



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년04월18일
C08L 21/00 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0708481
C08K 5/17 (2006.01)	(24) 등록일자	2007년04월10일

(21) 출원번호	10-2005-0115397	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2005년11월30일	(43) 공개일자
심사청구일자	2005년11월30일	

(73) 특허권자 계명대학교 산학협력단
대구 달서구 신당동 1000번지

이창섭
대구 수성구 중동 542-8 다전주택아파트 306

(72) 발명자 이창섭
대구 수성구 중동 542-8 다전주택아파트 306

김현목
대구 달서구 파산동 삼성한국형아파트 116동 1601호

(74) 대리인 김일환
이지연

(56) 선행기술조사문헌
JP2002212341 A *
US4118362 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

KR100392902 B1

심사관 : 김중섭

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 내소음성을 갖는 고무 조성물 및 그의 제조 방법

(57) 요약

내소음성을 갖는 고무 조성물 및 그 제조 방법이 개시된다. 본 발명의 고무 조성물은 고무상 중합체, 무기 충전재, 가황제, 가교제 및 첨가제를 포함하며, 상기 첨가제는 아미드계 화합물을 포함한다. 본 발명에 따르면, 고무 조성물의 기본 물성을 저해하지 않으면서도 내소음성이 향상되어 산업상 이용성이 우수한 고무 조성물을 제공할 수 있는 효과가 있다.

대표도

도 9

특허청구의 범위

청구항 1.

고무상 중합체, 무기 충전재, 가황제, 가교제 및 첨가제를 포함하며,

상기 첨가제는 옥타데켄아미드(octadecenamide) 화합물인 것을 특징으로 하는 내소음성을 갖는 고무 조성물.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기 고무상 중합체 100중량부에 대해서

상기 무기 충전재의 함량은 50중량부 내지 70중량부의 범위 이내,

상기 가황제의 함량은 0.5 내지 3.5중량부의 범위 이내,

상기 가교제의 함량은 0.5 내지 10중량부의 범위 이내 및

상기 옥타데켄아미드 화합물의 함량은 1중량부 내지 5중량부의 범위 이내인 것을 특징으로 하는 내소음성을 갖는 고무 조성물.

청구항 3.

제 2항에 있어서,

상기 고무상 중합체 100중량부에 대해서

상기 옥타데켄아미드 화합물의 함량은 3중량부인 것을 특징으로 하는 내소음성을 갖는 고무 조성물.

청구항 4.

제 1항에 있어서,

상기 옥타데켄아미드 화합물은 올레아미드(oleamide)인 것을 특징으로 하는 내소음성을 갖는 고무 조성물.

청구항 5.

제 1항에 있어서,

상기 고무상 중합체는 니트릴 부타디엔계 고무인 것을 특징으로 하는 내소음성을 갖는 고무 조성물.

청구항 6.

제 1항에 있어서,

상기 무기 충전재는 카본 블랙인 것을 특징으로 하는 내소음성을 갖는 고무 조성물.

청구항 7.

고무상 중합체를 80℃ 내지 130℃의 범위 이내의 온도에서 소련하는 단계; 및

상기 소련된 고무상 중합체, 무기 충전재, 가황제, 가교제 및 첨가제를 120초 내지 160초의 범위 이내의 시간 동안 혼련하는 단계;를 포함하고,

상기 첨가제는 옥타데켄아미드 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 내소음성을 갖는 고무 조성물의 제조 방법.

청구항 8.

제 7항에 있어서,

상기 고무상 중합체는 니트릴 부타디엔계 고무이고, 상기 옥타데켄아미드 화합물은 올레아미드(oleamide)인 것을 특징으로 하는 내소음성을 갖는 고무 조성물의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 내소음성을 갖는 고무 조성물 및 그의 제조 방법에 대한 것이다. 더욱 상세하기로는 고무 조성물의 첨가제로서 아미드계 화합물을 포함하여 내소음성이 향상된 고무 조성물 및 그의 제조 방법에 대한 것이다.

오늘날 산업현장에서 사용되는 고무는 분류상 열가소성 고무를 제외하고도 20여 종 이상이 사용되고 있다. 이러한 고무재료는 기존에 사용되고 있는 고무의 물성에 비하여 첨가제나 가공에 의하여 물리적 특성, 또는 화학적 특성을 개선할 수 있으며, 최근까지 용도에 따라서 다양한 특성을 가진 고무재료들이 계속 개발되고 있다. 또한 고무는 혼합이나 합금 등의 기술개발로 내열이나 난연재료, 절연재료 또는 전기 및 전자장치에 응용되는 등 여러 산업분야에 널리 사용되고 있다.

고무재료는 낮은 생산원가와 고무재료가 가지는 특유의 유연성, 가공성 및 탄성 등의 장점으로 다른 금속재료나 무기 재료가 가지지 못하는 성질을 가지고 있다. 따라서 고무재료는 대부분의 호스류나 방진, 오일 씰(oil seal) 등의 부품에 내연성, 내후성, 내열성, 화학적 내식성 및 난연성 등의 기능성 재료로 사용되고 있다.

최근 생활용품에도 고무재료의 사용량이 급증하면서 기존의 구조용 재료 외에도 생활에 편리한 기능을 가진 재료의 개발이 이루어지고 있는데, 그 중 한 가지가 장치가 작동되는 상태에서 내소음성을 가지는 고무재료이며, 대표적인 예로 가정용 세탁기의 브레이크 패드에 사용되는 고무재료를 들 수 있다. 이러한 소음을 방지하는 기술로는 소음전파방지기술과 음원(音源)대책기술이 있는데, 전자는 음원에서 발생한 음의 전파를 막는 것이고, 후자는 음원에서 나오는 음을 억제하는 것이다. 음원대책기술로는 재료에 입사한 음을 반사시켜 반대 측에는 음을 내지 않는 차음과, 흡음재료를 사용하여 음파 에너지를 열에너지로 흡수하는 흡음, 그리고 소음기의 설치 등의 방법을 들 수 있다. 이들 방법 중에서 세탁기의 브레이크 패드에서 사용할 수 있는 가장 좋은 방법은 사용하는 재료 자체를 흡음의 기능을 가진 물질로 구성하는 것이며, 이 방법의 장점은 다른 부차적인 공정을 줄일 수 있다는 것이다.

현재 시판되는 세탁기의 브레이크 패드에 사용되는 고무재료는 NBR 단일재료로서, 브레이크 드럼(brake drum)과 마찰시 발생하는 소음이 심각하며, 장기간 사용 시 균열(크랙, crack)이 발생하여 그로 인한 내구성이 매우 낮은 실정이다. 국내 제조회사의 경우, 브레이크 패드와 드럼을 금속 또는 무기재료로 개발하려는 시도가 있었으며, 또한 브레이크 드럼의

표면을 구성하는 합금재료의 조성을 변화하여 소음을 감소시키려는 연구가 진행되고 있다. 그러나 패드와 드럼을 모두 금속으로 구성하는 방법은 소음의 감소 정도가 크지 않으며, 고무재료만큼의 마찰력이 없어서 제동시간이 길어진다는 단점이 있다.

따라서 산업계에서 내소음성을 갖는 고무 제품의 개발이 요구되어 오고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기한 바와 같은 요구에 부응하고자 안출된 것으로서, 본원 발명의 목적은 아미드계 화합물을 첨가제로 포함하여 고무 자체의 물성을 유지하면서도 내소음성이 향상된 고무 조성물을 제공하고자 하는 것이다.

본원 발명의 두 번째 목적은 아미드계 화합물을 첨가제로 포함하여 고무 자체의 물성을 유지하면서도 내소음성이 향상된 고무 조성물의 제조 방법을 제공하고자 하는 것이다.

발명의 구성

상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 내소음성을 갖는 고무 조성물은 고무상 중합체, 무기 충전재, 가황제, 가교제 및 첨가제를 포함하며,

상기 첨가제는 옥타데켄아미드(octadecenamide) 화합물을 포함한다.

상기 고무 조성물은 상기 고무상 중합체 100중량부에 대해서

상기 무기 충전재의 함량은 50중량부 내지 70중량부의 범위 이내,

상기 가황제의 함량은 0.5 내지 3.5중량부의 범위 이내,

상기 가교제의 함량은 0.5 내지 10중량부의 범위 이내 및

상기 옥타데켄아미드 화합물의 함량은 1중량부 내지 5중량부의 범위 이내로 포함하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 상기 고무상 중합체 100중량부에 대해서 상기 아미드계 화합물의 함량은 3중량부이다.

상기 옥타데켄아미드 화합물은 올레아미드(oleamide)인 것이 바람직하다.

상기 고무상 중합체는 니트릴 부타디엔계 고무인 것이 바람직하다.

상기 무기 충전재는 카본 블랙인 것이 바람직하다.

본 발명의 두번째 목적을 달성하기 위한 내소음성을 갖는 고무 조성물의 제조 방법은 고무상 중합체를 80℃ 내지 130℃의 범위 이내의 온도에서 소련하는 단계; 및

상기 소련된 고무상 중합체, 무기 충전재, 가황제, 가교제 및 첨가제를 120초 내지 160초의 범위 이내의 시간 동안 혼련하는 단계;를 포함하고,

상기 첨가제는 옥타데켄아미드 화합물을 포함한다.

상기 고무상 중합체는 니트릴 부타디엔계 고무이고, 상기 옥타데켄아미드 화합물은 올레아미드인 것이 바람직하다.

이하, 본 명세서에 첨부되는 도면 및 본 발명에 따른 실시예를 참고하여 본 발명을 상술한다.

본 발명에 따른 고무 조성물은 고무상 중합체, 무기 충전재, 가황제, 가교제 및 아미드를 포함하는 첨가제를 포함한다.

본 발명의 고무상 중합체로는 디엔계 중합체, 올레핀계 중합체, 우레탄계 중합체 등을 사용할 수 있다. 바람직하기로는 고무상 중합체는 디엔계 중합체 또는 올레핀계 중합체이다.

디엔계 중합체는 예를 들면, 1종 이상의 공액 디엔 화합물 또는 상기 공액 디엔 화합물과 공중합이 가능한 1종 이상의 다른 단량체와의 공중합체이다.

공액 디엔 화합물로는 예를 들면, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 등을 사용할 수 있고, 공중합 가능한 다른 단량체의 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 1,1-디페닐에틸렌, 아크릴로니트릴, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르 및 비닐 방향족 화합물 등이 있다.

디엔계 중합체의 예를 들면, 부타디엔 고무(BR), 이소프렌 고무(IR), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 스티렌-이소프렌-부타디엔 고무(SIBR), 니트릴-부타디엔 고무(NBR), 또는 고순도 천연 고무 등을 사용할 수 있다.

올레핀계 중합체는 올레핀류를 중합하여 얻을 수 있으며 고무형 중합물을 모두 포함한다. 예를 들면, 부틸 고무(IIR), 에틸렌-프로필렌 고무(EPM-EPDM), 에틸렌 알파-올레핀 공중합체, 에틸렌 스티렌 공중합체 등이다. 또한, 에틸렌-공액 디엔 공중합체도 포함된다.

우레탄계 중합체는 예를 들면 우레탄 고무(TPU)이다.

본 발명의 고무상 중합체는 그 구조가 선형 또는 분지형 구조 모두 사용할 수 있다.

또한, 말단이 변성제로 변성된 변성 고무상 중합체도 사용할 수 있다. 변성제로서는 주석 화합물 등의 금속 화합물, 수산기 함유 화합물, 카르복실기 함유 화합물, 아민 유도체, 아미드류, 이민류, 실란 화합물, 에폭시 화합물, 수산기 함유 화합물, 아민 유도체, 아미드류, 이민류, 실란 화합물 및 에폭시 화합물을 사용할 수도 있다. 이러한 변성제를 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 사용 가능한 변성제가 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명에 사용할 수 있는 무기 충전제는 마이카, 탈크, 실리카, 클레이, 활성 탄산칼슘, 규산칼슘 등의 비다공질 무기분체 또는 폴리테트라플루오르에틸렌 분말, 카본 블랙 등이 있지만 이에 한정되는 것은 아니다.

바람직하기로 카본 블랙을 사용할 수 있다. 사용 가능한 카본 블랙은 예를 들면, SRF, GPF, FEF, HAF, IISAF, ISAF, SAF 등이 있다.

무기 충전제는 고무 조성물에 함유되어 고무의 내마모성을 향상시키는 기능을 한다. 많은 종류의 고무성 중합체는 순고무 배합시의 물성이 상당히 취약한데, 여기에 무기 충전제를 첨가하면 보강성이나 열적 특성이 현저하게 개량된다. 따라서 무기 충전제의 선정 및 투입량은 고무제품의 물성을 결정함에 있어서 중요한 요소이다. 특히, 무기 충전제 중에서 카본블랙은 입자경, 비표면적, 구조특이성, 수소함유량, 산소함유량에 의한 물성차이를 고려하여 선택할 필요가 있다. 또한 충전제의 첨가에서는 분산성을 충분히 고려하는 것이 바람직하다.

본 발명의 무기 충전제의 함량은 고무상 중합체 100중량부에 대해서 50중량부 내지 70중량부의 범위 이내인 것이 바람직하다. 무기 충전제의 함량이 50중량부보다 작으면 고무 조성물이 쉽게 마모되고, 무기 충전제의 함량이 70중량부보다 많으면 고무 조성물의 탄성을 저하시키기 때문이다.

본 발명의 고무 조성물에 첨가되는 가황제, 가교제의 경우 일반적으로 사용되는 가황 및 가교제를 사용할 수 있다.

가교제와 가교 촉진제는 고무 조성물의 성질에 영향을 주는 중요한 요소 중의 하나이다. 가교제는 최종 고무제품의 물성, 내구성 등을 고려하여 선택하지만 기타 가공조건 및 가교조건, 분산성, 블루밍(Blooming) 정도, 오염성, 착색성, 비용 등을 고려하여 결정한다. 최근에는 에너지 절감 및 생산성 측면에서 고온, 고속가교가 요구되어지고 있다.

배합설계상 이상적인 가교곡선으로서 스코치 시간(Scorch Time)과 평탄가교가 긴 것이 좋고, 또한 고온 가교에서 가교가 해리되는 것을 최소화하기 위해서는 가교의 결합해리에너지가 큰 가교제를 선정해야 한다.

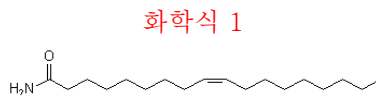
이를 고려하여, 본 발명에서 사용할 수 있는 가황제 및 가교제의 예를 들면, 황, 황화합물, 유기 과산화물, 옥심류, 니트로소 화합물, 폴리아민류, 금속 화합물 등이 있으며 이들 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있지만 이에 한정되는 것은 아니다.

가황제의 함량은 0.5 내지 3.5중량부의 범위 이내인 것이 바람직하고, 가교제의 함량은 0.5 내지 10중량부의 범위 이내인 것이 바람직하다.

본 발명의 고무 조성물은 특히 첨가물 중에 아미드를 함유하는 것을 특징으로 한다.

아미드는 암모니아 또는 아민의 수소원자가 산기(아실기)나 금속원자로 치환된 화합물이다. 그 치환기나 유도체에 따라서 여러 가지 성질을 갖는 화합물이 가능하다. 본 발명의 고무 조성물에 사용되는 아미드계 화합물은 옥타데켄아미드 화합물이 바람직하며, 특히, 시스-9,10-옥타데켄아미드가 바람직하다.

시스-9,10-옥타데켄아미드는 올레아미드(oleamide)라고도 하며, 1차 지방산 아미드의 일종이며, 다음 화학식으로 나타낼 수 있다.



시스-9,10-옥타데켄아미드는 종래 슬립성과 영김 방지를 목적으로 합성 수지에 사용되었던 재료이다. 본 발명에서는 고무 조성물의 내소음성을 향상시키기 위하여 옥타데켄아미드를 사용하고 있다.

옥타데켄아미드의 함량은 고무성 중합체 100중량부에 대해서 1중량부 내지 5중량부의 범위 이내인 것이 바람직하다. 이 함량은 추후 설명하는 실시예에 따라서 실험에 의해서 얻어진 값이다.

옥타데켄아미드는 아모슬립 씨피(Armoslip Cp)라는 상품명으로 상용화되고 있다.

그 외, 본 발명에 따른 고무 조성물의 첨가제는 실란 커플링제를 포함할 수 있다. 실란 커플링제는 무기 충전재와 고무를 결합하는 기능을 한다.

사용가능한 실란 커플링제의 예를 들면, 테트라에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 비스-[3-(트리메톡시실릴)-프로필]테트라소르피드, 비스-[3-(트리메톡시실릴)-프로필]디소르피드, 트리메톡시실릴프로필-메타크릴레이트-모노소르피드 등과 같은 알콕시실란이 있다.

그 외, 본 발명에 따른 고무 조성물의 첨가제는 비오염성의 노화 방지제, 산화 방지제, 오존 열화 방지제, 자외선 흡수제 등의 각종 안정제나 가소제, 가공 조제 등을 포함할 수 있고, 용도에 따라서 안료 등의 착색제를 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 내소음성을 갖는 고무 조성물을 제조하는 방법은 다음과 같다.

일반적으로 고무 조성물은 배합, 성형, 가교의 3공정에 의하여 만들어지며, 이 중 배합은 성형 및 가교의 전 공정에 영향을 미치는 설계 단계이다. 특히 고무 조성물은 플라스틱과는 달리 배합 설계에 의해서 최종 조성물의 특성이 크게 변화하기 때문에 사용하고자 하는 용도와 기능을 고려하여 배합을 결정한다.

배합설계를 한 다음 고무 조성물의 제조를 위한 준비작업을 한다. 준비작업은 원부재료의 검수, 고무의 절단, 고무 및 배합약품의 계량작업을 일컫는다. 검수 및 저장 단계에서는 수분 흡수의 방지나 직사광선 및 고열에의 노출을 방지하여야 하며 선입선출을 실시하여 고무의 노화를 최소화하여야 한다. 그리고 계량 및 소련작업을 용이하게 하기 위하여 고무를 적당한 크기로 절단하고 고무와 배합약품을 정확하게 계량하여 준비한다.

그 다음, 고무상 중합체를 혼합기를 이용해서 80℃ 내지 130℃의 범위 이내의 온도에서 소련한다.

소련작업은 내림작업이라고 일컬어지기도 하는데, 고무에 전단력과 열을 가해 해중합을 일으켜 고무가 연화되면서 균일한 가소화 상태가 되도록 하는 작업을 의미한다. 소련작업에 의한 가소화 효과는 고무의 종류에 따라 차이가 있으며 천연고무가 합성고무보다 소련효과가 크게 나타난다.

소련작업은 저온소련법과 고온소련법이 있으며 소련의 정도에 따라 고무제품의 작업성 및 물성에 영향을 받게 된다. 예를 들어, 소련작업이 부족한 경우 제품의 물성이 저하되고, 수축성이 커지며, 외관이 불량한 문제점이 발생한다. 반대로 소련이 과다하게 된 경우에는 제품의 물성이 크게 저하되고, 수축성은 매우 적지만 외관은 대체로 양호하게 된다. 본 발명에 따른 소련 작업은 대략 40초 내지 60초의 시간 동안 혼합기에서 80℃ 내지 130℃의 범위 이내의 온도로 충분히 행한다.

소련작업 시에 사용할 수 있는 혼합기로는 예를 들면 롤밀(Roll mill), 니이더(Kneader), 뱅버리 혼합기(Banbury Mixer) 등이 있다.

그 다음, 소련작업을 거친 고무상 중합체, 무기 충전재, 가황제, 가교제 및 첨가제를 혼합기에 넣고 120초 내지 160초의 범위 이내의 시간 동안 혼련시킨다.

혼련작업은 소련된 고무의 배합약품을 균일하게 혼합하여 분산시키는 작업으로 배합약품의 분산이 불량하게 되면 검은 반점이나 하얀 반점이 되며 이에 따라 고무 조성물의 특성에 직접적인 영향을 미치게 된다.

혼련작업 시 배합약품을 첨가하는 순서는 소량인 약품을 먼저 투입하거나 노화방지제/가황촉진제, 아연화, 연화제/스테아린산, 무기 충전재, 황 등의 순서로 첨가한다. 이와 같은 작업의 순서는 배합약품의 분산도를 높여주고 배합물의 스코치를 방지해 주는 역할을 한다.

혼련작업 시에도 롤밀, 니이더, 뱅버리 혼합기와 같은 혼합기를 사용한다.

그 다음, 혼련과정을 거친 혼합물을 소정 과정을 거쳐서 숙성시킨 후 가황을 한다. 가황이란 고무의 분자구조상에 존재하는 불포화 이중결합에 가황제(금속산화물, 유기과산화물, 유황)를 반응시켜 망상구조의 고무로 변화시키는 것으로 고무의 분자구조가 망상구조로 변화하면 탄성체의 특성이 강화되고 물성이 크게 증가하게 된다. 가황에 영향을 미치는 인자로는 가황온도, 시간, 압력이 있으며 가황기의 종류에는 프레스, 가황관, 연속가황기 등이 있다.

본 발명에서는 오실레이팅 디스크 레오미터(Oscillating Disk Rheometer, ODR)로 측정한 적정 가황 시간에 따라서 1차 가황을 약 160℃에서 수행한다.

가황시간을 설정할 때 고려하는 제품 물성에는 300% 모듈러스(Modulus), 인장강도, 신장률 등이 있으며 특히 최적의 가황시간을 설정하는 기준은 제품의 사용목적과 용도에 따라 변화하지만 일반적으로 최대 모듈러스에 약간 미달하는 시간, 최대 인장강도를 약간 지난 시간, 최저 신장률에 약간 미달하는 시간, 영구신장 늘임률이 최저인 시간, 최저 영구압축 줄임률에 약간 미달하는 시간을 기준으로 설정한다.

이하에서는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예를 들어서 본 발명을 더욱 자세히 설명한다.

{실시예}

실시예 1

배합

니트릴 부타디엔 고무(현대석유화학사제, B6240) 100중량부

카본 블랙(동양제철화학사제, N330) 60중량부

산화 아연 5중량부

스테아르산 1중량부

디옥틸 프탈레이트 10중량부

2,4,6-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린

(TMDQ, 플렉시스사제, Kumanox RD) 2중량부

N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민

(IPPD, 유니로알케미칼사제, Kumanox 3C) 1중량부

테트라메틸티우람디설파이드(tetramethylthiuram disulfide, TMTD,

플렉시스사제) 0.5중량부

디벤조티아졸 디설파이드(동양화학사제, MBTS) 1중량부

황 1.5중량부

시스-9,10-옥타데켄아미드(악소노벨아마이드사제, Armoslip Cp) 1중량부

소련, 혼련 및 가황

상기 배합의 첨가제 중에서 니트릴 부타디엔 고무만 뱅버리 믹서(일본 코베사제)에 넣고 50초 동안 100℃ 내지 110℃의 온도에서 소련하였다.

그 다음, 소련이 끝난 후 상기 배합 재료를 뱅버리 믹서에 투입한 후 140초 동안 혼련하였으며, 이때 Banbury Mixer의 충전율은 70%로 하였다.

그 다음, 혼련된 배합물들을 지름 8", 길이 20", 회전비 1:1.25의 고무용 롤밀(대정사제)을 사용하여 내림작업을 하였다. 이 때, 롤밀의 회전속도는 18 rpm, 온도는 60~70℃를 유지하고, 롤러의 간격은 2.5~3 mm로 조정하였다.

이렇게 하여 배합물을 종이 상으로 뽑아서 24시간 숙성시켰다.

1회 배합하는 데 걸리는 소요시간은 20분이었고, 오실레이팅 디스크 레오미터(Oscillating Disk Rheometer, ODR, 명지산업사제)에서 측정한 적정가황 시간에 따라 1차 가황을 160℃에서 수행한 후 물성실험을 위한 시험편을 140×120×2 mm 크기로 제조하였다.

실시예 2

배합을 다음과 같이 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 조성물의 시험편을 제조하였다.

배합

니트릴 부타디엔 고무(현대석유화학사제, B6240) 100중량부

카본 블랙(동양제철화학사제, N330) 60중량부

산화 아연 5중량부

스테아르산 1중량부

디옥틸 프탈레이트 10중량부

2,4,6-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린

(TMDQ, 플렉시스사제, Kumanox RD) 2중량부

N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민

(IPPD, 유니로알케미칼사제, Kumanox 3C) 1중량부

테트라메틸티우람디설파이드(tetramethylthiuram disulfide, TMTD,

플렉시스사제) 0.5중량부

디벤조티아졸 디설파이드(동양화학사제, MBTS) 1중량부

황 1.5중량부

시스-9,10-옥타데켄아미드(악소노벨아마이드사제, Armoslip Cp) 2중량부

실시예 3

배합을 다음과 같이 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 조성물의 시편을 제조하였다.

배합

니트릴 부타디엔 고무(현대석유화학사제, B6240) 100중량부

카본 블랙(동양제철화학사제, N330) 60중량부

산화 아연 5중량부

스테아르산 1중량부

디옥틸 프탈레이트 10중량부

2,4,6-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린

(TMDQ, 플렉시스사제, Kumanox RD) 2중량부

N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민

(IPPD, 유니로알케미칼사제, Kumanox 3C) 1중량부

테트라메틸티우람디설파이드(tetramethylthiuram disulfide, TMTD,

플렉시스사제) 0.5중량부

디벤조티아졸 디설파이드(동양화학사제, MBTS) 1중량부

황 1.5중량부

시스-9,10-옥타데켄아미드(악소노벨아마이드사제, Armoslip Cp) 3중량부

실시예 4

배합을 다음과 같이 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 조성물의 시편을 제조하였다.

배합

니트릴 부타디엔 고무(현대석유화학사제, B6240) 100중량부

카본 블랙(동양제철화학사제, N330) 60중량부

산화 아연 5중량부

스테아르산 1중량부

디옥틸 프탈레이트 10중량부

2,4,6-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린

(TMDQ, 플렉시스사제, Kumanox RD) 2중량부

N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민

(IPPD, 유니로알케미칼사제, Kumanox 3C) 1중량부

테트라메틸티우람디설파이드(tetramethylthiuram disulfide, TMTD,

플렉시스사제) 0.5중량부

디벤조티아졸 디설파이드(동양화학사제, MBTS) 1중량부

황 1.5중량부

시스-9,10-옥타데켄아미드(악소노벨아마이드사제, Armoslip Cp) 5중량부

비교예

배합을 다음과 같이 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 조성물의 시편을 제조하였다.

배합

니트릴 부타디엔 고무(현대석유화학사제, B6240) 100중량부

카본 블랙(동양제철화학사제, N330) 60중량부

산화 아연 5중량부

스테아르산 1중량부

디옥틸 프탈레이트 10중량부

2,4,6-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린

(TMDQ, 플렉시스사제, Kumanox RD) 2중량부

N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민

(IPPD, 유니로알케미칼사제, Kumanox 3C) 1중량부

테트라메틸티우람디설파이드(tetramethylthiuram disulfide, TMTD,

플렉시스사제) 0.5중량부

디벤조티아졸 디설파이드(동양화학사제, MBTS) 1중량부

황 1.5중량부

{테스트}

물성 측정

가황 특성

배합된 고무재료의 가황 특성을 조사하기 위하여 레오미터(Rheometer, MYUNGJI 2000)를 사용하여 ASTM D 2084의 시험방법에 따라 시험하였다. 이 때 가황온도는 180℃로 설정하여 최고 토오크(Maximum Torque, lb·in), 최저 토오크(Minimum Torque, lb·in), ts2 (min), Tc90(min) 값들을 측정하였다.

무늬(Mooney) 점도값은 무늬 점도계(Mooney Viscometer, MYUNGJI 2000)를 이용하여 초기 무늬(Initial Mooney), ML1+4 Minimum, Scorch (T5) 값들을 측정하였다.

물리적 성질

가황된 시험편의 인장강도, 신장률, 모듈러스 값은 인장시험기(일본 TENSOMETER)를 사용하여 ASTM D 412의 방법에 따라 시험하였으며, 경도 시험은 스프링식 경도계(일본 콤파시 케이키사제, Kobunshi Keiki Co., LTD)로 측정하였다.

인장시험은 KS 6518(가황 고무의 물리시험 방법)의 4항의 방법으로 측정하였다. 측정용 시험편의 제조는 프레스에서 압출·성형하여 만든 시트 상의 고무판을 절단하여 아령형 3호로 제작하였다.

시험조건은 25℃에서 500mm/min 인장속도로 하였으며, 표선거리는 20mm로 하여 인장강도, 신장률 및 모듈러스 등을 측정하였다.

내열성 시험

가황고무를 고무노화 시험기(천수 머쉬너리 & 일렉트로닉스사제, Chunsoo Machinery & Electronic Co., LTD)에 넣고 내열온도를 120℃로 설정하여 70시간 동안 방치한 후, 경도, 인장강도, 신장률을 측정하여 기본물성과 비교함으로써 내열성을 평가하였다.

열분석 시험

고무시험편의 열분석은 TGA 1000(레오메트릭 사이언티픽사제, Rheometric Scientific)으로 N₂ 분위기에서 600℃까지, O₂ 분위기에서 900℃까지 측정하였으며, 이 때 승온속도를 10℃/min으로 하였다.

내유성 시험

내유성 시험기(DOB-200, 천수 머쉬너리&일렉트로닉스사제)를 사용하여 가황고무를 ASTM Fuel A에 대하여 40℃에서 70시간 동안 방치한 후 경도, 인장강도, 신장률을 측정하여 기본물성과 비교함으로써 시험결과를 평가하였다.

마모 시험

마모시험에는 윌리엄식(KSM 6623), 아크론식(KSM 6624), 그리고 NBS식(KSM 6625)의 3가지 방법이 있다. 윌리엄식은 일정시간 후 시험편의 무게를 표준시험편과 비교하는 방식이며, 아크론식은 일정 회전수 후 마모손실 질량을 표준시험편과 비교하는 방식이고, NBS 식은 2.54mm 마모되는데 필요한 회전수를 표준시험편과 비교하는 것이다.

본 실험에서는 윌리엄식을 채택해 $2 \times 2 \times 0.5\text{cm}$ 의 시편을 만들어 무게를 정확히 칭량한 다음, 마모시험기에 장치해 무게 감량으로 시편의 마모율을 측정하였다.

마찰계수 측정

고무시편을 마찰계수 측정기(피닉스 트리볼로지사제, Phoenix Tribology, TE75P)에 장치해 유리판의 왕복에 따른 마찰계수를 측정하였다. 이 방법은 고무의 소음을 간접적으로 측정하는 방법이다.

평가

가황특성

각 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4 및 비교예에 따른 배합고무의 가황 특성을 조사하였으며, 측정한 결과를 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[표 1]

요소 \ 시편	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예
Tmin(lb · in)	4.4	4.0	3.6	3.8	4.5
Tmax(lb · in)	28.4	27.1	25.6	18.3	29
ts2(min:sec)	0:45	0:43	0:44	1:02	0:49
tc90(min:sec)	1:11	1:12	1:06	1:32	1:23

[표 2]

요소 \ 시편		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	비교예
초기 무늬		48.9	46.5	43.3	60.4	54.5
ML ₁₊₄ minimum	무늬	36.6	36.6	38.1	40.5	37.5
스코치 (T5)	시간	4:33	4:14	3:56	4:35	4:51

상기 표 1 및 표 2에서 볼 수 있듯이, 최저 토오크와 최고 토오크는 옥타데켄아미드의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

ts2는 스코치 시간으로서 옥타데켄아미드의 첨가량이 3중량부까지는 감소하다가 그 이상에서는 증가하는 경향을 보였다.

기본 물성

각 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4 및 비교예에 따른 고무 조성물 시편의 인장강도, 신장률, 모듈러스, 경도를 측정하였으며, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[표 3]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예
--	-------	-------	-------	-------	-----

인장강도		215	212	210	180	210
신장률		456	476	508	470	419
모듈러스	M ₁₀₀	24	22	20	25	26
	M ₂₀₀	71	67	59	64	80
	M ₃₀₀	132	129	116	112	143
경도		70	68	66	74	70

상기 표에서 인장강도(T_B) 또는 신장률(E_B) = $0.5S_1 + 0.3S_2 + 0.1(S_3 + S_4)$ 이고, $S_1 \geq S_2 \geq S_3 \geq S_4$ 의 관계가 있다.

인장강도는 옥타데켄아미드가 3중량부까지 첨가될 때는 변화가 거의 없었으나, 5중량부(실시예 4)가 첨가되었을 때 급격하게 감소하였으며, 이는 과량의 옥타데켄아미드가 들어가면 보강력이 떨어짐을 의미한다.

신장률은 옥타데켄아미드가 첨가됨에 따라 증가하다가 5중량부(실시예 4)에서는 감소하였고, 이로 인해 모듈러스(M100, M200, M300)는 감소한 것으로 나타났다.

일반적으로 신장률과 경도는 반비례하는데, 본 실험에서도 그와 같은 경향성을 나타내었다.

이와 같은 실험결과로 볼 때, 실험에 사용한 시편들은 옥타데켄아미드가 5 중량부가 들어간 경우를 제외하고는 기본물성의 저하를 가져오지는 않았으며, 오히려 옥타데켄아미드가 3중량부 들어간 경우(실시예 3)는 배합고무의 기본물성이 향상되었다.

내열 특성

옥타데켄아미드를 가한 니트릴 부타디엔 고무시편의 내열특성을 시험하기 위하여 120℃에서 70 시간동안 노화시킨 후, 각 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4 및 비교예에 따른 고무 조성물의 인장강도, 신장률 및 경도의 변화를 측정하여 그 결과를 도 1, 도 2 및 도 3에 각각 나타내었다.

도 1에서 세로축은 작용한 힘의 강도를 나타내고 가로축은 노화전과 노화후의 인장강도를 각각 나타내고 있어서 각 실시예 및 비교예에 따른 시편들의 노화전후의 인장강도 변화를 쉽게 알 수 있다. 노화전과 노화후의 인장강도는 대략 -10~1%의 변화율을 나타내었다.

도 2에서 세로축은 신장률을 나타내고 가로축은 노화 전과 노화 후의 신장률을 나타내고 있어서, 각 실시예 및 비교예에 따른 시편들의 노화 전후의 신장률의 변화를 쉽게 알 수 있다. 노화전과 노화후의 신장률은 대략 -32~-18%의 변화율을 나타내었다.

도 3에서 세로축은 경도를 나타내고 가로축은 노화전과 노화후의 경도를 나타낸다. 도 3에 따르면 각 실시예 및 비교예에 따른 시편들의 노화 전후의 경도 변화를 쉽게 알 수 있으며 경도 변화는 대략 0~9도 정도였다.

내유 특성

내유성 시험에 의해 측정된 기본물성, 즉 인장강도, 신장률 및 경도의 변화를 도 4, 도 5 및 도 6에 나타내었다. 본 테스트에서는 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3과 비교예를 테스트하였다.

도 4를 참조하면 인장강도의 경우 -8~0% 정도의 변화율로 나타났고, 도 5를 참조하면 신장률은 -27~-10%의 변화율을 나타내었다.

도 6을 참조하면 노화시험과는 달리 경도는 낮게 나타났는데, 이는 시험유에 의한 고무의 연화 때문으로 판단된다.

열분석 결과

실시에 1과 실시예 2에 따른 고무 조성물 시편의 TGA(Thmogravimetric Analyzer, 열분해분석) 결과를 도 7에 나타내었다.

도 7에서 볼 수 있듯이, 230℃ 근처에서 열분해가 시작되어 420℃까지 10%의 무게감소가 일어났으며, 420℃에서 급격한 열분해가 나타났고, 2개의 시료 모두 열분해 개시온도에는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 640℃ 부근에서는 충전제로 사용한 카본 블랙의 산화에 의한 무게 감소가 나타났다.

따라서 실험 범위 내에서 열에 의한 니트릴 부타디엔 기본고무의 열적 특성의 변화는 없는 것으로 보인다.

마모 시험

기본 배합된 니트릴 부타디엔 고무와 첨가제를 첨가한 고무재료의 내마모성을 시험하기 위해 마모시험기를 이용하여 마모성을 시험하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

옥타데켄아미드가 3중량부 첨가된 실시예 3에 따른 고무 조성물의 시편이 내마모성이 뛰어난 것으로 나타났다.

마찰계수 측정

본 실험에서는 마찰계수를 측정하였는데, 직접적으로 시편의 내소음성을 측정할 수 없었기 때문에 마찰계수를 측정함으로써 간접적인 방법으로 내소음성을 비교해 보았다.

시편 위에 유리판을 놓고 왕복시키면서 얻은 결과를 도 9에 나타내었다.

도 9를 참조하면, 실시예 4의 경우 상대적으로 마찰계수가 낮게 나타났다. 이것은 옥타데켄아미드가 블루밍 현상에 의해 고무의 표면으로 올라와서 고무표면의 마찰계수를 낮추기 때문인 것으로 판단된다.

발명의 효과

이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 따르면, 옥타데켄아미드를 첨가제로 적정량 함유하는 고무 조성물의 경우, 고무 조성물에 기대되는 기본 물성인 인장강도, 신장률 및 경도 등을 저해하지 않거나 오히려 기본 물성을 향상시키면서 내소음성이 향상되어 관련 산업에 이용 시 소음 공해를 억제할 수 있는 효과가 있다.

이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 도시하고 설명하였으나 본 발명은 상술한 실시예에 한정되지 아니하며, 또한 특허청구의 범위에서 청구하는 본 발명의 요지와 사상을 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 수정과 변형 실시가 가능하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에 의한 고무 조성물의 인장강도를 비교한 그래프,

도 2는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에 의한 고무 조성물의 신장률을 비교한 그래프,

도 3은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에 의한 고무 조성물의 경도를 비교한 그래프,

도 4는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에 의한 고무 조성물의 내유후 인장강도를 비교한 그래프,

도 5는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에 의한 고무 조성물의 내유후 신장률을 비교한 그래프,

도 6은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에 의한 고무 조성물의 내유후 경도를 비교한 그래프,

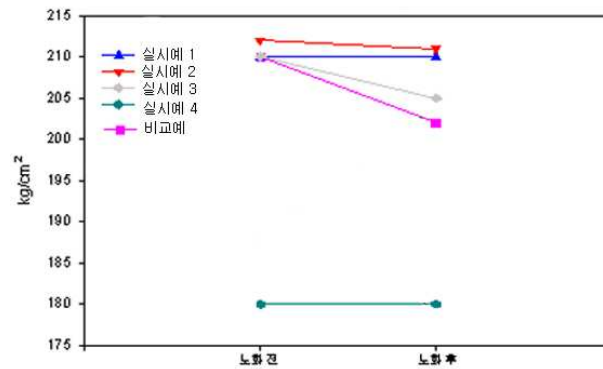
도 7은 본 발명에 따른 실시예들에 의한 고무 조성물의 TGA 결과를 도시한 그래프,

도 8은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에 의한 고무 조성물의 내마모성을 비교한 그래프, 그리고

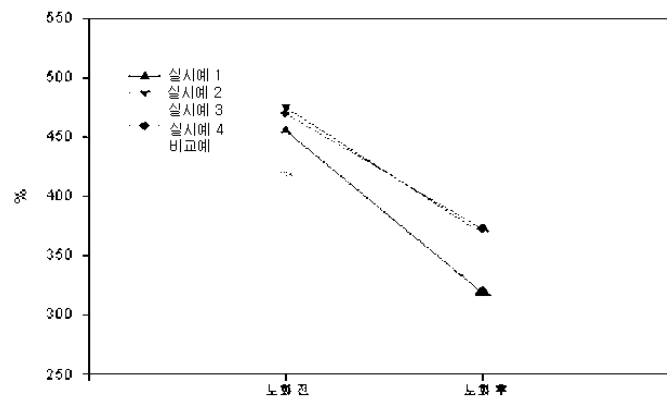
도 9는 본 발명에 따른 실시예들에 의한 고무 조성물의 마찰계수를 비교한 그래프이다.

도면

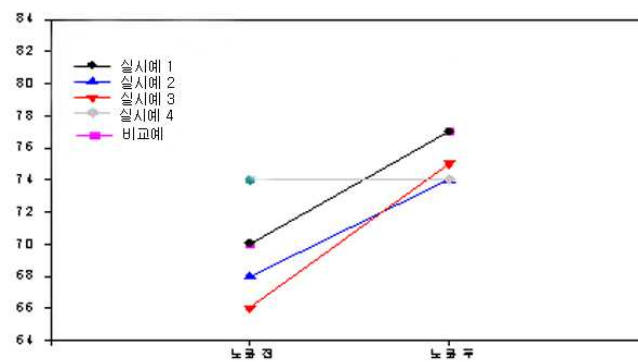
도면1



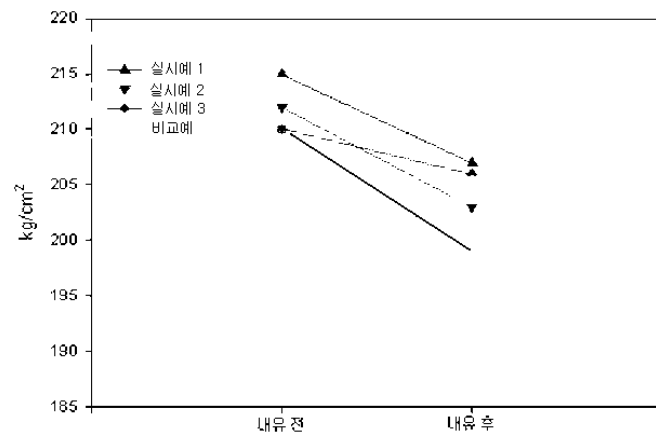
도면2



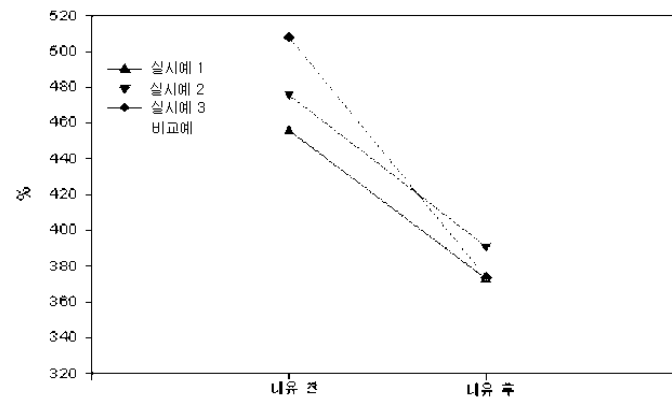
도면3



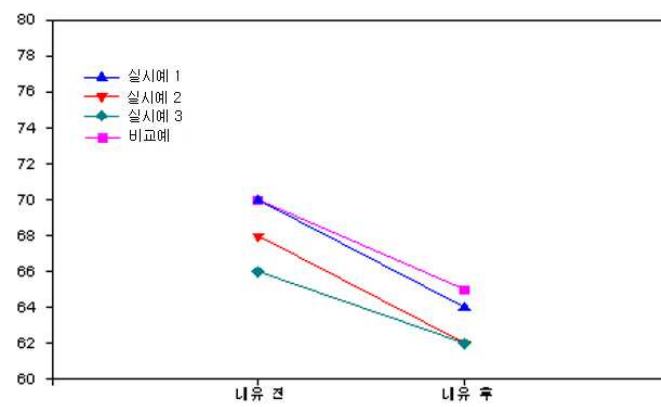
도면4



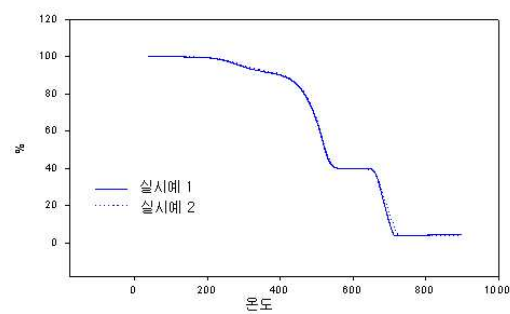
도면5



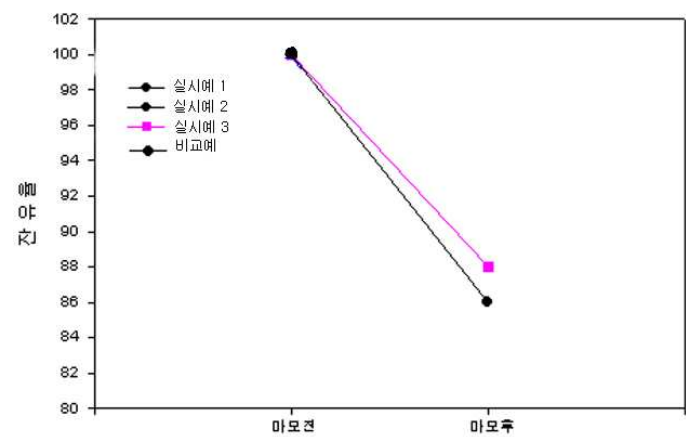
도면6



도면7



도면8



도면9

