 달리 마이크로파를 이용하여 짧은 시간동안 가교를 수행하여 일정 수준으로 탄성체의 물성을 얻은 후 열처리를 수행하므로, 후속 열처리의 시간을 줄일 수 있으므로, 전체적인 가교 공정 시간을 줄일 수 있다.
- [0034] 따라서, 종래의 기계적 강도 및 물성을 유지하는 탄성체를 단시간에 많이 대량생산할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 탄성체의 마이크로파에 의한 가교 원리에 대한 모식도이고;
- 도 2는 탄성체의 마이크로파에 의한 가교 및 열에 의한 가교에 대한 모식도이고;
- 도 3은 마이크로파가 조사된 시편 및 조사되지 않은 시편의 적정 가교시간을 레오미터로 측정한 결과를 나타낸

그래프이고;

도 4는 분석의 제조에 1 내지 9의 적정 가교시간을 레오포터로 측정한 결과를 나타낸 그래프이고;

도 5는 마이크로파가 조사된 시편 7 및 조사되지 않은 시편 7의 적정 가교시간을 레오포터로 측정한 결과를 나타낸 그래프이고;

도 6은 비교예 7의 고무 호스를 나타낸 사진이고;

도 7은 마이크로파 조사 강도 및 시간에 따른 가교도를 나타낸 그래프이고;

도 8은 비교예 2 내지 7 및 실시예 2 내지 17에서 가교된 탄성체의 겔 함량을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036]

본 발명은,

[0037]

고무 및 카본블랙을 포함하는 탄성체에 100 내지 2000 W의 강도를 갖는 마이크로파(microwave)를 1 내지 100초 동안 조사하여 가교하는 단계(단계 1); 및

[0038]

상기 단계 1의 마이크로파가 조사된 탄성체를 100 내지 200 °C의 온도에서 5 내지 50분 동안 열처리하여 가교하는 단계(단계 2);를 포함하는 탄성체의 가교방법을 제공한다.

[0039]

이하, 본 발명에 따른 탄성체의 가교방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0040]

본 발명에 따른 탄성체의 가교방법에 있어서 단계 1은 고무 및 카본블랙을 포함하는 탄성체에 100 내지 2000 W의 강도를 갖는 마이크로파(microwave)를 1 내지 100초 동안 조사하여 가교하는 단계이다.

[0041]

종래에는 전열, 가스, 증기, 적외선 등의 열원을 이용한 외부 가열방식에 의하여 탄성체를 가교 시켜왔다. 즉, 도 2(b)에 나타낸 바와 같이, 이들 외부 열원으로부터 전도, 대류, 복사에 의하여 물체에 열에너지를 주어 가열하는 방식으로 열은 탄성체의 표면에서 내부로 전도에 의하여 전해진다. 따라서, 탄성체의 품질을 변화시키지 않도록 표면온도를 억제하면서 열이 탄성체 속까지 도달하는 데에 상당한 가열시간을 필요로 하는 문제점이 있었다.

[0042]

한편, 마이크로파 가열에서는 탄성체가 외부 열원 없이 유전발열(전하의 역전에 의한 분자끼리의 마찰로 발열하는 것으로 주파수가 높은 만큼 발열이 크다)하는 특색이 있어 큰 물체에서도 표면 및 내부를 거의 동시에 가열할 수가 있기 때문에 탄성체 품질을 손상 없이 단시간에 가열·가교가 가능하다. 또한, 탄성체내 가교방향을 물체의 속으로부터 밖으로 함으로써 도 2(a)에 도시한 바와 같이 휘발성 물질 등의 잔류 물질을 감소시킴으로써 노화 후 차단성을 우수하게 해준다.

[0043]

본 발명에서는 상기와 같은 장점을 지닌 마이크로파를 이용하여 짧은 시간동안 가교를 수행하여 일정 수준으로 탄성체의 물성을 얻은 후 열처리를 수행하므로, 후속 열처리의 시간을 줄일 수 있다. 따라서, 자동차와 같은 대량생산 및 저렴한 가격으로의 제공이 필요한 물품의 부품제조에 있어서 본 발명의 가교방법을 적용할 시, 단시간에 많은 제품을 제조할 수 있으므로 유리한 장점이 있다.

[0044]

예를 들어, 고무호스는 종래의 열 가교 방식으로 가교시간이 보통 90분 정도 소요된다. 그러나 마이크로웨이브와 열가교의 혼용 방식인 듀얼 가교 기술을 통해 가교를 시키면 가교시간을 반으로 단축할 수 있고, 생산적인 측면에서도 매우 효과적일 수 있다.

[0045]

상기 단계 1의 고무는 BR (폴라부타디엔), ABR (부타디엔-C1-4-알킬 아크릴레이트 공중합체), IR (폴리이소프렌), SBR (랜덤 스티렌-부타디엔 공중합체), X-SBR (카르복실화 스티렌-부타디엔 공중합체), FKM

(플루오로고무), ACM (아크릴레이트 고무), NBR (니트릴 고무), HNBR (부분적 또는 완전 수소화 니트릴 고무), XNBR (카르복실화 니트릴 고무), HXNBR (부분적 또는 완전 수소화 카르복실화 니트릴 고무), CR (폴리클로로프렌), IIR (이소부틸렌-이소프렌 공중합체), BIIR (브롬화 이소부틸렌-이소프렌 공중합체), CIIR (염소화 이소부틸렌-이소프렌 공중합체), EPDM (에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체), EAM (에틸렌-아크릴레이트 공중합체), EVM (에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체), CO 및 ECO (에폭시클로로히드린 고무), Q (실리콘 고무), AU (폴리에스테르 우레탄 중합체), EU (폴리에테르 우레탄 중합체) 및 ENR (에폭시화 천연 고무)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 상기 고무가 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 상기 단계 1의 고무는 CIIR 및 NR가 7:3 내지 9:1의 비율로 포함될 수 있다.

[0047] 만약, 상기 단계 1의 고무가 CIIR:NR을 CIIR을 기준으로 7:3 미만의 비율로 포함하는 경우에는 기체 차단 성능에 문제가 될 수 있고, 상기 단계 1의 고무가 CIIR:NR을 CIIR을 기준으로 9:1 초과인 비율로 포함하는 경우에는 고무의 혼합과정에서 가공이 잘 되지 않는 문제점이 발생할 수 있다.

[0048] 상기 탄성체는 중공형이고, 내부는 FKM, 외부는 ECO로 이루어진 것을 사용할 수 있다.

[0049] 상기 단계 1의 카본블랙은 고무 100 중량부에 대해 40 내지 70 중량부의 비율로 첨가될 수 있다.

[0050] 카본블랙은 보강재로 쓰이며, 마이크로파 가교를 위해 필수적으로 포함되어야 한다.

[0051] 카본블랙은 천연가스, 석유계 또는 석탄 타르계 중질류 등의 함탄소물질을 불완전 연소 또는 열분해 시켜서 미세한 분말상의 흑색 물질이다. 고무용 카본블랙은 둥근 상태의 미세입자이고 그 내부는 이차원상으로 확대된 흑연구조의 층상 결정을 나타내어 이 결정이 배열하지 않고 수천 개가 엉겨 붙은 상태로 되어 있다.

[0052] 만약, 상기 카본블랙이 고무 100 중량부에 대하여 40 중량부 미만의 비율로 포함되는 경우에는 마이크로파 가교에 의한 효과가 미미하여 시간 단축의 효과가 줄어드는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 카본블랙이 고무 100 중량부에 대하여 70 중량부 초과인 비율로 포함되는 경우에는 가교 중에 탄성체가 연소하는 문제점이 발생할 수 있다.

[0053] 한편, 상기 단계 1에서 조사되는 마이크로파의 강도는 100 내지 2000 W 범위이며, 바람직하게는 300 내지 500 W의 강도인 것이 바람직하다.

[0054] 만약, 상기 마이크로파의 강도가 100 W 미만인 경우에는 마이크로파 가교에 의한 효과가 미미하여 시간 단축의 효과가 줄어드는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 마이크로파의 강도가 2000 W 초과인 경우에는 기포가 발생하는 문제점이 발생할 수 있다.

[0055] 또한, 상기 단계 1에서 조사되는 마이크로파의 조사시간은 1 내지 100초이며, 바람직하게는 1 내지 20초간, 더욱 바람직하게는 5 내지 15초 동안 조사되는 것이 바람직하다.

[0056] 만약, 상기 마이크로파의 조사시간이 1초 미만인 경우에는 가교가 미치는 효과가 미미한 문제점이 발생할 수 있고, 상기 마이크로파의 조사시간이 100초 초과인 경우에는 탄성체가 부풀어오르는 문제점이 발생할 수 있다.

[0057] 본 발명에 따른 탄성체의 가교방법에 있어서 상기 단계 1의 마이크로파가 조사된 탄성체를 100 내지 200 °C의 온도에서 5 내지 50분 동안 열처리하여 가교하는 단계이다.

[0058] 본 발명에서는 마이크로파를 먼저 조사하여 탄성체의 가교를 형성한 후 열처리하기 때문에 단시간 내에 원하는 탄성체의 물성을 얻을 수 있다.

[0059] 상기 단계 2의 열처리는 100 내지 200 °C의 온도 범위이며, 바람직하게는 150 내지 170 °C의 온도 범위인 것이

바람직하다.

[0060] 만약, 상기 열처리가 100 ℃ 미만에서 수행되는 경우에는 가교 정도가 낮거나 가교시간이 길어지며, 물성에 영향을 미치는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 열처리가 200 ℃ 초과에서 수행되는 경우에는 탄화되거나 과가교되어 물성에 영향을 미치는 문제점이 발생할 수 있다.

[0061] 또한, 상기 단계 2의 열처리는 5 내지 50분 동안 수행되며, 바람직하게는 17 내지 37분간 수행되는 것이 바람직하다.

[0062] 만약, 상기 열처리가 5분 미만의 시간 동안 수행되는 경우에는 가교가 수행되지 못하는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 열처리가 50분 초과인 시간 동안 수행되는 경우에는 과도하게 딱딱해지는 문제점이 발생할 수 있다.

[0063] 본 발명은

[0064] 상기 가교방법에 따라 가교된 탄성체를 제공한다.

[0065] 본 발명에 따른 탄성체는 마이크로파를 이용하여 짧은 시간동안 가교를 수행하여 일정 수준으로 탄성체의 물성을 얻은 후 열처리를 수행하므로, 후속 열처리의 시간을 줄일 수 있어, 단시간에 많은 제품이 제조될 수 있으므로 대량생산이 가능한 장점이 있다.

[0066] 또한, 상기 탄성체는 34 이상의 경도, 7 MPa이상의 인장강도, 502 %이상의 연신율의 기계적 특성을 가져, 열처리만으로 장시간 가교된 탄성체와 비교하여 유사한 기계적 특성을 가진다. 따라서, 단시간의 대량생산을 통해서도 종래 제공되던 탄성체의 물성을 가진 제품을 제공할 수 있다.

[0067] 본 발명은,

[0068] 상기 탄성체를 포함하는 자동차용 연료 호스를 제공한다.

[0069] 자동차용 연료 고무호스는 일정한 압력이 유지되며, 높은 열을 받기 때문에 내오존성과 내열성, 내후성이 우수한 고무재질을 사용하여야 한다. 따라서, 본 발명에 따른 자동차용 연료 호스는 단시간에 제조되면서도 종래의 탄성체의 물성을 갖는 탄성체를 포함하기 때문에, 저렴한 가격에 제공되면서도 기계적 특성 및 내열성 등이 우수하다.

[0070] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0071] <실시예 1>

[0072] 단계 1: 고무 100 phr 및 카본블랙 55phr로 구성된 탄성체를 1600 W의 출력에서 60 초간 마이크로파 가교를 수행하였다.

[0073] 단계 2: 상기 단계 1의 마이크로파가 조사된 탄성체를 160 ℃의 온도에서 10분간 열처리하여 가교를 수행하였다.

[0074] <실시예 2>

- [0075] 단계 1: 중공형이며 내부는 FKM 및 외부는 ECO로 이루어진 탄성체를 400 W의 출력에서 5초간 마이크로파 가교를 수행하였다. 이때, FKM은 고무 100 phr 및 카본블랙 20 phr로 구성되고, ECO는 고무 100 phr 및 카본블랙 77 phr로 구성되어 있다.
- [0076] 단계 2: 상기 단계 1의 마이크로파가 조사된 탄성체를 160 ℃의 온도에서 15분간 열처리하여 가교를 수행하였다.
- [0077] <실시예 3>
- [0078] 상기 실시예 2의 단계 2에서 20분간 열처리하여 가교를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 탄성체를 가교하였다.
- [0079] <실시예 4>
- [0080] 상기 실시예 2의 단계 2에서 25분간 열처리하여 가교를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 탄성체를 가교하였다.
- [0081] <실시예 5>
- [0082] 상기 실시예 2의 단계 2에서 30분간 열처리하여 가교를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 탄성체를 가교하였다.
- [0083] <실시예 6>
- [0084] 상기 실시예 2의 단계 1에서 10초간 마이크로파를 조사하여 가교를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 탄성체를 가교하였다.
- [0085] <실시예 7>
- [0086] 상기 실시예 6의 단계 2에서 20분간 열처리하여 가교를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일하게 수행하여 탄성체를 가교하였다.
- [0087] <실시예 8>
- [0088] 상기 실시예 6의 단계 2에서 25분간 열처리하여 가교를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일하게 수행하여 탄성체를 가교하였다.
- [0089] <실시예 9>
- [0090] 상기 실시예 6의 단계 2에서 30분간 열처리하여 가교를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일하게 수행하여 탄성체를 가교하였다.
- [0091] <실시예 10>
- [0092] 상기 실시예 2의 단계 1에서 15초간 마이크로파를 조사하여 가교를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 탄성체를 가교하였다.

- [0093] <실시예 11>
- [0094] 상기 실시예 10의 단계 2에서 20분간 열처리하여 가교를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 10과 동일하게 수행하여 탄성체를 가교하였다.
- [0095] <실시예 12>
- [0096] 상기 실시예 10의 단계 2에서 25분간 열처리하여 가교를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 10과 동일하게 수행하여 탄성체를 가교하였다.
- [0097] <실시예 13>
- [0098] 상기 실시예 10의 단계 2에서 30분간 열처리하여 가교를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 10과 동일하게 수행하여 탄성체를 가교하였다.
- [0099] <실시예 14>
- [0100] 상기 실시예 2의 단계 1에서 20초간 마이크로파를 조사하여 가교를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 탄성체를 가교하였다.
- [0101] <실시예 15>
- [0102] 상기 실시예 14의 단계 2에서 20분간 열처리하여 가교를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 14와 동일하게 수행하여 탄성체를 가교하였다.
- [0103] <실시예 16>
- [0104] 상기 실시예 14의 단계 2에서 25분간 열처리하여 가교를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 14와 동일하게 수행하여 탄성체를 가교하였다.
- [0105] <실시예 17>
- [0106] 상기 실시예 14의 단계 2에서 30분간 열처리하여 가교를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 14와 동일하게 수행하여 탄성체를 가교하였다.
- [0107] <비교예 1>
- [0108] 고무 100 phr 및 카본블랙 55 phr로 구성된 탄성체를 160 ℃의 온도에서 20분간 열처리하여 가교를 수행하였다.
- [0109] <비교예 2>
- [0110] 중공형이며 내부는 FKM 및 외부는 ECO로 이루어진 탄성체를 160 ℃의 온도에서 35분간 열처리하여 가교를 수행하였다. 이때, FKM은 고무 100 phr 및 카본블랙 20 phr로 구성되고, ECO는 고무 100 phr 및 카본블랙 77 phr로 구성되어 있다.
- [0111] <비교예 3>
- [0112] 중공형이며 내부는 FKM 및 외부는 ECO로 이루어진 탄성체를 400 W의 출력에서 5초간 마이크로파 가교를 수행하였다. 이때, FKM은 고무 100 phr 및 카본블랙 20 phr로 구성되고, ECO는 고무 100 phr 및 카본블랙 77 phr로

구성되어 있다.

[0113] <비교예 4>

[0114] 상기 비교예 2에서 10초간 마이크로파 가교를 수행한 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일하게 수행하여 탄성체를 가교하였다.

[0115] <비교예 5>

[0116] 상기 비교예 2에서 15초간 마이크로파 가교를 수행한 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일하게 수행하여 탄성체를 가교하였다.

[0117] <비교예 6>

[0118] 상기 비교예 2에서 20초간 마이크로파 가교를 수행한 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일하게 수행하여 탄성체를 가교하였다.

[0119] <비교예 7>

[0120] 중공형이며 내부는 FKM 및 외부는 ECO로 이루어진 탄성체를 준비하였다. 이때, FKM은 고무 100 phr 및 카본블랙 20 phr로 구성되고, ECO는 고무 100 phr 및 카본블랙 77 phr로 구성되어 있다.

표 1

[0121]

	마이크로파 조사		열처리	
	강도(W)	시간(초)	온도(℃)	시간(분)
실시예 1	1600	60	160	10
실시예 2	400	5	160	15
실시예 3	400	5	160	20
실시예 4	400	5	160	25
실시예 5	400	5	160	30
실시예 6	400	10	160	15
실시예 7	400	10	160	20
실시예 8	400	10	160	25
실시예 9	400	10	160	30
실시예 10	400	15	160	15
실시예 11	400	15	160	20
실시예 12	400	15	160	25
실시예 13	400	15	160	30
실시예 14	400	20	160	15
실시예 15	400	20	160	20
실시예 16	400	20	160	25
실시예 17	400	20	160	30
비교예 1	×		160	20
비교예 2	×		160	35
비교예 3	400	5	×	
비교예 4	400	10	×	
비교예 5	400	15	×	
비교예 6	400	20	×	
비교예 7	×		×	

[0122] <분석>

[0123]

1. 적정 가교시간 측정

[0124]

상기 실시예 1에 기재된 조성을 갖춘 탄성체에 60초간 1600 W의 마이크로파를 조사한 시편과, 아무것도 조사하지 않은 시편을 160 ℃의 온도에서 30분 동안의 조건에서 레오미터로 측정하여 적정 가교시간을 측정하였고, 그 결과를 도 3에 도시하였다.

[0125]

도 3(a)에 도시한 바와 같이, 아무것도 조사되지 않은 탄성체 시편의 적정 가교시간은 22분 35초인데 반해, 도 3(b)에 나타낸 바와 같이, 60초간 마이크로파가 조사된 시편의 적정 가교시간은 11분 28초인 것으로 나타났다.

[0126]

이를 통해, 마이크로파가 조사된 시편의 적정 가교시간은 그렇지 않은 시편에 비해 1/2 가량 감소하는 것으로 나타났다.

[0127]

또한, 표 2에 나타난 바와 같이, 고무 및 카본블랙을 포함하는 탄성체의 조성을 달리한 제조예 1 내지 9를 준비하고, 400 W에서 20초의 시간 동안 마이크로파를 이용하여 가교하거나 또는 마이크로파 가교를 수행하지 않았다.

[0128]

상기 마이크로파 가교된 제조예 또는 마이크로파 가교처리하지 않은 제조예를 165 ℃에서 30분 동안 열처리하면서 레오미터로 측정하여 적정 가교시간을 측정하였고, 그 결과를 표 2 및 도 4에 도시하였다.

[0129]

또한, 제조예 7에 대하여 마이크로파 조사를 한 경우와 하지 않은 경우의 토크 변화를 관찰하고, 그 결과를 도 5에 도시하였다.

표 2

[0130]

	CIIR/NR	CB(카본블랙)	Oil(오일)	가교시간(분)	마이크로파 조사
제조예 1	90/10	40	15	08:02	○
제조예 2	80/20	40	5	04:24	○
제조예 3	70/30	40	10	04:50	○
제조예 4	90/10	55	10	06:27	○
제조예 5	80/20	55	15	06:23	○
제조예 6	70/30	55	5	04:33	○
제조예 7	90/10	70	5	05:49	○
제조예 7	90/10	70	5	04:46	×
제조예 8	80/20	70	10	04:55	○
제조예 9	70/30	70	15	03:49	○

[0131]

표 2 및 도 4에 도시한 바와 같이, 마이크로파를 조사한 경우 적정 가교시간은 약 3 내지 8분으로 나타났다. 또한, 도 5에 도시한 바와 같이, 마이크로파를 조사한 경우의 토크 값이 높은 것으로 보아 마이크로파를 이용한 가교 방법이 탄성체의 분자 구조를 더욱 조밀하게 한다는 것을 알 수 있다.

[0132]

2. 마이크로파의 조사 시간과 출력에 따른 가교도 비교

[0133]

도 6에 도시한 바와 같이, 중공형이며 내부는 FKM 및 외부는 ECO로 이루어진 탄성체의 마이크로파의 조사시간 및 출력에 따른 가교도를 비교하기 위해, 400 W, 600 W의 출력에서 5, 10, 15, 20, 30, 40초간 조사하고, 160 ℃의 온도에서 5 내지 20 분간 열처리를 수행하고, 가교 정도를 측정하여 그 결과를 도 7에 도시하였다. 이때, FKM은 고무 100 phr 및 카본블랙 20 phr로 구성되고, ECO는 고무 100 phr 및 카본블랙 77 phr로 구성되어 있다.

[0134]

도 7에 도시한 바와 같이, 400 W의 출력에서 15 내지 30초 동안 가교하는 경우 70 내지 95 % 정도로 가교되며,

600 W의 출력에서는 5 내지 15초 동안 65 내지 100%의 가교가 이루어지는 것으로 나타났다.

[0135] 따라서, 400 W 이하의 낮은 출력에서 15 내지 30초 동안 가교하는 경우에도, 고무 호스에 큰 무리를 주지 않고 가교가 가능함을 확인하였다.

[0136] <실험예 1> 기계적 특성 비교

[0137] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 탄성체의 기계적 특성을 Universal Testing Machine(UTM)로 관찰하여 측정하고 그 결과를 표 3에 도시하였다.

표 3

	경도	인장강도(MPa)	연신율(%)	100 %에서의 계수	200 %에서의 계수	300 %에서의 계수
실시예 1	38	9.0	527	1.4	2.9	5.2
비교예 1	47	11.7	523.9	1.6	3.6	6.2

[0139] 표 3에 도시한 바와 같이, 가교시간이 총 11분 소요된 실시예 1에서 제조된 탄성체와 가교시간이 20분 소요된 비교예 1에서 제조된 탄성체의 기계적 특성이 거의 유사한 것으로 나타났다.

[0140] 이를 통해, 기계적 특성에는 별다른 차이를 나타내지 않으면서도, 가교시간이 약 1/2 되어 생산성 측면에서는 2 배 이상의 효과를 나타내는 것을 확인하였다.

[0141] <실험예 2> 마이크로파 강도 및 조사시간, 열처리 온도 및 시간에 따른 가교도 관찰

[0142] 상기 실시예 2 내지 17, 비교예 2 내지 7의 탄성체의 겔 함량(gel content)을 관찰하기 위하여, 약 0.5g 의 샘플(m_1)을 가황 고무 시트로부터 절단한 후, 용매에 침지하고, 팽윤 평형을 달성하기 위해 실온에서 5일 동안 어두운 곳에 보관하였다. 그 후, 각각의 팽윤된 샘플을 꺼내서 2일 동안 80 °C의 진공 오븐에서 건조시키고, 건조된 시료의 중량을 (m_2)을 기록하여 겔 함량을 계산하였고, 그 결과를 표 4에 도시하였다.

[0143] <수학적 식 1>

[0144]
$$\text{Gel content} = m_2/m_1 \times 100\%$$

표 4

	m_1/g	m_2/g	겔 함량(%)
실시예 2	0.564	0.504	0.894
실시예 3	0.458	0.428	0.934
실시예 4	0.533	0.498	0.934
실시예 5	0.56	0.539	0.963
실시예 6	0.523	0.459	0.878
실시예 7	0.552	0.513	0.929
실시예 8	0.576	0.542	0.941
실시예 9	0.516	0.494	0.957
실시예 10	0.521	0.458	0.879
실시예 11	0.575	0.523	0.910
실시예 12	0.561	0.535	0.954

실시예 13	0.552	0.525	0.951
실시예 14	0.537	0.471	0.877
실시예 15	0.575	0.528	0.918
실시예 16	0.55	0.499	0.907
실시예 17	0.602	0.559	0.929
비교예 2	0.522	0.514	0.985
비교예 3	0.486	0.345	0.710
비교예 4	0.477	0.34	0.713
비교예 5	0.505	0.362	0.717
비교예 6	0.468	0.377	0.806
비교예 7	0.458	0.314	0.686

[0146] 표 4에 나타낸 바와 같이, 열처리만을 수행한 비교예 2의 경우 0.985 %, 마이크로파 조사 단독 수행한 비교예 3 내지 6의 경우 0.710 내지 0.806 %, 마이크로파 조사 및 열처리를 수행한 실시예 2 내지 17의 경우 0.877 내지 0.963 %로, 아무 처리하지 않은 비교예 7의 겔 함량 0.686 %에 비하여 높게 나타났다.

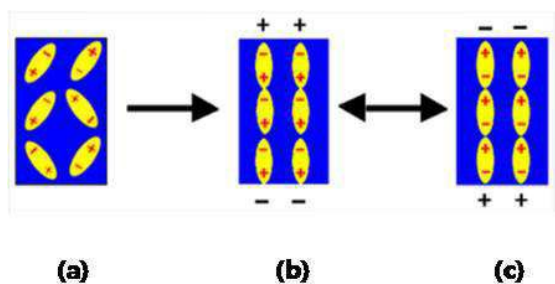
[0147] 또한, 마이크로파만 단독 수행한 경우보다는 마이크로파 조사 및 열처리를 수행한 경우의 겔 함량이 0.1 내지 0.2 %가량 더 높은 것으로 나타났다.

[0148] 나아가, 마이크로파 조사 및 열처리 수행 시간이 총 15분 5초 내지 30분 20초인 실시예 2 내지 17의 경우 겔 함량이 평균 0.9 % 이상을 상회하며, 35분간 열처리 단독 수행한 비교예 2의 경우와 유사한 것으로 나타났다.

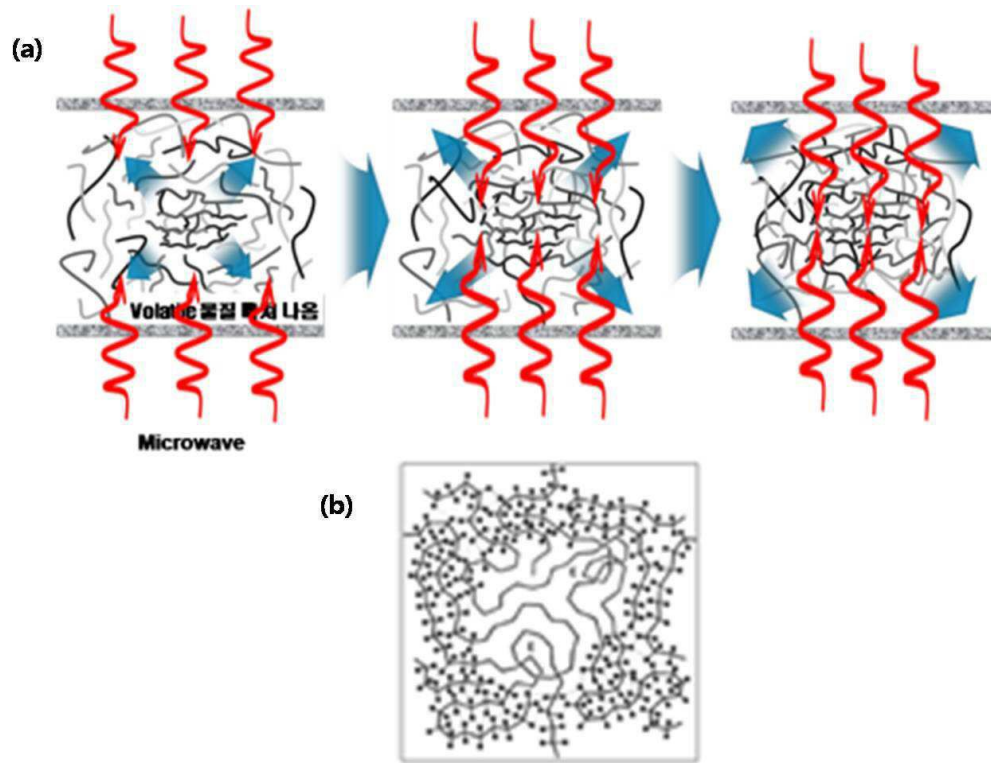
[0149] 이에 따라, 마이크로파를 열처리 전에 조사함으로써, 더 짧은 시간 동안의 열처리로 열처리를 오래 수행한 탄성체와 유사한 수준의 물성을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

도면

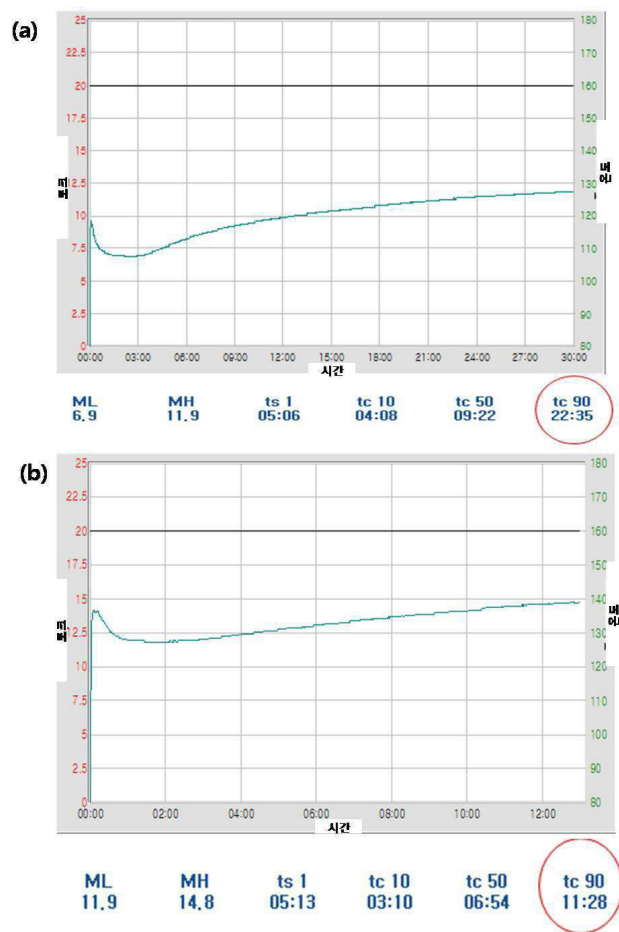
도면1



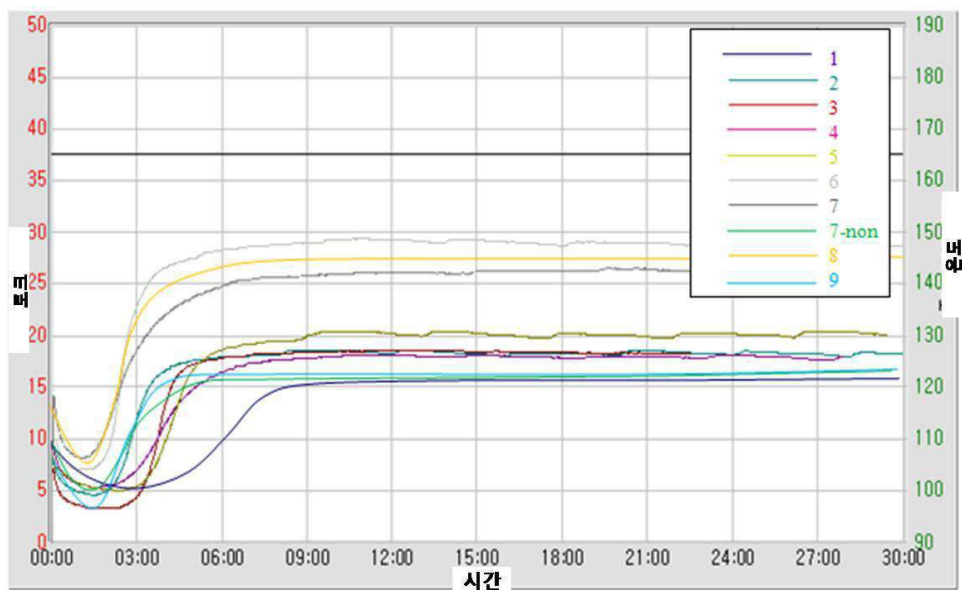
도면2



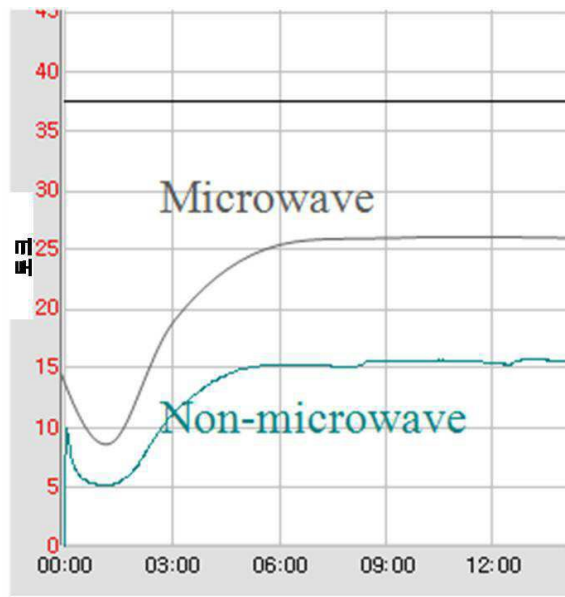
도면3



도면4



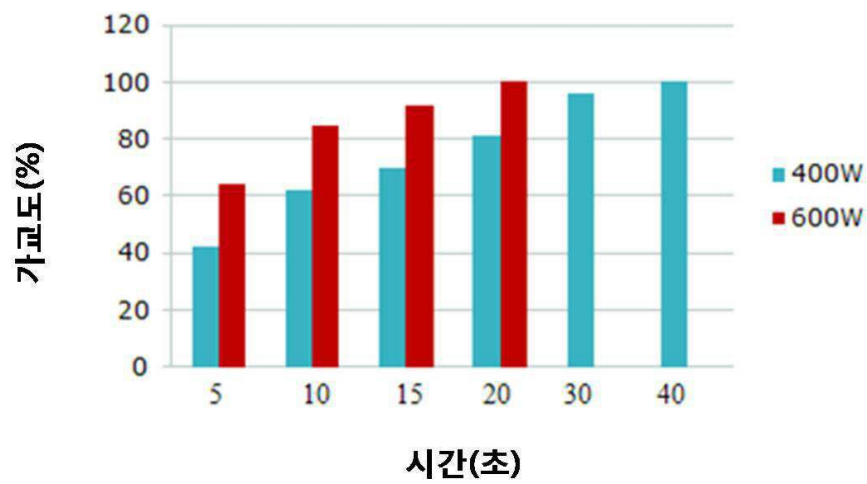
도면5



도면6



도면7



도면8

