



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월06일
(11) 등록번호 10-2451974
(24) 등록일자 2022년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 7/00 (2006.01) C08K 3/06 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 5/01 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01) C08K 5/17 (2006.01)
C08K 5/3437 (2006.01) C08K 5/40 (2006.01)
C08K 5/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08L 7/00 (2013.01)
C08K 3/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0145330

(22) 출원일자 2016년11월02일

심사청구일자 2020년10월07일

(65) 공개번호 10-2018-0048134

(43) 공개일자 2018년05월10일

(56) 선행기술조사문헌

JP2010143280 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 4 항

(73) 특허권자

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

(72) 발명자

정현섭

경기도 의왕시 포일로 39, 삼성래미안아파트 104동 1601호

김호동

충청북도 제천시 하소로 88, 주공아파트2단지 207동 1204호

(74) 대리인

한라특허법인(유한)

심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 **진동절연성 및 피로내구성이 동시에 개선된 부시 고무 조성물**

(57) 요약

본 발명은 서로 상충관계에 있는 진동절연성능과 피로내구성능이 동시에 개선된 부시 고무 조성물과 상기 조성물을 성형하여 제조된 자동차용 부시에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/22 (2013.01)
C08K 5/01 (2013.01)
C08K 5/09 (2013.01)
C08K 5/17 (2013.01)
C08K 5/3437 (2013.01)
C08K 5/40 (2013.01)
C08K 5/44 (2013.01)
C08K 2003/2296 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020030029351 A*
KR1020130027938 A*
KR1020020056063 A
CN101775164 A
JP2014088507 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

천연고무 100 중량부,
충전제로서 FEF, HAF 또는 이의 혼합물 20 ~ 30 중량부,
노화방지제로서 2,2,4-트리메틸-1,2-다이히드로퀴놀린(TMQ) 0.5 ~ 1.5 중량부
노화방지제로서 N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민(IPPD) 1 ~ 2 중량부,
황 가교제 0.8 ~ 1.0 중량부,
가교촉진제로서 N-시클로헥실 2-벤조티아졸술펜아미드(CBS) 1.25 ~ 1.44 중량부,
가교촉진제로서 테트라메틸티우람 디설파이드(TMTD) 0.6 ~ 0.7 중량부,
가교활성제로서 산화아연 3 ~ 5 중량부, 및
가교활성제로서 스테아르산 1.5 ~ 3 중량부를 포함하고,
상기 황 가교제를 기준으로 한 N-시클로헥실 2-벤조티아졸술펜아미드(CBS)와 테트라메틸티우람 디설파이드(TMTD)로 구성된 가교촉진제의 중량비로서 황/가교촉진제는 0.4 ~ 0.7 범위이고,
쇼어 A(Shore A) 경도가 45 ~ 47 Hs 범위인 것을 특징으로 하는 부시 고무 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 노화방지제로서 파라핀계 오존 노화방지제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 부시 고무 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항 또는 제 3 항 중의 고무 조성물을 성형하여 제조된 자동차용 부시 부품.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
서스펜션(SUSPENSION), 스테빌라이저(STABILIZER), 및 서브프레임(SUBFRAME)로 이루어진 군으로부터 선택된 자동차용 부시 부품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고무의 진동절연성과 피로내구성능이 동시에 개선된 부시 고무 조성물과 상기 조성물을 성형하여 제조된 자동차용 부시에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 차량에는 도로 또는 지면을 통해 전달되는 충격을 완화하기 위한 다양한 충격저감장치를 구비하고 있다. 예를 들면, 자동차의 하부구조를 이루고 있으면서 노면으로부터 발생하는 진동을 승차자에게 전달되지 않도록 하는 서스펜션(SUSPENSION), 차량의 선회 주행 중 차체에 발생하는 롤링(rolling) 현상을 감소시켜 주행 안정성을 도모하는 스테빌라이저(STABILIZER), 타이어를 통해 차체에 유입되는 충격을 완화하기 위한 서브프레임(SUBFRAME) 등이 있다. 이러한 충격저감장치는 충격을 완화하기 위하여 고무 부시(BUSH)를 설치하여 사용하고 있다.

[0003] 통상적으로 고무 부시는 천연고무, 부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무 등의 고무를 충진제와 기타첨가제를 넣어 가황시켜 사출하여 제조된다. 고무 부시는 탄성이 있어 진동절연성이 우수한 장점은 있으나, 실제 현장에서 사용시 환경적인 요인(열, 오존 등에 의한 산화) 및 기계적 요인(반복적인 피로)에 의해 고무의 노화가 발생하여 부시가 파손됨에 따라 차량의 성능저하가 발생되어 승차자에게 불쾌감을 유발시키게 된다. 또한, 이런 내구문제 발생시 부시만의 교체가 힘들어 고가의 각종 암(ARM)류를 통체로 교체해야 하는 등의 여러 문제를 발생시킨다. 따라서, 진동절연성능과 더불어 피로내구성능이 우수한 부시를 만드는 것이 중요한 관건이다.

[0004] 하지만, 고무 재료의 특성상 진동절연성능과 피로내구성능은 상충관계에 있다. 상기 진동절연(vibration isolation) 성능은 진동원이 되는 물체로부터 진동이 전달되지 않도록 절연하는 기능을 일컫는다. 차량의 진동절연 성능을 개선하기 위해서는 일반적으로 고무 부시의 경도를 하향시켜서 동적성능을 줄이는 것을 방안으로 제시되고 있으나, 상충적으로 부시의 내구 파손이 발생하여 차량의 데미지를 발생시켜 경도를 다시 상향시키는 일들이 반복되고 있다. 이처럼 부시 고무 재료에서 상충관계에 있는 진동절연성능과 피로내구성능을 동시에 만족시키는 소재를 제공하기에는 기술적 난제가 있다.

[0005] 이에 본 발명에서는 부시 고무 소재로 사용된 통상의 원료성분들로부터 특정의 원료 성분을 적절히 선택하고, 선택된 원료성분간의 배합비 조절을 통해 진동절연성능과 피로내구성능을 동시에 만족시키는 새로운 고무 부시 조성물을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 10-2002-0056063호 "역가황 방지 서스펜션 부시 고무 조성물"
 (특허문헌 0002) 한국 공개특허공보 10-2011-0011010호 "고댐핑성 부시 고무 조성물"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 서로 상충관계에 있는 고무의 진동절연성능과 피로내구성능을 동시에 만족시키는 부시용 고무 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 고무 조성물을 성형하여 제조된 자동차용 부시 부품을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기한 과제 해결을 위하여, 본 발명은
- [0010] 천연고무 100 중량부,
- [0011] 충전제로서 FEF, HAF 또는 이의 혼합물 20 ~ 30 중량부,
- [0012] 노화방지제로서 2,2,4-트리메틸-1,2-다이히드로퀴놀린(TMQ) 0.5 ~ 1.5 중량부
- [0013] 노화방지제로서 N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민(IPPД) 1 ~ 2 중량부,
- [0014] 황 가교제 0.8 ~ 1.5 중량부,
- [0015] 가교촉진제로서 N-시클로헥실 2-벤조티아졸술펜아미드(CBS) 0.5 ~ 2 중량부,
- [0016] 가교촉진제로서 테트라메틸티우람 디설파이드(TMTD) 0.2 ~ 1 중량부,
- [0017] 가교활성제로서 산화아연 3 ~ 5 중량부, 및
- [0018] 가교활성제로서 스테아르산 1.5 ~ 3 중량부를 포함하는 부시 고무 조성물을 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 상기한 고무 조성물을 성형하여 제조된 자동차용 부시 부품을 제공한다. 상기 자동차용 부시 부품은 서스펜션(SUSPENSION), 스테빌라이저(STABILIZER), 및 서브프레임(SUBFRAME)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명이 제공하는 고무 조성물은 상태물성(경도, 인장강도, 모듈러스 강도), 동적특성(탄성율, 동배율), 내열 성능, 피로내구성능을 모두 만족시킨다.
- [0021] 따라서, 본 발명이 제공하는 고무 조성물은 사람이 느낄 수 있는 진동 주파수 영역에서 우수한 진동절연성능을 나타냄과 동시에 피로내구성능을 동시에 만족시키므로, 각종 자동차용 부시 부품 소재로 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명은 고무재료의 진동절연성능과 피로내구성능의 상충관계를 개선하기 위한 고무 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 고무 조성물은 경도를 저감시켜 진동절연성능을 향상시키면서도 내구성능이 유지 또는 개선되는 효과가 있으므로, 자동차용 부시 부품에 요구되는 진동절연성능과 피로내구성능을 동시에 확보하는 것이 가능하다.
- [0023] 본 발명에 따른 부시 고무 조성물을 구성하는 각 원료 성분 및 조성비에 대해 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.
- [0024] (1) 고무 성분
- [0025] 종래의 부시 고무는 베이스 폴리머로서 천연고무와 부타디엔 고무를 혼합 사용하였다. 상기 부타디엔 고무는 분자간 회전에너지가 매우 작아 운동성이 크고 반발탄성이 유리하여 고무의 동적성능을 향상시킴으로써 진동절연성능을 향상시키는 효과는 기대할 수 있다. 하지만, 고무 조성물 내에서 천연고무와 부타디엔 고무는 물리적 배합에 의해 상(Phase) 분리가 쉽게 있을 수 있고, 이로 인하여 기계적 물성 및 피로내구 성능을 저하시키는 원인이 되고 있다.
- [0026] 이에 본 발명에서는 베이스 폴리머로서 천연고무를 단독으로 포함한다.
- [0027] (2) 충전제
- [0028] 충전제는 조성물의 인장강도, 압축강도 등의 강성보완을 목적으로 첨가된다. 또한, 충전제의 종류, 크기, 함량 등의 조절을 통해 조성물의 동적특성을 조절하는 것이 가능하다. 일반적으로 고무 조성물에 입자크기

가 작은 충전제를 다량 투입하면 조성물의 강성은 증대되지만 외부 하중 및 변위에 의한 반복 거동시 내부 열손실(히스테리시스)이 심화되어 동적 특성이 악화되는 경향을 나타낸다. 따라서 고무의 내구성능과 동적성능을 동시에 만족시키기 위해서는 적절한 충전제의 선택 및 함량을 설계하는 것이 중요하다.

[0029] 본 발명에서는 충전제로 카본블랙(Carbon Black)을 사용한다. 카본블랙은 입자크기에 따라 슈퍼 어브레이션 퍼나스(Super Abrasion Furnace, SAF), 인터메디에이트 슈퍼-어브레이션 퍼나스(Intermediate Super-Abrasion Furnace, ISAF), 하이 어브레이션 퍼나스(high abrasion furnace, HAF, 패스트 익스트루딩 퍼나스(fast extruding furnace, FEF, 제너럴 퍼포즈 퍼나스(General Purpose Furnace, GPF), 세미 레인포싱 퍼나스(semi reinforcing furnace, SRF), 파인 써멀(Fine Thermal, FT), 미디움 써멀(Medium Thermal, MT)로 분류된다.

[0030] 본 발명에서는 카본블랙 충전제로서 FEF, HAF 또는 이의 혼합물을 사용한다. 상기 FEF는 구체적으로 N550계열($d=42\text{nm}$)를 사용할 수 있으며, 밀도가 $20.0 \sim 24.0 \text{ lb/ft}^3$ 이고, 프로세스 오일 함유량이 $115 \sim 127 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 인 것을 사용하는 것이 좋다. 상기 HAF는 구체적으로 N330계열($d=32\text{nm}$)를 사용할 수 있다.

[0031] 본 발명의 고무 조성물은 카본블랙 충전제의 선택 사용에 의해 쇼어A(Shore A) 경도를 $45 \sim 55 \text{ Hs}$ 범위로 조절할 수 있다.

[0032] 상기 카본블랙 충전제는 고무 100 중량부를 기준으로 $20 \sim 30$ 중량부 범위로 포함된다. 상기 카본블랙 충전제의 함량이 20 중량부 미만일 경우 상태물성이 급격히 저하될 수 있으며, 30 중량부를 초과일 경우는 동적성능이 감소하고 부품 성형시에 성형성 확보가 어려울 수 있다.

[0033] (3) 노화방지제

[0034] 노화방지제는 산화방지를 위해 사용한다. 종래의 부시 고무에는 노화방지제로서 2-머캅토벤즈이미다졸(MB)이 포함되어 있다. 그러나, 2-머캅토벤즈이미다졸(MB)은 가교촉진제와 반응하여 가교시스템 구조에 바람직하지 않은 영향을 미치는 것으로 알려져 있고, 이로 인하여 성형시간을 지연시킬 수 있다.

[0035] 본 발명에서는 노화방지제로서 2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린(TMQ)와 N-아이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민(IPPD)의 혼합물을 사용한다. 본 발명이 노화방지제로 사용되는 TMQ와 IPPD는 가교촉진제 성분과 부가 반응을 일으키지 않으므로, 가교시스템 구조에 영향을 미치지 않는다.

[0036] 상기 노화방지제로 사용된 2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린(TMQ)는 고무 100 중량부를 기준으로 최고 1.5 중량부 범위 이내로 포함할 수 있으며, 구체적으로는 $0.5 \sim 1.5$ 중량부 범위로 포함될 수 있다. 상기 2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린(TMQ)의 함량이 1.5 중량부를 초과하면 표면 블루밍에 의한 물성저하의 우려가 있을 수 있다.

[0037] 상기 노화방지제로 사용된 N-아이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민(IPPD)은 오존 노화방지제로서 고열에서도 안정성이 우수하며 효과가 장시간 유지되는 장점이 있다. 상기 N-아이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민(IPPD)은 고무 100 중량부를 기준으로 최고 2 중량부 범위 이내로 포함할 수 있으며, 구체적으로는 $1 \sim 2$ 중량부 범위로 포함될 수 있다. 상기 N-아이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민(IPPD)의 함량이 2 중량부를 초과하면 표면 블루밍에 의한 물성저하의 우려가 있을 수 있다.

[0038] 또한, 필요 하다면 파라핀계 오존 노화방지제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 파라핀계 오존 노화방지제로는 상용 제품으로서 Antilux 500(Rhein Chemie)를 포함할 수도 있다. 상기 파라핀계 오존 노화방지제는 고무 100 중량부를 기준으로 최고 2 중량부 범위 이내로 포함할 수 있으며, 구체적으로는 $1 \sim 2$ 중량부 범위로 포함될 수 있다.

[0039] (4) 황 가교제

[0040] 본 발명에서는 천연고무를 경화시키고 고무의 기계적 성질을 나타내기 위해 피로성능이 유리한 황가교 시스템을 적용한다. 즉, 본 발명에서는 천연고무의 경화를 위한 가교공정에 황 가교제, 가교촉진제 및 가교 활성화제를 사용한다.

[0041] 고무 조성물의 가교 시스템에 있어, 황(S) 함량이 많을수록 가교결합의 구조가 유연해 지며, 외부 반복피로하중에 대한 저항성을 지니게 된다. 그러나 황 가교시스템에 의해 형성된 S(황)-C(탄소) 결합은 결합에너지가

낮아서 외부의 열적부하에 취약하다. 황 가교시스템에서 내열 특성 저하의 문제를 개선하고자 하는 연구가 다양하게 진행되고 있지만, 상온에서의 외부 반복피로하중에 대한 상층 문제로 여전히 개선이 필요하다.

[0042] 상기 황 가교제는 고무 100 중량부를 기준으로 0.8 ~ 1.5 중량부 범위로 사용될 수 있다. 상기 황 가교제의 함량이 0.8 중량부 미만이면 고무의 내구성이 저하될 수 있고, 1.5 중량부를 초과하면 사용 한계온도에 대한 내열성을 만족시키지 못하는 문제점이 발생할 수 있다.

[0043] (5) 가교촉진제

[0044] 본 발명에서는 가교촉진제로서 N-시클로헥실 2-벤조티아졸술펜아미드(CBS)와 테트라메틸티우람 디설파이드(TMTD)의 혼합물을 사용한다.

[0045] 상기 가교촉진제로서 N-시클로헥실 2-벤조티아졸술펜아미드(CBS)는 고무 100 중량부를 기준으로 0.5 ~ 2 중량부, 바람직하기로는 1 ~ 2 중량부 범위로 포함될 수 있다. 상기 N-시클로헥실 2-벤조티아졸술펜아미드(CBS)의 함량이 0.5 중량부 미만이면 가교 시간 단축으로 안정적 물성 확보가 어려울 수 있고, 2 중량부를 초과하면 가교 시간 지연으로 인한 고무 물성 저하 및 생산성 문제를 초래할 수 있다.

[0046] 그리고, 상기 가교촉진제로서 테트라메틸티우람 디설파이드(TMTD)는 고무 100 중량부를 기준으로 0.2 ~ 1 중량부, 바람직하기로는 0.2 ~ 0.8 중량부 범위로 포함될 수 있다. 상기 테트라메틸티우람 디설파이드(TMTD)의 함량이 0.2 중량부 미만이면 가교 시간 지연으로 인한 고무 물성 저하 및 생산성 문제가 생길 수 있고, 2 중량부를 초과하면 가교 시간 단축으로 안정적 물성 확보가 곤란할 수 있다.

[0047] 또한, 상기 황 가교제와 가교촉진제의 중량비에 의해 황 가교시스템의 구조가 결정된다. 상기 황 가교시스템의 구조는 황/가교촉진제의 중량비가 증가함에 따라 유효가황 (Efficient Vulcanization), 반유효가황 (Semi Efficient Vulcanization) 및 일반가황 (Conventional Vulcanization) 가교시스템으로 분류하고 있다. 구체적으로, 황/가교촉진제의 중량비가 0.5 미만이면 유효가황, 중량비가 0.5 ~ 1.0 범위이면 반유효가황, 그리고 중량비가 1.0 이상이면 일반가황으로 분류될 수 있다. 일반적으로 유효가황 가교시스템에서는 고무 조성물의 내열성능은 증가되지만 피로내구성능은 취약해지고, 일반가황 가교시스템에서는 고무 조성물의 피로내구성능은 증대되지만 내열성능이 취약하다. 또한, 반유효가황 가교시스템에서는 고무 조성물의 물성이 유효가황과 일반가황의 중간적인 성질을 나타낸다.

[0048] 종래의 부시 고무는 황/가교촉진제의 중량비를 0.33으로 조절하여, 유효가황 가교시스템을 유지하는 것이 일반적이었다. 즉, 고무 조성물 중의 황(S) 함량을 적게 유지하면서 가교사슬 길이를 짧게 유지하여 고무의 내열 성능이 좋게 유지되도록 하는 노력이 있어 왔다. 그러나, 부시 고무의 경우 유효가황 가교시스템을 적용하게 되면 피로내구성능의 저하가 문제점으로 지적되고 있다.

[0049] 이에, 본 발명에서는 황/가교촉진제의 중량비를 0.4 ~ 0.7 범위로 조절하여, 유효가황 가교시스템에 근접하고 있는 반유효가황 가교시스템을 채택하였다. 즉, 본 발명에서는 황/가교촉진제의 중량비를 종래보다 다소 높게 유지하여 유효가황 가교시스템에 의한 우수한 내열성능을 유지하면서도 피로내구성능을 개선한 것이다.

[0050] 상기 황/가교촉진제의 중량비를 조절함에 있어, 황의 절대함량은 0.8 ~ 1.5 중량부로 제한하고, 가교촉진제(CBS+TMTD)의 총함량을 1.8 내지 2.2 중량부로 제한한다. 황/가교촉진제의 중량비를 0.4 ~ 0.7 범위로 유지하더라도 황 함량이 1.5 중량부를 초과하면 내열 성능 저하될 수 있고, 가교촉진제의 총 함량이 1.8 중량부 미만이면 피로내구성능이 악화될 수 있다.

[0051] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명이 목적하는 진동절연성 및 피로내구성이 동시에 개선된 부시 고무 제조를 위해서는 황 함량, 가교촉진제 함량 및 황/가교촉진제의 중량비 조절이 매우 중요하다.

[0052] (6) 가교활성제

[0053] 본 발명의 고무 조성물은 가교촉진제를 활성화하기 위하여 가교활성제를 포함한다. 상기 가교활성제로는 산화아연(ZnO)와 스테아르산의 혼합물을 사용한다.

[0054] 상기 가교활성제로서 산화아연(ZnO)은 천연고무 100 중량부를 기준으로 3 ~ 5 중량부 포함한다. 상기 산화아연(ZnO)의 함량이 3 중량부 미만일 경우는 가교 활성도가 낮아져서 배합물의 기계적 물성 및 피로내구 저하가

예상되며, 5 중량부를 초과할 경우는 안정적인 배합 시간 및 온도 조건 확보가 곤란하여 배합간 산포 발생율이 증가할 수 있다.

[0055] 상기 가교활성제로서 스테아르산은 천연고무 100 중량부를 기준으로 1.5 ~ 3 중량부 포함된다. 상기 스테아르산의 함량이 1.5 중량부 미만일 경우는 가교 활성도가 낮아져서 배합물의 기계적 물성 및 피로내구 저하가 예상되며, 3 중량부를 초과할 경우는 안정적인 배합 시간 및 온도 조건 확보가 곤란할 수 있다.

[0056] (7) 기타 첨가제

[0057] 본 발명의 고무 조성물은 상기에서 설명한 성분들 이외에 추가로 첨가제의 사용을 권장하지 않는다. 특히 가소제 (Plasticizer)의 첨가를 제한한다.

[0058] 본 발명의 고무 조성물은 쇼어A 경도가 45 Hs 내지 55 Hs 범위를 가지고 있으며, 추가로 가소제를 첨가하지 않아도 충분히 혼련성(Compound-ability)이 우수하다. 오히려 본 발명의 고무 조성물에 가소제를 첨가하면 배합물의 물성 저하를 초래할 수도 있으므로, 가소제의 첨가를 배제시킨다.

[0059] 즉, 종래 상용화된 부시 고무가 약 15종의 원료를 배합하여 제조되고 있음으로써, 다중(variety)의 원료 배합으로 고무의 상충성능을 제어하는데 오히려 불리한 영향을 미치고 있다. 또한 다종의 원료 배합으로 가교시간 증가에 따른 제조 생산력 저하 및 공정 추가로 인한 비용 상승을 초래하고 있다. 하지만, 본 발명은 10여종의 원료 배합에 의해 부시 고무를 제조하므로, 종래 부시 고무에 대비하여 제조공정을 단순화하여 비용을 절감하는 효과도 있다.

[0060] 이상에서 설명한 바와 같은 본 발명은 하기의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0061] [실시예]

[0062] 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 3. 부시 고무의 제조

[0063] 하기 표 1에 나타난 원료 성분을 소정의 조성비로 배합하여 부시 고무 조성물을 제조하고, 압축기를 이용하여 물성 평가용 시편을 제조하였다.

[0064] [원료 성분]

[0065] (1) 고무

[0066] ① 천연고무(NR): 말레이시아産 천연고무, SMR CV60

[0067] ② 부타디엔고무(BR): 랑세스 (LANXESS)社, Buna CB24

[0068] (2) 충전제

[0069] ① HAF : N330계열, d=28-36nm

[0070] ② FEF : N550계열, d=39-55nm

[0071] ③ SRF : N774계열, d=70-96nm

[0072] (3) 노화방지제

[0073] ① TMQ : 2,2,4-트리메틸-1,2-다이히드로퀴놀린

[0074] ② IPPD : N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민

[0075] ③ Antilux : 파라핀계 오존 노화방지제, Antilux 500, Rhein Chemie사)

- [0076] (4) 가교촉진제
- [0077] ① CBS : N-시클로헥실 2-벤조티아졸술펜아미드
- [0078] ② TMTD : 테트라메틸티우람 디설파이드
- [0079] (5) 가교활성제
- [0080] ① ZnO : 산화아연
- [0081] ② St : 스테아르산

표 1

조성(중량부)		실시예			비교예		
		1	2	3	1	2	3
고무	NR	100	100	100	70	100	100
	BR	-	-	-	30	-	-
카본블랙	HAF	-	-	-	10	10	20
	FEF	20	20	20	-	10	-
	SRF	-	-	-	15	-	-
노화방지제	TMQ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	IPPD	1.5	1.5	1.5	2	1	1
	Antilux	2	2	2	1	2	2
황	S	1.0	0.8	0.92	1	0.5	0.5
가교촉진제	CBS	1.25	1.25	1.44	2	0.5	0.5
	TMTD	0.6	0.6	0.7	1	1	1
가교활성제	ZnO	3	3	3	5	3	3
	St	1.5	1.5	1.5	1.5	3	3
황/가교촉진제(중량비)		0.54	0.43	0.43	0.33	0.33	0.33

[0083]

[0084] [시험예]

[0085] 시험예 1. 고무 시편 및 제품의 특성 평가

[0086] 상기 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 3에서 제조된 고무 시편의 특성을 평가하기 위해 다음과 같은 항목들에 대해 시험을 행하여 그 결과를 비교 평가하였다.

[0087] [평가방법]

[0088] (1) 상태물성 평가

[0089] 쇼어A 경도는 KS M 6784의 평가 방법으로 측정하였다. 인장강도 및 모듈러스는 KS M 6782에 따라 아령형 3호에 준하여 측정하였다.

[0090] (2) 동적 탄성을 평가

[0091] 동적 탄성율은 저장 탄성율(G', storage modulus)을 통해 확인하였으며, -120℃ 내지 70℃ 온도에서 변형율(Strain) 0.5%, 주파수 1Hz 조건에서 측정하였다.

[0092] (3) 동배율 평가

[0093] 동배율은 재료동특성 시험기를 활용하여 정신장 20%에서 동적으로 2% 변형을 주면서 주파수 가진 하에서 수행하였다.

표 2

[0094]

평가항목		실시예			비교예		
		1	2	3	1	2	2
상태물성	경도(Hs)	46	45	47	44	48	46
	인장강도 (kgf/cm ²)	305	289	332	262	260	290
	M50 (MPa)	0.8	0.8	0.9	0.6	0.9	0.6
	M100 (MPa)	1.3	1.3	1.5	1	1.4	1
탄성율 (G' @1Hz) (MPa)	-40℃	3.91	4.58	3.69	5.19	5.35	4.4
	-20℃	2.61	2.91	2.38	3.34	3.5	3.32
	0℃	2.32	2.44	2.12	2.79	2.94	3.03
	24℃	2.08	2.10	1.92	2.34	2.55	2.67
	60℃	1.8	1.61	1.72	1.6	2.03	2.36
동배율	50% @ 24℃	2.60	2.63	2.13	3.90	2.83	4.45

[0095]

[0096]

상기 표 2의 시험결과에 의하면, 실시예 1 ~ 3의 시편은 경도가 45 ~ 55 Hs로 낮게 유지되고 있으면서도 인장강도, 모듈러스 강도와 같은 상태물성이 비교예 1 ~ 3에 대비하여 우수함을 알 수 있다. 또한, 온도의존성 동적특성에 있어서도 실시예 1 ~ 3의 시편은 동적 탄성율(저장 모듈러스, G') 및 동배율이 비교예 1 ~ 2의 시편에 대비하여 수치가 낮은 것으로 확인되었고, 이로써 진동절연성능이 보다 우수함을 알 수 있다. 특히, 실시예 3의 시편은 전 온도대역에서 동적 탄성율이 우수하고, 관심 온도구간(0℃ ~ 60℃)에서의 동적 탄성율도 최적이었음을 알 수 있다.

[0097]

시험예 2. 내열성능 평가

[0098]

(1) 노화 후 상태물성 변화율 측정

[0099]

상기 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 ~ 3에서 제조한 시편에 대하여, EV(Efficient Vulcanization) 가황시스템을 사용하여 70℃ 온도에서 1000 시간동안 노화시킨 후의 상태물성 변화율을 측정하였다. 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0100]

항목		기대값	실시예		비교예		
			1	2	1	2	3
황/가교촉진제 (중량비)		-	0.54	0.43	0.33	0.33	0.33
가황 시스템		-	EV	EV	EV	EV	EV
상태 물성	경도(Hs)	-	46	45	44	48	46
	인장강도 (kgf/cm ²)	-	305	289	262	260	290
노화 물성	Hs(Hs)	-2 ~ 10	6	4	4	4	6
	Tsb(%)	-20 이하	-10	2	2	-25	-15
	Eb(%)	-30 이하	-16	-10	-15	-24	-19

[0101]

[0102]

일반적으로 고무 조성물 내의 황 함량이 높고, 황/가교촉진제의 중량비가 크면 내열 성능이 열악해지는 경향을 나타낸다. 하지만, 본 발명이 제안하는 실시예 1 ~ 2의 고무 시편은 비교예 1 ~ 3의 시편에 대비하여 황 함량이 높고, 황/가교촉진제의 중량비도 높은데도 불구하고 내열성능이 양호하게 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

[0103] (2) 노화 후 동적성능 변화율 측정

[0104] 상기 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 ~ 3에서 제조한 시편에 대하여, EV(Efficient Vulcanization) 가황시스템을 사용하여 70℃ 온도에서 1000 시간동안 노화시킨 후의 상태물성 변화율을 측정하였다. 그 결과는 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

구 분		측정조건	경도 (Hs)	G' (MPa)	G' (%)
실 시 예	1	초기	46	2.32	-
		1000 Hr	52	2.54	9
	2	초기	45	2.44	-
		1000 Hr	49	2.43	0
비 교 예	1	초기	44	2.79	-
		1000 Hr	48	3.29	18
	2	초기	48	2.94	-
		1000 Hr	52	3.57	21
	3	초기	46	3.0	-
		1000 Hr	52	2.52	-16
상용제품_1		초기	44	1.92	-
		1000 Hr	47	1.98	3
상용제품_2		초기	47	2.40	-
		1000 Hr	52	2.95	23
상용제품_1: 대흥알엔티社, 엔진마운트용 양산고무 배합물					
상용제품_2: 평화산업社, 엔진마운트용 양산고무 배합물					

[0106]

[0107] 상기 표 4의 상기 동적성능 변화율은 상태물성 변화율과 대체로 일치하는 경향을 보이고 있다. 실시예 1 ~ 2의 시편은 1000 시간 노화 후 초기 대비 모듈러스가 9% 이내로 거의 변화가 없었으며, 상용제품_2에 대비하여서도 동적성능 변화가 거의 없었다. 이에 반하여, 비교예 1 ~ 3의 시편은 초기 대비 모듈러스가 16 ~ 21%로 큰 변화가 있음을 알 수 있다.

[0108] 시험예 3. 피로내구성능 평가

[0109] 상기 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 3에서 제조된 시편은 피로시험기(SAGINOMIYA)를 이용하여 시편의 피로성능(파단사이클)을 평가하였다. 그 결과는 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

구 분		측정하중	Ks 측정구간	Ks (N/mm)	K* (N/mm)	K*/Ks	파단사이클(회)
실 시 예	1	150N ±150N @1Hz, RT	100 ~ 150N @1000 Cycle	4.02	5.21	1.30	7,088
	2			3.98	5.07	1.27	5,145
	3			4.45	5.72	1.29	9,969
비 교 예	1	150N ±150N @1Hz, RT	100 ~ 150N @1000 Cycle	2.41	3.73	1.55	2,331
	2			4.5	5.86	1.30	5,614
	3			2.91	3.98	1.37	2,539
상용제품_1		150N ±150N @1Hz, RT	100 ~ 150N @1000 Cycle	3.79	4.77	1.26	3,135
상용제품_2				4.54	6.11	1.35	7,289
상용제품_1: 대흥알엔티社, 엔진마운트용 양산고무 배합물							
상용제품_2: 평화산업社, 엔진마운트용 양산고무 배합물							

[0111]

[0112] 상기 표 5에 의하면, 실시예 1 ~ 3의 시편은 비교예 1 ~ 3에 대비하여 파단 싸이클 횟수가 월등히 높았으며, 상용제품에 대비하여서도 피로내구성능이 대등함을 알 수 있다.

[0113]

[0114] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명이 제안하는 고무 조성물은 서로 상충관계에 있는 진동절연성능과 피로내구성능을 동시에 개선시키는 각별한 효과가 있음을 알 수 있다. 따라서 본 발명의 고무 조성물은 자동차용 부시 부품 소재로 유용하다.