

친환경 타이어용 SSBR 개발연구

고영훈 · 고재영

1. 서 론

고 유가와 지구 온난화의 영향으로 인하여 전 세계 산업부문에서 친환경소재 개발에 주력하고 있으며, 특히 자동차 산업 분야에서는 이러한 관심이 다른 산업분야에 비하여 비중 높게 많은 투자와 함께 연구개발을 진행 중에 있으며, 특히 자동차 타이어 산업에서는 환경을 중시하는 유럽을 시작으로 다방면의 환경규제 정책이 시행되고 있다. 특히 타이어에 사용되는 오일의 규제, 타이어의 연비 및 안전성을 소비자가 알 수 있게 표기하는 labeling 제도, 자동차의 이산화탄소 규제 등의 규제가 법규화 되었으며, 이러한 환경 규제 정책은 전세계로 확산되고 있는 상황이다.

현재의 타이어 시장은 친환경 정책으로 인하여 카본블랙을 보강제로 사용하는 카본블랙 타이어가 타이어 시장을 잠식하고 있으며, 연료효율성 증대를 목적으로 향후 타이어시장은 실리카 타이어 시장이 주도할 것으로 예측되고 있다.

실리카 타이어는 환경을 중시하는 유럽에서 개발되어 점차 전 세계로 급속히 확산되고 있으며, 유럽 OE (original equipment) 타이어의 약 80% 이상이 실리카타이어를 장착하고 있으며, 이 지역으로 자동차 또는 타이어를 수출하기 위해서는 반드시 실리카 타이어가 필요한 상황이다.

특히 실리카 타이어에는 실리카와 상용성이 우수하면서, 회전저항이 낮은 용액중합 스티렌-부타디엔(Solution SBR) 중합체 (이하 SSBR)가 적용되고 있으며, 실리카타이어 시장 증가와 함께 SSBR

시장도 그 규모가 성장하고 있는 추세이다. 실리카 타이어의 트래드부에는 일반적으로 가공유를 함유하는 SSBR을 주로 사용하는데 이는 가공성과 타이어의 물성을 만족하기 때문이다.

그러나 타이어 또는 SSBR에 사용되는 기존 아로마틱 가공유에는 발암물질로 의심되고 있는 polycyclic aromatic 성분을 함유하고 있어 2005년 유럽연합에서는 2010년 1월 1일부터 아로마틱 오일(이하 DAE(Distillate Aromatic Extract)오일)이 첨가된 타이어의 시판을 금지하였다.

이는 DAE 오일에 함유된 다환방향족오일 (Poly Cyclic Aromatic oil (이하 PCA oil))¹⁻²성분이 타이어 마모 시 분진과 함께 대기 중으로 방출되어 대



고영훈

1980~ BS 성균관대학교
1984
1984~ MS University of Paul Sabatier,
1986 France
1986~ Ph.D University of Paul Sabatier,
1989 France
1989~ Univ. of Southern California,
1991 Loker Hydrocarbon Institute
연구원
1991~ 금호석유화학 중앙연구소
현재 합성고무부부 담당상무



고재영

1987~ 인하대학교 화학공학과
1990 (학사)
1993~ 인하대학교 화학공학과
1995 (석사)
1995~ 금호석유화학 중앙연구소
현재 합성고무 책임연구원

기환경을 오염시킬 수 있기 때문이다. 본 연구의 목적은 기존 아로마틱 오일의 특성을 확인하고 최적의 친환경 오일을 선정하여 최적의 친환경타이어 소재를 개발하는데 그 목적이 있으며, 연구를 통하여 친환경오일 사용시 발생하는 기계적 물성 및 동적 특성의 변화를 관찰하여 미세구조 및 분자구조 그리고 기능성기를 도입하여 그 물성을 증진시키는데 그 목적을 두었다.

2. 고무 가공유의 종류 및 특성

가공유는 고무 및 타이어의 가공성과 제조원가 절감을 목적으로 일반적으로 사용하고 있으며, 이러한 가공유는 석유원유를 정제하여 만든 제품으로서 파라핀, 나프텐, 아로마틱의 함량 즉, 탄화수소의 조성에 따라 파라핀계, 나프텐계, 아로마틱계로 분류된다.

프로세스 오일이 고무의 물성이 미치는 영향은 파라핀계 오일은 가공작업이 용이하지 못한다에 비해 제품고무의 항오염성, 저온특성, 열발생, 탄성 등의 특성 우수하며, 나프텐계 오일은 파라핀과 아로마틱계의 중간특성을 가지며 가공성, 항오염성, 저온특성, 내마모성이 적합한 균형 있는 특성을 제품에 부여해 줌으로서 항장력, 탄성, 신장도를 개선시켜 내균열성, 내마모성 등의 좋은 특성을 가지고 있다.

아로마틱계 오일은 다량의 방향족환을 함유하

표 1. 오일 종류별 특성

	파라핀 오일	나프텐 오일	아로마틱 오일
NR	양 호	양 호	특히 양호
SBR	양 호	특히 양호	특히 양호
CR	불 량	특히 양호	특히 양호
BR	양 호	양 호	불 량
NBR	불 량	불 량	양 호
EPT	특히 양호	양 호	불 량
저온 특성	양 호	양 호	불 량
가 공 성	불 량	양 호	특히 양호
항 오염성	특히 양호	양 호	불 량
가류 속도	늦 음	보 통	빠 림
탄 성	양 호	양 호	양 호
발 열 성	낮 음	보 통	높 음
경 도	양 호	양 호	양 호

고 고 점도 오일으로써 고무분자와의 상용성이 우수하며 타이어의 가공성 및 물성이 타 계열의 오일에 비해 우수한 프로세스 오일이다.

3. Low PCA 오일 및 DAE 오일 특성

Low PCA 오일은 제품별로 제조방법이 다소 상이하나, 궁극적으로 기존 DAE 오일 대비 추가 정제공정 이용하여 아로마틱 성분을 정제하기 때문에 DAE 오일 대비 가격적인 측면과 물성적인 측면에서는 다소 불리한 상황이나, 친환경 측면에서는 매우 유리하다.

Process Oil for Tire

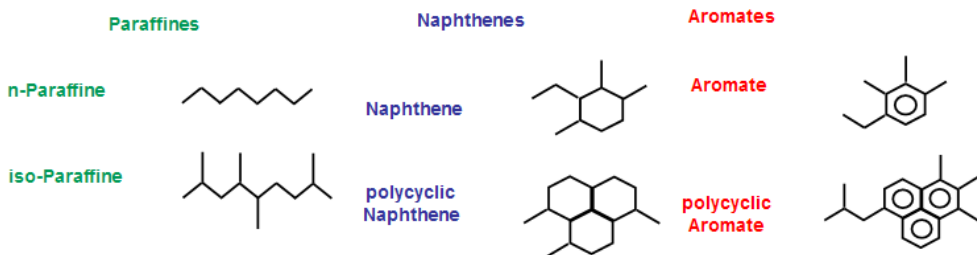


그림 1. 오일 종류별 분류

Manufacturing Routes of MES and TDAE

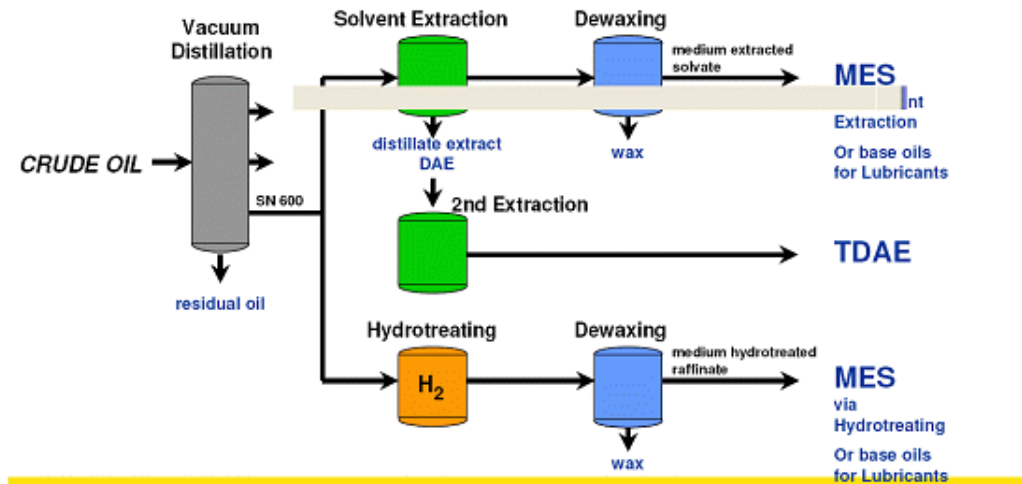


그림 2. Low PCA Oil 제조방법

표 2. 오일 종류별 물성

Property		Test Method	Unit	DAE	MES	TDAE	RAE
Density @15 °C		ASTM D 1298	kg/m ³	1002	909	950	980
Kinematic Viscosity	@40 °C	ISO 3014	mm ² /s	1500	175	ca. 400 - 500	3300
	@100 °C			30	14	ca. 20	60
Carbon Type Distribution	Ca	ASTM D 2140	%	37	12	25	34
	Cn			19	30	(30)	28
	Cp			44	58	(45)	38
VGC		ASTM D 2140		0.957	0.840	0.880	0.916
Total PCA Content		IP 346 DMSO	% m/m	ca. 20	2.0	< 2.9	not applicable

· DAE : Distilled Aromatic Extracted Oil, · TDAE : Treated Aromatic Extracted Oil
 · MES: Mild extracted solvated Oil, · RAE: Residue Aromatic Extracted Oil

상기 표 2에서 확인 할 수 있듯이 기존 DAE 오일의 아로마틱 함량과 PCA 함량은 타 오일에 비하여 전반적으로 높은 수치를 보이고 있는 것을 확인할 수 있다.

또한 bay proton 분석방법을 통하여 오일중 PCA 함량 분석을 통하여도 이 수치를 확인할 수가 있다.

4. Low PCA 오일 & DAE 오일 물성 영향 평가

오일 별 고무의 배합물성의 영향을 확인하기 위하여 실험실에서 평가용 polymer solution(이하 PS)을 10L autoclave에서 중합하여 PS에 오일을 혼합하여 충분히 교반 후 솔벤트를 제거하여 실리카 배합실험에 사용하였다.

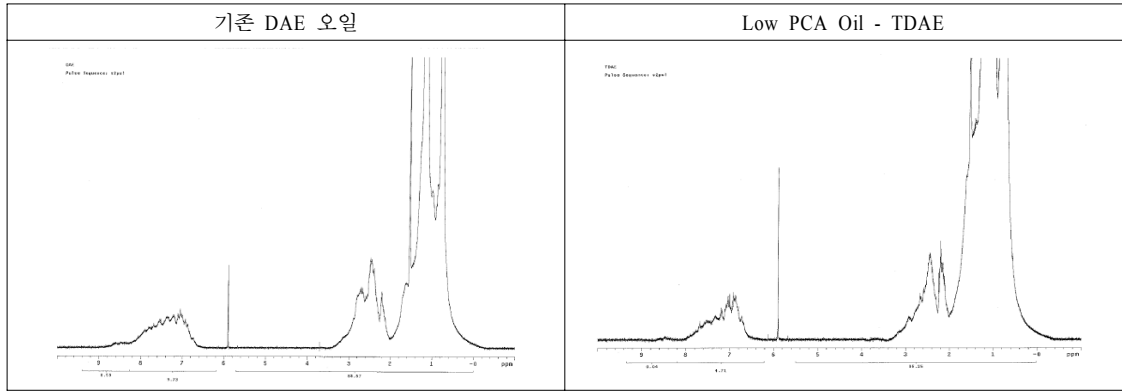


그림 3. Bay proton NMR을 이용한 오일 중 polycyclic 함량 분석결과 (PCA 3% 이하 오일)

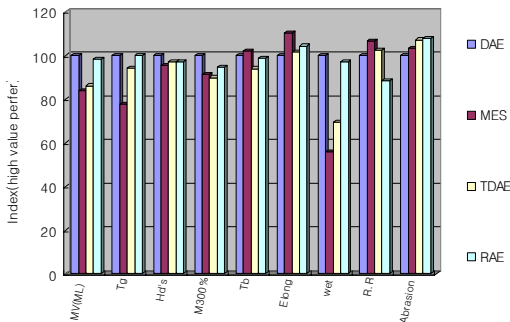
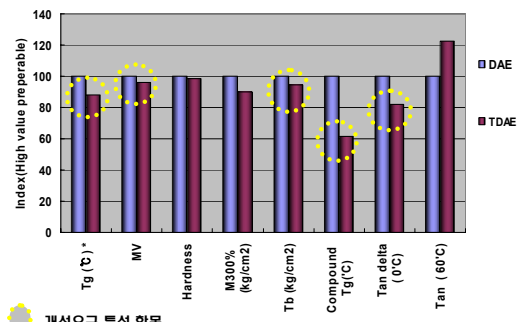


그림 4. 오일 별 실리카 배합물성 평가결과 (Silica 80, SSBR 100%)

그림 4 에서 확인 할 수 있듯이 기존 DAE 오일을 Low PCA 오일로 적용시 각 오일 별 기계적 물성과 동적 특성이 기존 오일을 사용한 고무에 비하여 차이가 있음을 확인할 수 있으며, 이러한 특성차이는 오일의 종류에 따라 다양하게 변화는 것을 확인할 수 있다. 이러한 오일의 영향을 언급한다고 하면, MES 오일의 경우 아로마틱 함량이 15% 미만으로 평가 오일중 가장 낮은 값을 보이며, 과라핀계 함량이 높아 고무와의 상용성 저하, 유전고무의 유리전이온도 하락이 타 오일이 비하여 월등히 높은 것을 알 수 있다. RAE 오일은 아로마틱 함량이 다소 높은 값을 보이나, 오일점도가 기존 대비 2배 이상 높고, 함유하고 있는 고분자의 polycyclic 함량으로 인하여 유전 고분자의 연비특성 인자인 rolling resistance 값이 높아 연비 측면에서 불리한 특성을 보인 것을 확인할 수 있



개선요구 특성 항목

그림 5. DAE오일과 TDAE오일의 실리카 배합물성 평가결과 (Silica 80, SSBR 100%)

다. TDAE 오일의 경우 아로마틱 함량이 약 25% 수준을 보이며, 점도 및 여타의 물성이 well balance 됨을 확인할 수 있다.

SSBR의 유전오일을 기존 DAE에서 TDAE로 변경시 고무의 배합물성은 그림 5와 같이 습윤저항 및 무늬점도 감소를 확인할 수 있으며, 이러한 물성을 조절 하기위하여 고무 제조사별로 고무의 분자구조 조절 및 분자량 조절을 진행할 수 있다.

고무의 동적 특성 분석결과 (DAE & Low PCA 오일 적용 제품)

그림 6은 DMTA(dynamic mechanical thermal analyzer)를 이용한 DAE오일과 TDAE 오일 유전고무의 동적 특성을 비교한 그림으로 미세구조 조절전인 경우 기존 고무에 비하여 친환경오일 적용고무의 습윤저항 특성이 현저히 감소하는 것을 확

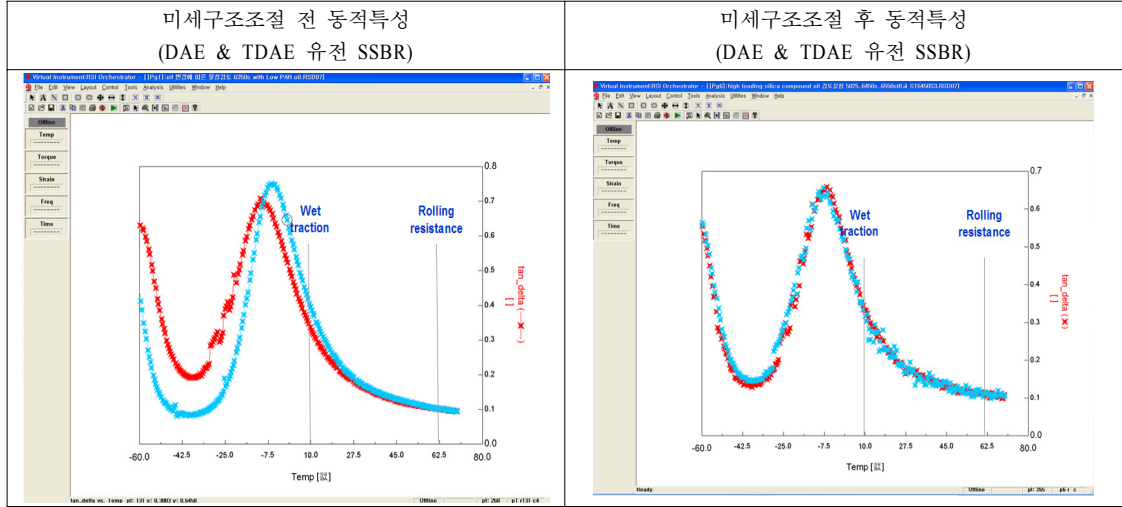


그림 6. 오일에 따른 실리카 배합물성 비교

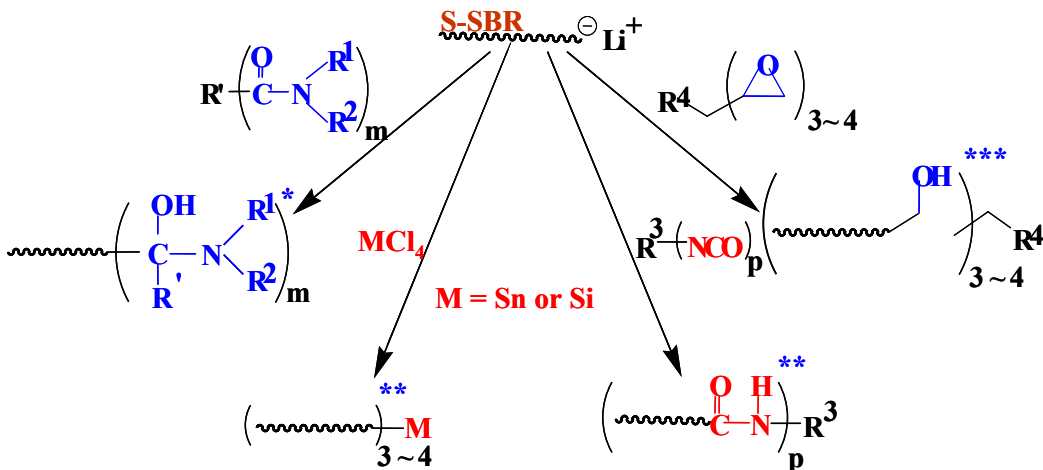


그림 7. SSBR 제조에 사용되는 고분자 기능성 부여 방법

인할 수 있다. 이를 보정하기 위하여 고분자의 미세구조 조절을 통하여 우측그림과 같이 흡윤저항 특성을 일반적으로 보완한다.

5. 고분자의 기능화

용액상에서 음이온 중합방법으로 제조되는 SSBR의 장점은 고분자의 미세구조를 자유로이 조절할 수 있다는 점과 고분자의 말단을 다양한 기능기를 도입할 수 있는 것이며, 특히 말단에 기능기를 도입함으로써 타이어제조에 사용되는

필러인 실리카 및 카본블랙 표면의 기능기와 상호작용을 통하여 실리카 및 카본블랙과 친화성을 증진하여 최종 타이어의 물성을 향상시키는 결과를 가져올 수 있다.

그림 7 은 현재 상업화 되어 있는 일부 SSBR 제품에 기능성기를 도입하는 기술로써 이러한 기능성기를 도입한 제품들은 분자의 mobility 감소 및 필러와의 상호작용이 증대되어 최종 타이어의 물성을 증진할 수가 있다.

이러한 기능성기 도입 기술을 친환경 타이어

SSBR 소재 개발에 적용함으로써 친환경 오일적용에 따른 물성저하 요인을 일부 상쇄시킬 수 있다.

그림 8은 말단변성된 폴리머와 변성되지 않은 폴리머를 이용하여 실리카 배합을 실시하여 배합물의 타이어 특성을 실험실적으로 분석한 결과인데, 그림의 결과와 같이 변성된 폴리머의 타이어 특성이 전반적으로 우수하며, 특히 가공성 및 연비특성이 변성되지 않은 고무를 실리카배합에 사용하였을 경우 대비 약 10~15% 향상된 결과를 확인할 수 있다.

이에 대한 원인을 확인하기 위하여 AFM을 이용

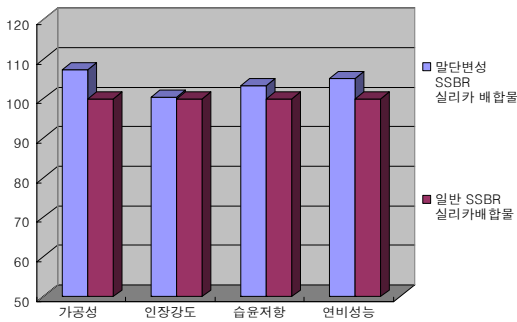


그림 8. 말단변성 SSBR의 실리카 배합 결과

하여 실리카 배합물의 고무와 실리카 분산 정도를 확인한 결과(그림 9) 변성된 고무의 실리카 분산이 전반적으로 우수한 것을 확인할 수 있다.

이러한 특성은 고무와 실리카의 interaction 증가로 그림 9와 같이 filler-filler interaction 감소 filler-polymer interaction 상승에 기인한 것으로 예측할 수 있다.

또한 말단 변성기에 다른 물성영향을 평가한 결과(그림 10) 말단 변성기에 따른 물성 차이를 확인할 수 있다. 즉 카본 또는 실리카타이어의 물성향상을 이루기 위해서는 보강제로 사용하는 필러와

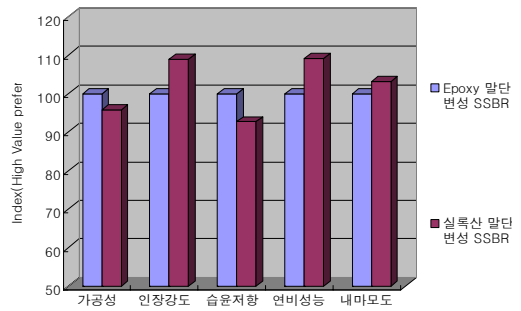


그림 10. 말단변성제 종류에 따른 물성결과

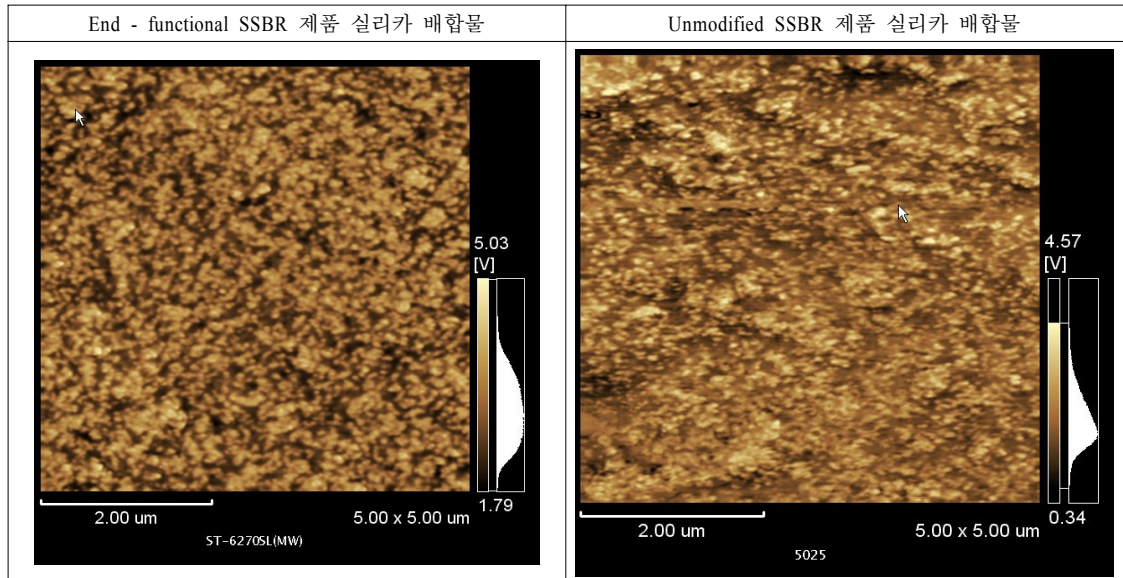


그림 9. 말단변성 제품의 실리카 배합 후 AFM 분석 결과

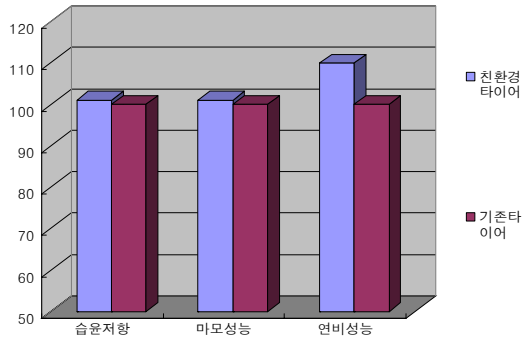


그림 11. 친환경 타이어의 물성

의 상용성이 우수한 기능성을 도입하여야 한다는 것을 확인할 수 있다.

4. 친환경 solution SBR 및 타이어

친환경오일이 적용된 고무에 기능성을 첨가하여 물성을 향상시킨 고무를 이용하여 타이어를 제조한 결과 친환경오일의 저연비 특성과 기능성기 도입의 영향으로 인하여 타이어의 연비특성 인자인 R.R.C 값이 약 10% 절감하여 궁극적으로 기존 타이어 대비 2~3%의 연비절감효과를 확인할 수 있었다.

5. 결 론

최근 화두가 되고 있는 전 세계의 친환경 정책

은 향후 지속적으로 전 산업 분야에 영향을 미칠 것이며, 타이어 및 고무에 사용되는 가공유 또한 이러한 친환경 정책에서 배제될 수 없는 상황이다. 총설의 서론에서 언급하였듯이 타이어 산업에서 연비향상을 목적으로 용액 중합 SBR은 타이어 및 고무 산업부문에 향후 핵심적인 소재로 분류 될 것이며, 이에 사용되는 가공유는 고무의 물성에 지대한 영향을 미치기 때문에 최적의 오일을 선택하여야 한다. 친환경 오일을 선정하는 데는 고무와의 상용성, 타이어 물성 및 타이어 가공 성능까지 예측하여야 하며, 다양한 기능성기 도입은 SBR 연구 및 산업 분야에서 일반화 될 것으로 판단되며, 기능성 도입을 위해서는 먼저 필러와의 상용성에 대한 선행 연구가 필수적이다. 국내 타이어 및 고무산업이 전 세계적으로 변화되어 가고 있는 친환경 타이어 시장에서 살아 남기 위해서는 타이어 및 고무 산업의 공동개발 및 대처 연구를 통하여야 할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. WHO, (1998), IPCS, Environmental Health criteria 202, Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
2. 국립환경연구원, (1995), 환경자료집, 다환방향족탄화수소