



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0114752
(43) 공개일자 2010년10월26일

(51) Int. Cl.

C08L 83/07 (2006.01) C08L 7/00 (2006.01)

C08L 19/00 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0033295

(22) 출원일자 2009년04월16일

심사청구일자 2009년04월16일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 가좌동 900

(72) 발명자

김진국

서울특별시 강남구 청담동 42 삼성청담아파트
102-1504

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 11 항

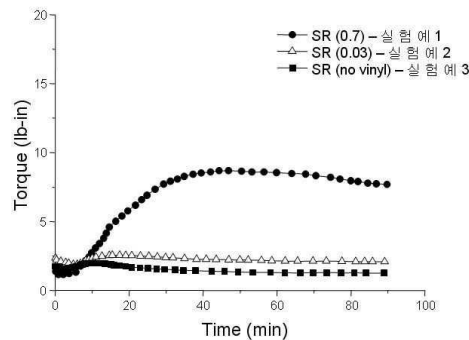
(54) 실리콘/천연고무 블렌드 및 이를 이용한 성형품

(57) 요약

본 발명은 실리콘/천연고무 블렌드 및 이를 이용한 성형품에 관한 것으로, 보다 상세하게는 비닐기가 포함된 실리콘 고무; 천연고무; 및 가교제를 포함하는 실리콘/천연고무 블렌드 및 이를 이용한 성형품을 제공한다. 본 발명에 따르면, 실리콘고무에 이중결합을 가지는 비닐기가 포함되어 가교특성이 향상되고, 황 가교가 가능하다. 또한, 천연고무가 블렌딩(blending)되어 우수한 기계적 물성 등을 갖는다.

대표도 - 도1

Sulfur Cure



특허청구의 범위

청구항 1

비닐기가 포함된 실리콘고무;

천연고무; 및

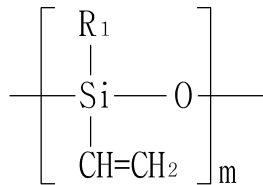
가교제를 포함하는 실리콘/천연고무 블렌드.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 실리콘고무는 하기 화학식 1로 표시되는 구조단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘/천연고무 블렌드.

[화학식 1]



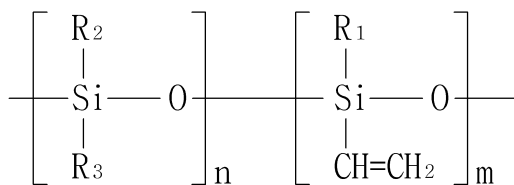
(위 식에서, R₁은 알킬기 또는 페닐기이고, m은 1 이상의 정수이다.)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 실리콘고무는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 실리콘/천연고무 블렌드.

[화학식 2]



(위 식에서, R₁은 알킬기 또는 페닐기이고, R₂ 및 R₃은 알킬기, 플루오르화 알킬기 또는 페닐기이며, n과 m은 1 이상의 정수이다.)

청구항 4

제1항에 있어서,

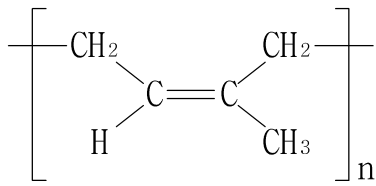
상기 비닐기는 실리콘고무 1g당 0.02 ~ 0.75mmol의 농도로 포함된 것을 특징으로 하는 실리콘/천연고무 블렌드.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 천연고무는 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 실리콘/천연고무 블렌드.

[화학식 3]



(위 식에서, n은 1 이상의 정수이다.)

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 가공제는 황 및 퍼옥사이드로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 실리콘/천연고무 블렌드.

청구항 7

제1항에 있어서,

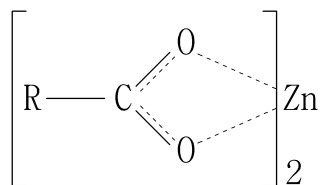
상기 실리콘/천연고무 블렌드는 아연계 계면활성제 및 실란 화합물로부터 선택된 하나 이상의 가공조제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘/천연고무 블렌드.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 아연계 계면활성제는 하기 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 실리콘/천연고무 블렌드.

[화학식 4]



(위 식에서, R은 C₆ ~ C₂₂의 알킬기이다.)

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 실란 화합물은 비스-(트리에톡시실릴프로필)설파이드인 것을 특징으로 하는 실리콘/천연고무 블렌드.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 항에 따른 실리콘/천연고무 블렌드를 포함하는 성형품.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 성형품은 방진소재인 것을 특징으로 하는 성형품.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실리콘/천연고무 블렌드 및 이를 이용한 성형품에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실리콘고무에 비닐기를 포함시키되, 천연고무를 블렌딩(blending)함으로써, 황 가교가 가능함은 물론 기계적 물성 등이 우수한 실리콘/천연고무 블렌드 및 이를 이용한 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 실리콘고무(Silicon Rubber)는 다양한 분야에 적용된다. 실리콘고무는 예를 들어 접착제나 각종 전자소자, 예컨대 트랜지스터, 집적 회로, 메모리 소자 등의 내열 재료, 절연 재료는 물론 방열 재료로도 이용된다.

[0003] 실리콘고무는 다른 성분과 복합(blending)되어 사용되고 있다. 예를 들어, 에틸렌 프로필렌 고무(EPDM)이나 불소 등과 복합되어 실리콘/EPDM, 실리콘/불소 등의 블렌드(복합체)로 상품화되고 있다. 또한 실리콘고무는 기계적 물성을 보강할 목적으로 실리카 등의 충전제와 혼합되어 사용되기도 한다. 실리콘고무는 분자 내에 Si-O 결합을 가짐으로 인하여, 다른 고무소재보다 내열성과 내노화성이 좋다.

[0004] 그러나 실리콘고무는 화학 구조 상 주쇄에 이중결합을 갖고 있지 않아 황 가교(sulfur cross-linking)에 어려움이 있고, 내구성이 떨어진다. 또한, 실리콘고무는 가격이 비싸고 물성이 떨어져 사용에 제한이 있다. 실리콘고무는 방진성(damping property)이 약하고 인장강도, 신율, 경도 등의 기계적 물성이 떨어져 예를 들어 방진고무소재 등으로는 사용이 제한되는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 실리콘고무에 비닐기를 포함시키되, 천연고무를 블렌딩(blending)함으로써, 황 가교(sulfur cross-linking)가 가능함은 물론 기계적 물성 등이 우수한 실리콘/천연고무 블렌드 및 이를 포함하는 성형품을 제공하는 데에 그 목적이 있다.

과제 해결수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

[0007] 비닐기가 포함된 실리콘 고무;

[0008] 천연고무; 및

[0009] 황가교제를 포함하는 실리콘/천연고무 블렌드를 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 실리콘/천연고무 블렌드를 포함하는 성형품을 제공한다.

효 과

[0011] 본 발명에 따르면, 실리콘고무에 이중결합을 가지는 비닐기가 포함되어 가교특성이 향상되고 황 가교가 가능한 효과를 갖는다. 또한, 천연고무가 블렌딩(blending)되어 기계적 물성 등이 우수한 효과를 갖는다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0013] 본 발명에 따른 실리콘/천연고무 블렌드(blend)는 실리콘고무(SR ; Silicon Rubber), 천연고무(NR ; Natural Rubber) 및 가교제(cross-linking agent)를 포함한다.

[0014] 상기한 바와 같이, 실리콘고무는 분자 내에 Si-O 결합을 가짐으로 인하여 내열성이 좋다. 그러나 실리콘고무는 화학 구조 상 주쇄(main chain)에 이중결합을 갖고 있지 않아 황 가교(sulfur cross-linking)에 어려움이 있고, 다른 고무와 비교하여 내구성이 떨어진다. 또한, 천연고무는 화학 구조 상 분자 내에 C와 H를 가지되, 주쇄에 이중결합(-C=C-)을 가짐으로 인하여 내구성, 내마모성, 충격흡수성 등의 물성이 우수한 특성이 있으나, 사용온도가 100℃ 이하로서 내열성이 약하다.

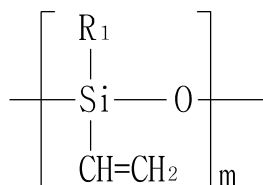
[0015] 본 발명에 따른 실리콘/천연고무 블렌드는, 실리콘고무가 가지는 내열성과, 천연고무가 가지는 내구성, 내마모성, 충격흡수성을 갖는다.

[0016] 이때, 두 고무를 강점을 갖도록 복합되기 위해서는 상용성 등이 고려되어야 한다. 특히, 두 고무의 혼합 시 상 분리 현상이 일어나지 않고, 가교특성을 갖게 할 수 있는 기술적 수단이 고려되어야 한다. 구체적으로, 실리콘고무는 주쇄에 이중결합이 존재하지 않아 황 가교가 어려운데, 이를 해결할 수 있는 기술적 수단이 강구되어야 한다. 또한, 두 고무가 복합된 블렌드는 방진고무소재 등으로 유용하게 사용되기 위해서는 인장강도, 신율, 경도 등의 우수한 기계적 물성을 가져야 한다.

[0017] 본 발명에 따른 실리콘/천연고무 블렌드는 위와 같은 기술적 수단이 강구된 것으로서 실리콘고무, 천연고무 및 가교제를 포함하되, 상기 실리콘고무는 분자 내에 적어도 하나 이상의 비닐기(vinyl group)를 포함한다. 실리콘고무는 비닐기의 존재에 의해 우수한 가교특성을 가지며, 특히 황 가교가 가능하게 된다. 구체적으로, 실리콘고무는 이중결합을 가지는 비닐기의 존재로 인하여 황을 통한 가교반응이 진행되며, 천연고무와 상분리 없이 복합된다. 또한, 천연고무와의 복합에 의해 내구성, 충격흡수성, 방진성 등은 물론 인장강도, 신율, 경도 등의 우수한 기계적 물성을 갖는다.

[0018] 본 발명에서 상기 실리콘고무는 분자 내에 적어도 하나 이상의 비닐기를 가지는 것이면 여기에 포함한다. 예를 들어, 상기 실리콘고무는 하기 화학식 1로 표시되는 구조단위를 1개 이상 포함하는 것이면 좋다.

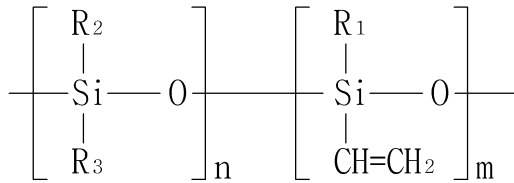
[0019] [화학식 1]



[0020] (위 식에서, R₁은 알킬기 또는 페닐기이고, m은 1 이상의 정수이다.)

[0022] 구체적인 예를 들어, 상기 실리콘 고무는 하기 화학식 2로 표시되는 실록산(siloxane)으로부터 선택될 수 있다.

[0023] [화학식 2]



[0024]

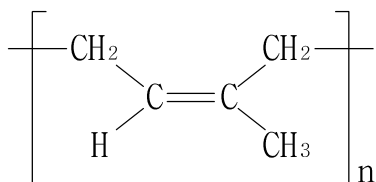
[0025] (위 식에서, R₁은 알킬기 또는 페닐기이고, R₂ 및 R₃은 알킬기, 플루오르화 알킬기 또는 페닐기이며, n과 m은 1 이상의 정수이다.)

[0026] 상기 화학식(1 및 2)에서 R₁, R₂ 및 R₃을 구성하는 알킬기는 특별히 한정하는 것은 아니지만, 탄소수 1 ~ 6개인 알킬기로부터 선택될 수 있으며, 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기 및 프로필기 등을 들 수 있다. 그리고 상기 화학식에서 R₂ 및 R₃을 구성하는 플루오르화 알킬기는, 예를 들어 트리플루오르프로필(-CH₂CH₂CF₃) 등을 들 수 있다. 또한, 상기 화학식에서 n과 m은 1 이상의 정수로서, 예를 들어 10 내지 3,000의 정수가 될 수 있다. 예컨대, 상기 실리콘고무는 상기 화학식 2에서 R₁, R₂ 및 R₃이 메틸기(-CH₃)인 디메틸비닐 실록산(Dimethylvinyl siloxane)으로부터 선택될 수 있다.

[0027] 또한, 상기 비닐기는 0.02 ~ 0.75mmol/g의 농도로 포함되는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 비닐기는 실리콘고무 1g당 0.02 ~ 0.75mmol 농도로 그래프트(graft) 중합되는 것이 바람직하다. 이때, 비닐기의 농도가 0.02mmol/g 미만이면, 가교특성이 저하되고 황 가교가 어려울 수 있다. 또한, 비닐기의 농도가 0.75mmol/g를 초과하면 경도가 커져 고무의 성질이 떨어질 수 있다. 비닐기의 농도가 너무 큰 경우, 특히 피옥사이드 가교시에 가교밀도의 증가로 경도값이 너무 높아져 브리틀(brittle) 현상이 일어나 고무의 성질이 떨어질 수 있다. 상기 비닐기는, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 0.7mmol/g의 농도로 포함되는 것이 좋다.

[0028] 상기 천연고무는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 폴리이소프렌 검(polyisoprene gum)을 사용하는 것이 좋다. 천연고무는, 보다 바람직하게는 하기 화학식 3으로 표시되는 것으로서, 시스-폴리이소프렌(cis-polyisoprene)을 사용하는 것이 좋다. 이때, 하기 화학식 3에서 n은 1 이상의 정수로서, 특별히 한정하는 것은 아니지만 예를 들어 10 내지 10,000의 정수가 될 수 있다.

[0029] [화학식 3]



[0030]

[0031] (위 식에서, n은 1 이상의 정수이다.)

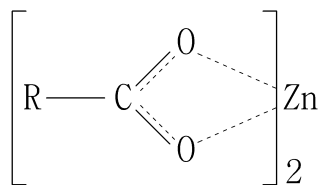
[0032] 본 발명에 따른 블렌드는 상기와 같은 실리콘고무와 천연고무가 가교제에 의해 복합되는데, 상기 가교제는 황 및 피옥사이드로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 이때, 전술한 바와 같이 실리콘고무는 이중결합이 존재하지 않아 황 가교가 어려운데, 본 발명에 따라서 비닐기의 존재로 인하여 황 가교가 가능하다. 바람직하게는, 상기 가교제는 황과 피옥사이드를 혼합사용(황/피옥사이드)하는 것이 좋다. 본 발명에 따르면, 황과 피옥사이드가 공존하는 황/피옥사이드 공가교시스템에서 블렌드는 보다 우수한 기계적 물성(인장강도, 신율 등)을 갖는다. 이때, 피옥사이드와 황을 1 : 0.2 ~ 5의 중량비로 혼합할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 또한, 상기 실리콘고무와 천연고무의 사용량은 사용 목적 및 용도 등에 따라 조절될 수 있다. 예를 들어, 내열성 등이 요구되는 제품으로 사용 시에는 실리콘고무의 함량을 많게 하고, 내열성보다는 방진성이나 기계적 물성 등이 요구되는 제품으로 사용 시에는 천연고무의 함량을 많게 하면 좋다. 특별히 한정하는 것은 아니지만, 방진고무소재로 사용 시에는 실리콘고무와 천연고무를 3 ~ 7 : 7 ~ 3, 보다 좋게는 4 ~ 6 : 6 : 4의 블렌드비로 사용할 수 있다. 아울러, 상기 가교제는 고무(실리콘고무와 천연고무의 합) 100중량부에 대하여 0.5 ~ 10중량부로 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 또한, 본 발명에 따른 블렌드는 가공성 및 물성 개선을 위한 가공조제가 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 가공조제는 아연계 계면활성제 및 실란 화합물로부터 선택된 하나 이상을 사용하는 것이 좋다. 상기 아연계 계면활성제와 실란 화합물은 가공성은 물론 경도를 증가시킨다. 따라서 경도가 요구되는 제품으로 사용 시, 상기 아연계 계면활성제와 실란 화합물을 첨가하면 좋다. 이러한 가공조제는, 특별히 한정하는 것은 아니지만, 고무(실리콘고무와 천연고무의 합) 100중량부에 대하여 2 ~ 10중량부로 사용될 수 있다.

[0035] 아울러, 상기 아연계 계면활성제는 하기 화학식 4로 표시되는 것을 사용하면 좋다.

[0036] [화학식 4]

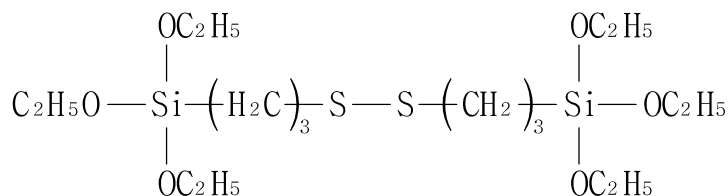


[0037]

[0038] (위 식에서, R은 C₆ ~ C₂₂의 알킬기이다.)

[0039] 또한, 상기 실란 화합물은 분자 내에 황(S) 원자를 가지는 설포실란을 사용하는 것이 좋다. 상기 실란 화합물은, 예를 들어 비스-(트리에톡시실릴프로필)설파이드를 사용하는 것이 좋으며, 구체적인 예를 들어 비스-(트리에톡시실릴프로필)모노설파이드, 비스-(트리에톡시실릴프로필)디설파이드, 비스-(트리에톡시실릴프로필)트리설파이드 및 비스-(트리에톡시실릴프로필)테트라설파이드 등으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 하기 화학식 5는 분자 내 2개의 황(S) 원자를 가지는 비스-(트리에톡시실릴프로필)디설파이드(TESPD)의 구조식을 보인 것이다.

[0040] [화학식 5]



[0041]

[0042] 아울러, 본 발명에 따른 블렌드는 기계적 물성의 보강을 위한 충전제(실리카 등), 가격 절감을 위한 증량제, 분산성을 위한 분산제, 금형과의 이형성을 위한 이형제, 가류제(가황촉진제), 가류복귀방지제, 그리고 내열성, 난연성, 색상안료, 산화방지 등을 위한 기타 첨가제가 필요에 따라 첨가될 수 있다. 이때, 상기 가류제(가황촉진제)는 예를 들어 테트라이소부틸티우람모노설파이드, N-t-부틸-2-벤조티아졸릴설펜아미드(TBBS), 테트라메틸티우람 디설파이드(TMTD) 및 징크 2-머캅토톨루-이미다졸 등으로부터 선택될 수 있다.

[0043] 이상에서 설명한 본 발명에 따른 실리콘/천연고무 블렌드는 자동차용 방진소재(예, 엔진마운트용 방진고무 등)나, 각종 전자제품(TV, LCD 등)의 댐핑(damping)용 재료 등으로 다양하게 적용될 수 있다. 또한, 본 발명에 따

른 실리콘/천연고무 블렌드는 예를 들어 각종 전자소자(트랜지스터, 집적 회로, 메모리 소자 등)의 내열 재료, 절연 재료는 물론 방열 재료 등으로 사용될 수 있다.

[0044] 한편, 본 발명에 따른 성형품은 상기한 바와 같은 본 발명의 실리콘/천연고무 블렌드를 포함한다. 본 발명에 따른 성형품은 상기 본 발명의 실리콘/천연고무 블렌드를 적어도 포함하는 컴파운드(compound)로부터 성형된 것으로, 예를 들어 진동을 방지/감폭하기 위한 방진소재(예, 자동차의 엔진마운트용 방진고무)나 각종 전자제품의 댐핑소재 등이 될 수 있다.

[0045] 이하, 본 발명의 실시예를 예시한다. 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕도록 하기 위해 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0046] < 실리콘고무의 비닐기 존재 여부에 따른 가교특성 >

[0047] 실리콘고무(SR)의 적정 가교 시스템을 확립하고자 3가지 가교제(황, 퍼옥사이드, 황/퍼옥사이드)를 사용하여 하기 [표 1]과 같이 배합하였다. 이때, 실리콘고무(SR)의 비닐기 존재 여부에 따른 적정 가교특성을 알아보고자 비닐기가 존재한 실리콘검(Silicon gum)과 비닐기가 존재하지 않는 실리콘검을 사용하였다. 배합은 두-롤밀(two-roll mill)을 사용하되, 먼저 실리콘고무(SR)를 넣고 5분간 롤밀을 수행한 후, 실리카를 넣고 10분간 혼합하였다. 그리고 하기 [표 1]에 보인 바와 같은 조제(ZnO, 스테아릭산, 황, TBBS, TMTD, 퍼옥사이드)를 더 첨가한 후, 15분간 혼합하여 총 30분간 블렌딩하여 가교시켰다. 이때, 가교는 핫 프레스(hot press)를 이용하여 170℃의 온도에서 75,000psi의 압력으로 수행하였다.

표 1

[0048] < 실리콘 블렌드의 성분 및 함량, 단위 : 중량부 >

성 분	실험예(함량 : 중량부)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SR(0.7)	100	-	-	100	-	-	100	-	-
SR(0.03)	-	100	-	-	100	-	-	100	-
SR(no vinyl)	-	-	100	-	-	100	-	-	100
실리카	40	40	40	40	40	40	40	40	40
ZnO	5	5	5	-	-	-	5	5	5
스테아릭산	2	2	2	-	-	-	2	2	2
황(Sulfur)	2	2	2	-	-	-	2	2	2
TBBS	1	1	1	-	-	-	1	1	1
TMTD	0.1	0.1	0.1	-	-	-	0.1	0.1	0.1
퍼옥사이드(Peroxide)	-	-	-	2	2	2	2	2	2
가교시스템	황 가교			퍼옥사이드 가교			황/퍼옥사이드 가교		
주1) TBBS : N-t-부틸-2-벤조티아졸릴설펜아미드									
주2) TMTD : 테트라메틸티우람 디설파이드									
주3) 퍼옥사이드 : 2,5-디-메틸-2,5-디-t-부틸 퍼옥시헥산(gum)									

[0049] 본 실험예(상기 표 1)를 포함한 이하의 실시예에서 "SR(0.7)"이란 비닐기의 농도가 0.7mmol/g인 실리콘고무(실리콘검)를 의미한다. 즉, 실리콘고무(실리콘검) 1g당 비닐기가 0.7밀리몰(mmol)로 포함된 것을 의미한다. 그리고 "SR(0.03)"이란 비닐기의 농도가 0.03mmol/g인 것을 의미하며, "SR(no vinyl)"이란 비닐기가 존재하지 않은 실리콘고무(실리콘검)를 의미한다.

[0050] 상기와 같이 제조된 각 실험예에 따른 실리콘 블렌드에 대하여 레오미터(Rheometer)를 이용하여 가교특성곡선을 얻었으며, 그 결과를 첨부된 도 1 내지 도 3에 나타내었다. 도 1은 가교제로서 황을 이용한 가교특성곡선(실험

예 1 내지 3)이고, 도 2는 가교제로서 퍼옥사이드를 이용한 가교특성곡선(실험예 4 내지 6)이며, 도 3은 가교제로서 황과 퍼옥사이드를 혼합사용(황/퍼옥사이드)한 가교특성곡선(실험예 7 내지 9)이다.

[0051] 도 1 내지 도 3에 나타난 바와 같이, 실리콘고무에 비닐기가 존재하는 경우 우수한 가교특성을 알 수 있었다. 특히, 도 1에 비교되는 바와 같이, 비닐기가 존재하지 않은 실리콘고무(실험예 3)의 경우에는 황 가교가 이루어지지 않았으나, 비닐기가 적정 농도로 포함된 실리콘고무(실험예 1)의 경우에는 황 가교가 일어남을 알 수 있었다. 또한, 본 실험예로부터 실리콘고무에 가장 적합한 가교시스템은 퍼옥사이드 가교임을 알 수 있었다.

[0052] 한편, 첨부된 도 4는 상기 실험예에서 가장 적합하게 평가된 퍼옥사이드 가교시스템에 따른 시편(실험예 4 내지 6)에 대해 경도(Shore A)를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 도 4에 나타난 바와 같이, 비닐기가 많이 함유되어 있는 실리콘고무(실험예 4)를 가교시켰을 경우, 경도가 91까지 올라가 고무의 성질을 나타내기에는 너무 딱딱해짐을 알 수 있었다.

[0053] < 실리콘/천연고무 블렌드 제조 >

[0054] [실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 5]

[0055] 하기 [표 2]에 보인 바와 같이, 실리콘고무(SR)와 천연고무(NR)를 적정 함량으로 배합하여 블렌딩하였다. 배합은 투-롤밀(two-roll mill)을 사용하되, 먼저 실리콘고무(SR)와 천연고무(NR)를 넣고 5분간 롤밀을 수행한 후, 실리카를 넣고 10분간 혼합하였다. 이때, 천연고무(NR)는 시스-폴리이소프렌을 사용하였다. 그리고 하기 [표 2]에 보인 바와 같은 조제(ZnO, 스테아릭산, 황, TBBS, TMTD, 퍼옥사이드)를 더 첨가한 후, 15분간 혼합하여 총 30분간 블렌딩하였다. 이때, 각 실시예에 따른 블렌드에는 실리콘고무(SR)로서 비닐기의 농도가 0.7mmol/g인 실리콘검을 사용하였다. 그리고 비닐기가 존재하지 않은 실리콘검을 사용하거나, 천연고무(NR)를 배합하지 않은 것을 비교예로 하였다.

표 2

[0056] < 실리콘/천연고무 블렌드의 성분 및 함량, 단위 : 중량부 >

비 고	비교예1	비교예2	실시예1	비교예3	실시예2	비교예4	실시예3	비교예5
SR(0.7)	100	-	50	-	50	-	50	-
SR(no vinyl)	-	100	-	50	-	50	-	50
천연고무(NR)	-	-	50	50	50	50	50	50
실리카	40	40	40	40	40	40	40	40
퍼옥사이드(Peroxide)	2	2	2	2	-	-	2	2
황(Sulfur)	-	-	-	-	2	2	2	2
ZnO	-	-	-	-	5	5	5	5
스테아릭산	-	-	-	-	2	2	2	2
TMTD	-	-	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1
TBBS	-	-	-	-	1	1	1	1
가교시스템	퍼옥사이드				황		황/퍼옥사이드	
주1) 퍼옥사이드 : 2,5-디-메틸-2,5-디-t-부틸 퍼옥시헥산(gum)								
주2) TMTD : 테트라메틸티우람 디설파이드								
주3) TBBS : N-t-부틸-2-벤조티아졸릴설펜아미드								

[0057] 또한, [표 2]에 보인 바와 같이 배합한 후, 얻어진 배합물을 핫 프레스(hot press)를 이용하여 170℃의 온도에서 75,000psi의 압력으로 가교시켜 일정 형상을 가지는 블렌드 시편을 제조하였다.

[0058] < 기계적 물성 평가 >

[0059] 상기와 같이 제조된 각 실시예 및 비교예에 따른 블렌드 시편에 대하여 만능시험기를 이용하여 인장강도(Mpa), 신률(%), 인장모듈러스(300%, Mpa) 및 경도(Shore A)를 측정하고, 그 결과를 하기 [표 3]에 나타내었다. 그리고 170℃에서 레오미터(Rheometer)를 통해 얻은 가교시간(분, min)을 하기 [표 3]에 함께 나타내었다.

표 3

[0060] < 기계적 물성 평가 결과 >

비 고	비교예1	비교예2	실시예1	비교예3	실시예2	비교예4	실시예3	비교예5
인장강도 (Mpa)	1.3	4.4	5.6	3.8	4.7	1.5	6.9	1.8
신률 (%)	25.7	1329.7	284.7	616.8	1199.5	495.6	1233.6	592.1
인장모듈러스 300% (Mpa)	0.4	1.2	2.1	2	1.1	0.8	1.6	1.1
경도 (Shore A)	91.1	61.9	76.4	62.2	50.1	51.3	56.5	52.8
가교시간 (min)	9.5	8	14	19.5	9.5	12	11	8.5

[0061] 상기 [표 3]에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라서 실리콘고무에 비닐기가 포함되고, 이와 함께 천연고무가 블렌딩된 경우 인장강도 등의 물성이 매우 우수하게 평가됨을 알 수 있었다.

[0062] 먼저, 퍼옥사이드 가교시스템(실시예 1, 비교예 1 내지 3)을 살펴보면, 실시예 1(비닐기 포함 실리콘고무 + 천연고무의 블렌딩)의 경우, 비교예 1(천연고무 블렌딩되지 않음) 및 비교예 3(실리콘고무에 비닐기가 포함되지 않음)에 비하여 우수한 인장강도를 가짐을 알 수 있었다. 또한, 실시예 1과 비교예 1에서 대비되는 바와 같이, 천연고무의 첨가로 경도가 낮아짐을 알 수 있다. 즉, 상기 실험예에서 확인되었던 바와 같이, 퍼옥사이드 가교 시스템에서는 가교반응이 잘 일어나 경도가 높아지고, 이에 따른 브리틀(brittle) 현상으로 고무로의 사용이 어려우나, 상기 [표 3]에 나타난 바와 같이 가교가 잘 일어나는 퍼옥사이드 가교시스템에서도 천연고무가 블렌딩된 경우(실시예 1)에 경도가 낮게 평가됨을 알 수 있다.

[0063] 아울러, 황 가교시스템을 살펴보면, 비닐기에 의한 황 가교가 일어나 실시예 2의 경우가 비교예 4보다 인장강도, 신율, 인장모듈러스 및 경도 등의 모든 물성 면에서 양호하게 평가되고 가교시간이 단축됨을 알 수 있었다. 또한, 상기 [표 3]에 나타난 바와 같이, 실리콘/천연고무 블렌드에 있어서 황/퍼옥사이드 가교시스템(실시예 3)이 퍼옥사이드 가교시스템(실시예 1) 및 황 가교시스템(실시예 2)에 비해 모든 물성에서 보다 양호한 특성을 가짐을 알 수 있었다.

[0064] 한편, 첨부된 도 5에서, (a)는 비교예 2에서 사용된 실리콘고무[SR(no vinyl)]의 SEM 사진이고, (b)는 상기 비교예 3에서 사용된 것으로서 비닐기가 존재하지 않는 실리콘고무와 천연고무가 배합된 블렌드[SR(no vinyl)/NR의 블렌드]의 SEM 사진이다. 그리고 도 5에서 (c)는 상기 실시예 1에서 사용된 것으로서 비닐기가 존재한 실리콘고무와 천연고무가 배합된 블렌드[SR(0.7)/NR의 블렌드]의 SEM 사진이다. 도 5에 나타난 바와 같이, 비닐기가 존재하지 않는 블렌드(도 5에서 (b), 비교예 3)의 상분리가 일어나고 있으나, 비닐기가 존재한 블렌드(도 5에서 (c), 실시예 1)의 경우 상분리가 거의 없음을 형태학적으로 알 수 있었다.

[0065] < 노화특성 평가 >

[0066] 노화전과 노화후의 물성 변화(노화특성)를 알아보고자, 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 블렌드 시편을 120℃의 오븐에서 48 시간동안 노화시킨 후 물성을 측정하였다. 그리고 측정된 값을 상기 [표 3]에 보인 노화전의 물성과 비교하여 그 결과를 하기 [표 4]에 증감율로 나타내었다.

표 4

[0067] < 노화특성 평가 결과(증감율, %) >

가교시스템	SR/NR의 비		인장강도	신율	인장모듈러스	경도
퍼옥사이드	실시예1	SR(0.7)/NR 50/50	-23.2%	-31.9%	0%	+4.8%
	비교예3	SR(no vinyl)/NR 50/50	-23.7%	-24.0%	0%	+9.5%
황	실시예2	SR(0.7)/NR 50/50	-36.2%	-40.0%	+36.4%	+15%
	비교예4	SR(no vinyl)/NR 50/50	-46.7v	-70.0%	-100%	+1.6%
황/퍼옥사이드	실시예3	SR(0.7)/NR 50/50	-29.0%	-33.0%	+18.8%	+5.7%
	비교예5	SR(no vinyl)/NR 50/50	-44.4%	-67.4%	-100%	+2.5%

[0068] 상기 [표 4]에 나타난 바와 같이, 인장강도 등의 노화특성에 있어서 비닐기가 포함된 실시예의 경우가 측정값이 감소하여 양호하게 평가됨을 알 수 있었으며, 전체적으로 황/퍼옥사이드 가교시스템에서 우수한 노화특성을 가짐을 알 수 있었다.

[0069] 이상의 실험결과로부터 실리콘/천연고무의 블렌드 제조 시에는 황과 퍼옥사이드의 혼합을 사용한 황/퍼옥사이드 공가교시스템이 기계적 물성 및 노화특성의 전체적인 물성 면에서 적합함을 알 수 있었다. 이러한 결과를 토대로 황/퍼옥사이드 공가교시스템으로 고정하고, 하기와 같이 가공조제에 대한 영향을 알아보았다.

[0070] < 가공조제의 첨가에 따른 물성평가 >

[0071] [실시예 4 및 5]

[0072] 상기 실시예 3과 동일하게 실시하되, 가공조제로서 아연계 계면활성제 및/또는 실란을 더 첨가한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다. 본 실시예에 따른 블렌드의 성분 및 함량은 하기 [표 5]와 같다. 그리고 본 실시예에 따른 시편의 기계적 물성을 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 평가하고, 그 결과를 하기 [표 6]에 나타내었다.

[0073] [비교예 6]

[0074] 상기 비교예 5와 동일하게 실시하되, 가공조제로서 아연계 계면활성제와 실란을 더 첨가한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다. 본 비교예에 따른 블렌드의 성분 및 함량은 하기 [표 5]와 같으며, 기계적 물성 평가 결과는 하기 [표 6]에 나타내었다.

표 5

[0075] < 실리콘/천연고무 블렌드의 성분 및 함량, 단위 : 중량부 >

비 고	실시예3	실시예4	실시예5	비교예5	비교예6
SR(0.7)	50	50	50	-	-
SR(no vinyl)	-	-	-	50	50

천연고무(NR)	50	50	50	50	50
실리카	40	40	40	40	40
TESPD	0	0	5	0	5
아연계 계면활성제 (Zinc-Surfactant)	0	3	3	0	3
퍼옥사이드(Peroxide)	2	2	2	2	2
황(Sulfur)	2	2	2	2	2
ZnO	5	5	5	5	5
스테아릭산	2	2	2	2	2
TMTD	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
TBBS	1	1	1	1	1
주1) TESPD : 비스-(트리에톡시실릴프로필)디설파이드 주2) 아연계 계면활성제(Zinc-Surfactant) : 상기 화학식 4에서 R = C ₁₂ 인 것 주3) 퍼옥사이드 : 2,5-디-메틸-2,5-디-t-부틸 퍼옥시헥산(gum) 주4) TMTD : 테트라메틸티우람 디설파이드 주5) TBBS : N-t-부틸-2-벤조티아졸릴설펜아미드					

표 6

[0076]

< 기계적 물성 평가 결과 >

비 고	실시예3	실시예4	실시예5	비교예5	비교예6
인장강도 (Mpa)	6.9	6.4	5.3	1.8	2.3
신률 (%)	1233.6	697.1	554.8	592.1	264.2
인장모듈러스 300% (Mpa)	1.6	1.91	2	1.1	1.4
경도 (Shore A)	56.5	64.7	66.6	52.8	65.5
가교시간 (min)	11	17.5	19	8.5	14

[0077]

상기 [표 6]에 나타난 바와 같이, 가공조제로서 아연계 계면활성제나 실란(TESPD)이 첨가된 경우, 신률은 감소하나 모듈러스와 경도가 증가함을 알 수 있었다. 따라서 제품의 용도에 따라 가공조제를 첨가하여 물성을 조절할 수 있음을 알 수 있었다. 예를 들어, 인장강도와 신률 등이 요구되는 제품(예를 들어, 방진고무소재 등)에는 가공조제를 미첨가 내지는 소량 첨가하고, 경도 등이 요구되는 제품에는 적정량 첨가하여 인장강도 및 신률 등과 함께 적정의 경도를 갖게 할 수 있음을 알 수 있었다.

도면의 간단한 설명

[0078]

도 1 내지 도 3은 본 발명의 실험예에 따른 실리콘 블렌드의 가교특성곡선이다.

[0079]

도 4는 본 발명의 실험예에 따른 실리콘 블렌드의 경도 측정 결과를 보인 그래프이다.

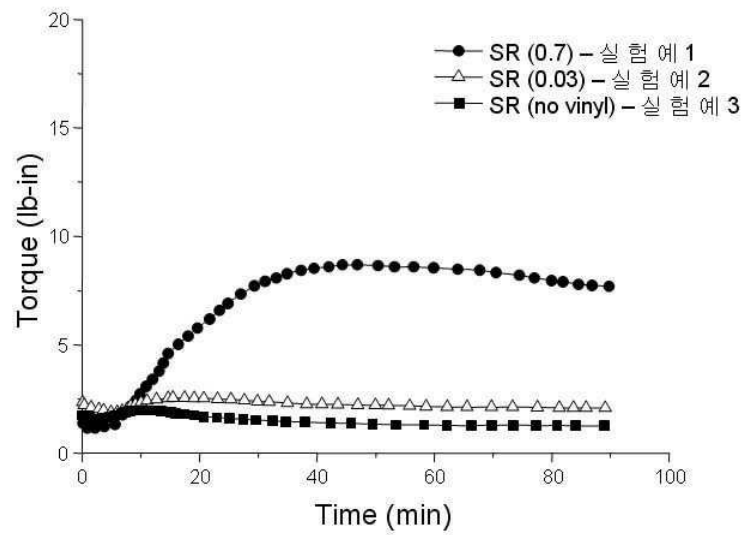
[0080]

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 실리콘/천연고무 블렌드의 SEM 사진이다.

도면

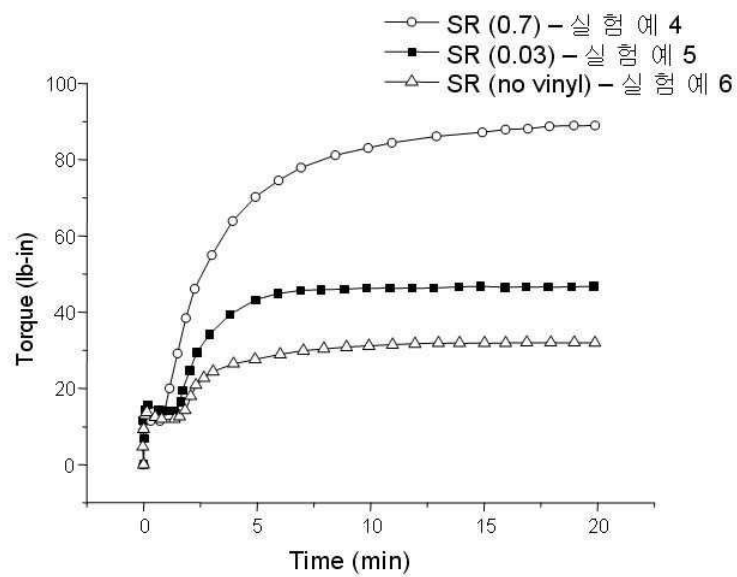
도면1

Sulfur Cure



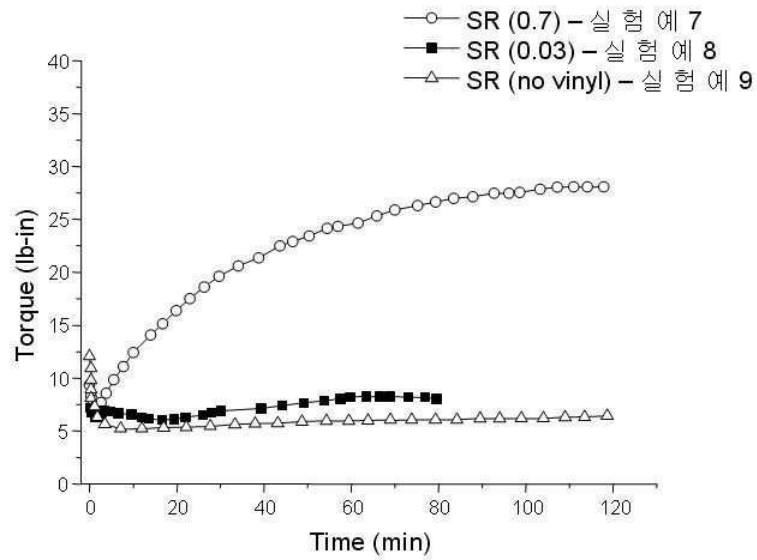
도면2

Peroxide Cure



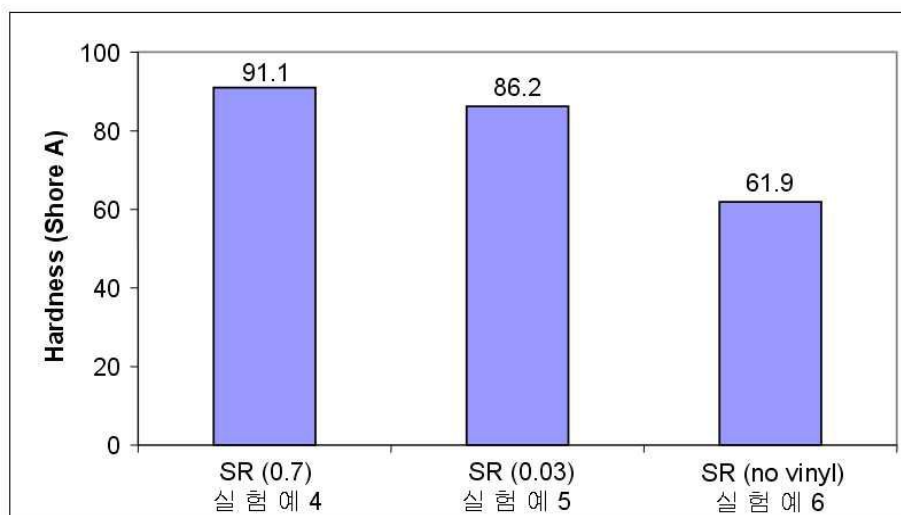
도면3

Sulfur/Peroxide Cure

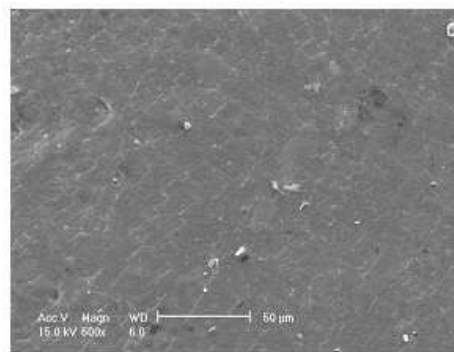


도면4

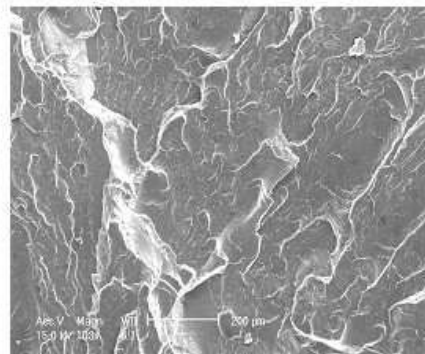
Hardness (Peroxide system)



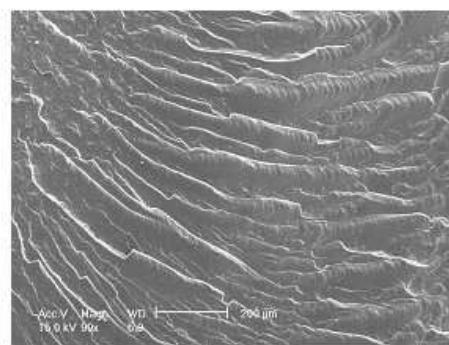
도면5



(a) *SR(no vinyl)*



(b) *SR(no vinyl)/NR*



(c) *SR(0.7)/NR*