

녹색소재 니오디뮴 폴리부타디엔 응용물성

곽광훈 · 김후채 · 이승훈

1. 서론

우리 지구촌에서 풀어야 할 중요한 두 가지 숙제는 합리적인 에너지 공급과 효율적인 에너지 소비이다. 에너지 소비방법에서 저탄소, 즉 에너지 효율 최대화와 이산화탄소 최소화가 절실히 요구되고 있다. 이에 따라 유럽을 필두로 선진 각국은 에너지 효율화와 저탄소 정책을 입안하고 있다.

석유에 대한 의존도가 높은 자동차산업에 대한 대책으로 잇따른 환경규제 정책이 발표되고 있다. 대표적인 자동차 연비규제로 미국에서는 35 mile/gallon(15.1 km/L) 연비규제를 2012년 자동차 모델부터 적용하여 2016년에는 전 차종에 적용하는 법안을 2009년 5월에 통과시켰다. 우리나라 정부는 2009년 7월에 자동차 연비 및 온실가스 개선 방안을 발표하였다. 2012년부터 단계적으로 적용해 2015년에는 모든 판매차량으로 확대하여 자동차 연비는 리터당 17 km 이상, 온실가스 배출량은 km당 140 g 이내로 제한하게 된다. 온실가스 배출

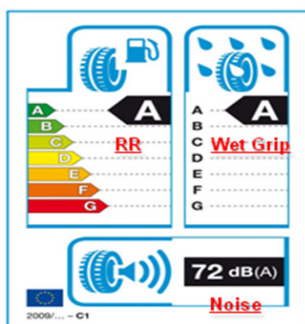


그림 1. 저연비 특성(RR, 회전저항), 안전성(Wet Grip), 소음정도를 나타내는 EU-label.

기준은 EU에 다소 못 미치지만 연비는 최근 오바마 정부가 밝힌 리터당 15 km보다는 엄격한 수준이다. 한편, 타이어 산업에서도 연비는 물론 정지성능, 소음을 만족시켜야 하는 유럽의 EU 라벨링 제도는 2012년부터 시행될 예정이다(그림 1). A에서 G까지 6가지 등급으로 연료효율성, 정지능력, 소음 정도를 평가해서 타이어에 부착된다.

또한, 유럽, 일본, 미국, 한국을 비롯한 선진 타이어 업체들을 비롯한 친환경, 내마모 소재를 이용한 타이어를 출시하고 있고, 환경규제(분진, CO₂, SO_x, NO_x)에 따른 친환경 소재의 타이어 적용은 필수적

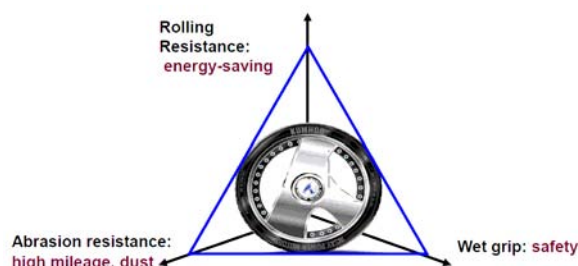


그림 2. 녹색 타이어소재 연구 방향.



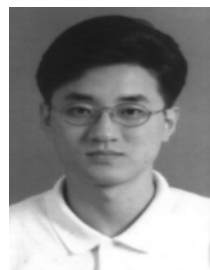
김후채

1983 ~ 1987 전남대학교 화학과(이학사)
1987 ~ 1989 전남대학교 화학과(이학석사)
1992 ~ 현재 금호석유화학 연구소 수석연구원



곽광훈

1984 ~ 1988 서울대학교 화학과(이학사)
1988 ~ 1990 서울대학교 화학과(이학석사)
1991 ~ 1996 Case Western Reserve Univ. (이학박사)
1987 ~ 현재 금호석유화학 연구소 수석연구원



이승훈

1992 ~ 1996 연세대학교 화학과(이학사)
1996 ~ 1998 연세대학교 화학과(이학석사)
1998 ~ 현재 금호석유화학 연구소 선임연구원

Neodymium Polybutadiene for Green Applications

금호석유화학(주) 중앙연구소 (Gwanghoon Kwag, Hoo Chae Kim, and Seung Hwon Lee, R&BD Center, Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd. P. O. Box 64, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea) e-mail: gkwag@kkpc.com

사향이 되었다. 최근 그린타이어의 등장으로 고무소재에서도 저연비 특성, 내마모성, 안전성이 한층 더 요구하고 있다(그림 2).

본 총론에서는 친환경 녹색소재인 니오디뮴-폴리부타디엔에 대해 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 미세구조

폴리부타디엔은 부타디엔의 중합물로 촉매의 종류에 따라 시스, 트랜스, 비닐로 이루어진 미세구조의 조합으로 구성되어 있다. 타이어에 적용되는 상용화된 폴리부타디엔의 경우 대부분 높은 시스 형태의 미세구조를 가진다. 촉매시스템에 따라 티타늄 촉매에서는 시스함량이 93%, 니켈이나 코발트 촉매에서는 시스함량이 96%, 니오디뮴 촉매를 이용하여 시스함량이 98%에 이르는 선형구조의 폴리부타디엔을 제조할 수 있다.¹

디엔 단량체 중합 연구에 있어 이러한 희토류 금속을 이용한 지글러-나타 촉매계가 전이 금속인 Ni, Co 및 Ti 등을 주촉매로 이용한 지글러-나타 촉매계보다 각광을 받게 된 이유는 높은 입체 규칙성(높은 1,4-시스 함량)과 우수한 물성을 갖는 디엔 고분자를 제공하는 데 있다. 이러한 높은 입체 규칙성은 3d 궤도 전자를 이용하는 전이금속과 비교하여 란탄족 금속은 4f 궤도 전자를 이용하여 촉매 활성 부위로 접근해오는 디엔 단량체와 보다 강력한 cisoid coordination

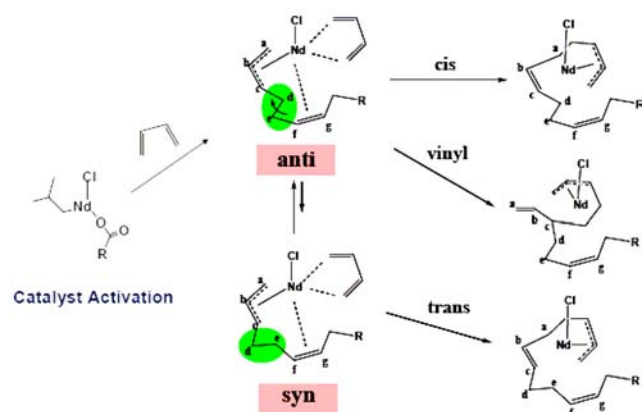


그림 3. 폴리부타디엔의 미세구조 형성 메커니즘.

을 형성하는데 기인한다. 그림 3은 니오디뮴 촉매를 이용한 하이 시스 폴리부타디엔의 중합 메커니즘을 나타낸 것이다. 활성화된 니오디뮴 촉매 활성 부위에 부타디엔이 배위를 한다.² η^3 -알릴-금속결합은 두 개의 활성점 C(1)과 C(3)를 가지고 있다. 시스 및 트랜스와 같은 1,4-단량체 첨가반응이 98% 일어난다는 것은 첨가반응이 η^1 -알릴-금속 활성점에서 반응이 일어난다는 것을 알 수 있다. Anti와 syn은 평형관계에 있지만, 금속-알릴 결합 다음에 존재하는 이중결합에 의해 주로 anti 위치에 활성점이 존재하게 된다. 그림 4는 니오디뮴-폴리부타디엔(NdBR)과 니켈-폴리부타디엔(NiBR)의 RPA(rubber processing analyzer) 비교 데이터이다. y축은 $\tan \delta$ (loss modulus/storage modulus)이며, x축은 스트레스의 log 값의 frequency이다. 니오디뮴-폴리부타디엔이 NiBR에 비해 선형성이 큰 것을 알 수 있다. 기울기가 클수록 선형성이 크며, 고분자간 엉킴현상(entanglement)이 상대적으로 적다. 이런 선형적인 고분자구조는 고성능 타이어, 내마모 신발 및 고급 골프볼 디자인에 유리한 점탄성 효과를 준다. 실제로 양용은 선수가 2009년 PGA Championship 우승시 사용한 제품의 코어는 바로 니오디뮴-폴리부타디엔이 사용되었다.

2.2 인장특성

기본적인 고무소재의 물성을 논할 때, 고무소재가 가지고 있는 파단 시 인장강도(elongation at break) 관점에서 살펴볼 수 있다. 표 1은 천연고무, SBR 1502, NdBR의 배합물성을 비교한 표이다. 니오디뮴-폴리부타디엔 중 무니점도(MV) 40인 NdBR-40, 무니점도(MV) 60인 NdBR-60, 천연고무, SBR1502를 비교하였다. 가공성 인자인 가공시 토크값(M_L , M_H)이 NdBR의 경우 천연고무나 SBR에 비해 높았다. NdBR은 SBR에 비해 스코치 시간은 짧지만 천연고무에 비해 긴 편이다. 천연고무는 이소프렌 단위로 인해 스코치가 부타디엔이나 스티렌으로 구성된 합성고무 대비 짧다.

천연고무는 합성고무에 비해 분자량이 크기 때문에 인장특성이 우수하다. 여기에서 천연고무는 인장시 결정화(strain-induced crystallization)라는 독특한 특성을 지니고 있어, 신율 400% 이상에 있어 주시슬이 서로 모여 강도가 급격히 세지는 비선형(upturn) 현상이 있다. 인장물성은 SBR 1502가 천연고무와 유사한 물성을 발현하지만 니오디뮴-폴리부타디엔은 다소 차이를 보인다. 니오디뮴-폴리부타디엔은 천연고무나 SBR보다 가공성에서는 컴파운드 무니점도나

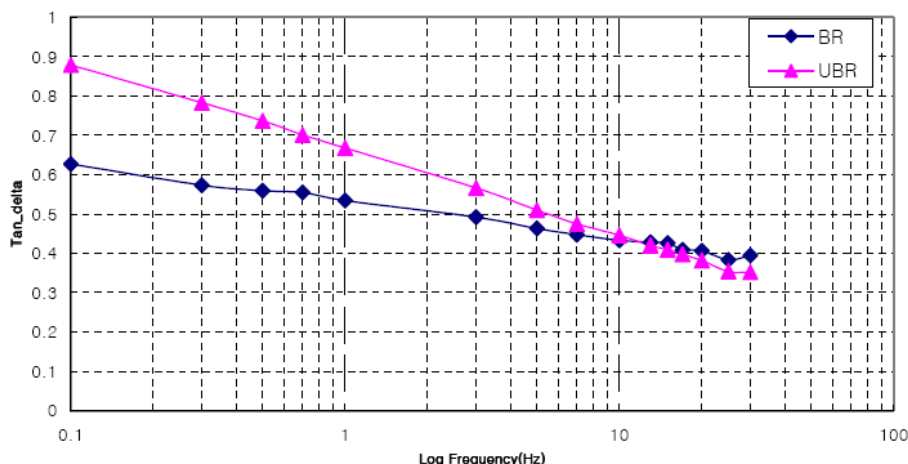


그림 4. 니켈-폴리부타디엔(BR)과 니오디뮴-폴리부타디엔(UBR)의 Rubber Processing Analyzer(RPA) 데이터 비교.

표 1. 천연고무(NR), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 니오디움-폴리부타디엔의 인장 및 마모 물성비교

		NR	SBR 1502	NdBR-40	NdBR-60
가공성	가공무니점도(100 ℃)	56.0	68.0	80.0	106.0
가류특성(160 ℃) RPA	M_L (dNm)	3.4	3.6	5.1	6.8
	M_H (dNm)	23.8	25.6	34.3	37.2
	T_{10} (160 ℃) (min)	2.5	6.7	6.1	5.9
	T_{50} (160 ℃) (min)	3.7	10.9	8.7	8.7
	T_{90} (160 ℃) (min)	5.4	19.4	11.8	12.1
인장물성 (ASTM D412)	경도(Shore A)	60.0	68.0	65.0	65.0
	M100%(kgf/cm ²)	21.3	22.7	20.8	21.4
	M200%(kgf/cm ²)	57.4	58.4	48.0	50.2
	M300%(kgf/cm ²)	109.6	107.9	89.1	97.3
	Tensile(kgf/cm ²)	238.6	236.5	183.1	198.0
	Elongation(%)	532.7	576.3	518.1	513.3
	인열강도(kgf/mm)	9.4	7.7	6.4	6.9
마모특성	DIN(mg)	208	163	42	39

표 2. 니켈-폴리부타디엔과 니오디움-폴리부타디엔의 물성비교

	원재료	NiBR	NdBR-40
원재료 무니점도(100 ℃)		46.7	45.3
가류특성 (145 ℃)	M_H (dNm)	44.2	49.7
	M_L (dNm)	15.8	15.1
	T_{40} (min)	19.0	17.5
	T_{90} (min)	27.1	24.6
	End cure (min)	29.9	27.1
가공무니점도		82.5	97.7
인장물성	경도(shore A)	60	63
	M300%(kg/cm ²)	97.5	106.5
	Tensile(kg/cm ²)	127	140
	Elongation(%)	365	365
동적특성	tan δ (0℃)	0.106	0.079
	tan δ (70℃)	0.085	0.062
반발력	%	49.8	55.4
발열특성	(Δ ℃)	34.0	27.7
COMPRESSION SET (%)		96.8	98.4
마모특성	PICO(mg)	20.0	14.2

M_L , M_H 값으로 볼 때 저하된 것을 알 수 있다. 인장물성에서 경도는 합성고무인 NdBR과 SBR이 천연고무에 비해 높고, 인장강도나 인열 강도는 천연고무가 높은 값을 보인다. 내마모면에서는 NdBR-60 > NdBR-40 > SBR > 천연고무로 마모특성(DIN)에서 큰 차이를 보였다.

2.3 내마모 및 내발열 특성

내마모 특성은 타이어, 신발 및 산업용고무 용품의 수명과 매우 밀접한 관련이 있다. 내마모 및 내발열성은 상호 연관이 되는 특성으로 Nd 촉매로 제조된 폴리부타디엔이 다른 전이금속 촉매(Co, Ni, Ti)로 제조된 폴리부타디엔에 비해 특별한 차별성을 갖고 있다. 표 2에서는 Ni 촉매로 제조된 니켈-폴리부타디엔과 Nd 촉매로 제조된 니오디움-폴리부타디엔의 기본 배합물성을 나타내었다. 니오디움-폴리부타디엔의 경우 실리카 컴파운드 결과 Ni-BR 대비 기계적 물성은 우수하며 가공성은 저하되었다. 즉, 가공점도(compound mooney viscosity)가 높다는 것이 단점으로 지적되고 있다. 니오디움-폴리부타디엔은 니켈-폴리부타디엔에 비해 분자량분포가 좁고 저분자량 영역이 적기 때문에 인장강도가 크다. 니오디움-폴리부타디엔 배합후 물성은 니켈-폴리부타디엔에 비하여 인장강도 내발열성 내마모성 모두 우수한 것으로 나타났다. 니오디움-폴리부타디엔은 니켈-폴리부타디엔에 비해 선형구조와 저분자량 영역이 적기 때문에 마모가 작다. 또한, 천연고무에 비해 고분자 주시슬이 부타디엔 유니트로 형성되어 있어, 천연고무의 이소프렌 유니트에 비해 마모(DIN) 값이 낮게 즉, 내마모 특성이 높게 관찰되었다. 내발열 특성은 히스테리시스와 밀접한 관련이 있다. 니오디움-폴리부타디엔의 경우 선형성이며, 분자동력학적으로 보면 시스형태의 분자가 꼬인 구조로 되어 있다(그림 5). 이런 이유로 외부의 스트레스를 발산하지 않고 분자 내에 다른 형태로 존재할 수가 있으며, 탄성으로 외부 에너지를 발산하고 원래 형태로 되돌아올 수 있다. 특히, 고속주행시 중요한 타이어 성질인 내발열성의 경우에는 테스트결과 시스구조가 96%인 니켈-폴리부타디엔보다 20% 이상 우수함을 보였다. 시스구조가 50% 이하인 음이온으로 중합한 로우 시스 폴리부타디엔은 타이어 트레드나 사이드월에 적용이 힘들다.

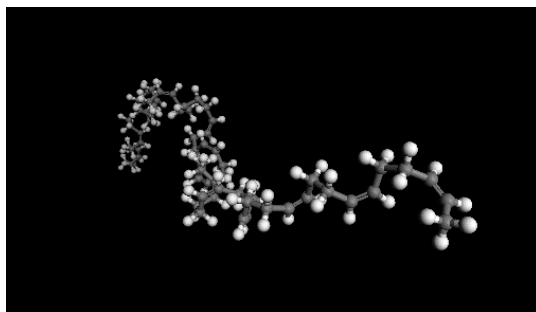


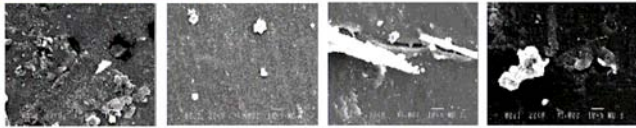
그림 5. 분자동력학으로 얻은 하이 시스 폴리부타디엔 3차원 구조.

표 3. 니오디움-폴리부타디엔과 아크릴로니트릴부타디엔 고무 블렌드의 내마모특성 비교

	원재료	NdBR-40	NdBR-60	NdBR-60/NBR	NdBR-60/NBR
블렌드 비율		100	100	90/10	80/20
가공특성	가공무니점도(100 ℃)	132	143	136	133
가류특성 (150 ℃)	M_L (dNm)	11.18	13.74	13.67	13.39
	M_H (dNm)	57.19	59.81	60.48	58.93
	T_{10} (150 ℃) (min)	2.09	2.12	1.59	1.57
	T_{50} (150 ℃) (min)	2.45	2.50	1.87	1.86
	T_{90} (150 ℃) (min)	3.41	3.38	2.73	2.86
인장물성 (ASTM D412)	경도(shore A)	65.0	65.0	68.0	68.0
	M100%(kg/cm ²)	21.7	22.4	25.8	27.2
	M200%(kg/cm ²)	35.8	37.2	42.0	45.6
	M300%(kg/cm ²)	54.1	58.2	60.9	67.8
	Tensile(kg/cm ²)	126.1	138.3	142.1	154.9
	Elongation(%)	546.9	573.8	577.4	574.9
	인열강도(kgf/mm)	5.0	5.3	5.5	5.6
마모특성	DIN(mg)	79.0	77.0	83.0	88.0

표 3에서는 내마모도의 비교를 니오디움-폴리부타디엔 중에서는 NdBR-40과 NdBR-60, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(NBR)와의 배합물성을 비교하였다. BR과 NBR 블렌드는 신발배합에 사용되는 일반적인 표준 배합이다. NBR은 인장물성을 증가시켜 주지만 내마모 특성에서는 NdBR 단독배합의 물성이 우수함을 알 수 있다. 배합물의 구성은 NdBR-60 100 phr, 실리카 50 phr, 폴리(에틸렌 글리콜) 3 phr, 산화아연 2 phr 등이다. 디칼릴 퍼옥사이드(DCP)를 이용하여

Before DIN abrasion



After DIN abrasion



NdBR-40
<79mg>

NdBR-60
<77mg>

NdBR-60/NBR=9/1
<83mg>

NdBR-60/NBR=8/2
<88mg>

그림 6. DIN 마모시험 전후의 SEM 데이터.

표 4. 스티렌-부타디엔 고무/니오디움-폴리부타디엔 블렌드에서 연비 특성 비교

	SBR(1712)/NdBR 블렌드 비율	65/35	60/40	55/45	50/50
	가공부니점도(100 °C)	59.2	58.4	56.9	56.8
가류특성(150 °C)	M_L (dNm)	3.63	3.63	3.61	3.62
	M_H (dNm)	24.51	24.65	25.57	25.76
	T_{10} (150 °C)(min)	9.0	8.8	8.8	8.7
	T_{30} (150 °C)(min)	11.7	11.3	11.2	11.0
	T_{90} (150 °C)(min)	17.7	16.9	16.3	16.1
인장특성(ASTM D412)	경도(shore A)	63.0	63.0	63.0	62.0
	M100%(kg/cm ²)	20.3	20.0	20.2	20.8
	M200%(kg/cm ²)	47.8	45.6	46.7	48.7
	M300%(kg/cm ²)	84.0	79.7	81.9	85.1
	Tensile(kg/cm ²)	182.3	180.8	181.7	180.0
	Elongation(%)	567.5	586.7	577.8	565.8
마모특성	DIN(mg)	156	154	150	143
동적물성 (DMTA 1.66Hz/0.02%)	T_g (°C)	-44.5	-49.0	-57.0	-68.6
	tan δ (0 °C)	0.150	0.137	0.127	0.112
	tan δ (60 °C)	0.135	0.122	0.119	0.098

가교를 진행하였고, 사용한 양은 1.25 phr에서 2.0 phr까지 증량하였다. 가공성 척도인 배합시 토크 값에서 M_H 는 DCP양 증가에 따라 증가하였고, 경도나 인장물성은 따라 증가하였다. 내마모성과 인열강도는 DCP양이 1.5 phr일 때 최적의 값을 나타내었다. 이는 적절한 가교 밀도가 중요함을 보여준 결과이다. 점도가 높은 NdBR-60의 내마모 특성이 NdBR-40이나 NBR 블렌드보다 우수했다. 마모시험의 전후를 전자현미경으로 관찰했을 때, NdBR-60 표면이 매끈하였으며(그림 6), DIN 마모 값이 77 mg인 결과는 지금까지 발표된 결과중 가장 우수한 결과이다.

2.4 연비 특성

표 4에서는 타이어 트레드에 사용하는 스티렌-부타디엔 고무(SBR)와 부타디엔 고무(BR)의 블렌드의 연비 특성에 관한 연구 결과이다.

저연비 특성은 고온의 tan δ 특성에 매우 밀접한 관계가 있다. 시간-온도 중첩이론(time-temperature superposition)으로 설명하면 고온은 타이어의 회전수와 유사한 영역이다. 여기에서, tan δ 가 작을

점탄성			Physical Properties	Polymer Structure
Elasticity	Energy Storage (Spring)		Tensile Modulus Rebound	Linear Cis Narrow MWD High M_w
Viscosity	Energy Relaxation (Dashpot)		Heat build-up Abrasion Grip 특성 가공성	Branch Vinyl Broad MWD Low M_w

그림 7. 합성고무의 구조와 Maxwell 점탄성 모델.

수록 회전저항이 낮고 저연비 특성이 높다. 표 4에서 보이는 것과 같이 60 °C에서 SBR과 NdBR 블렌드에서 NdBR 함량이 증가할수록 tan δ 값은 작아지는 것을 알 수 있다. 하지만, 젖은 노면에서 자동차가 멈출 수 있는 정지특성은 저온의 tan δ 특성에 매우 밀접한 관계가 있다. 0 °C에서 tan δ 값이 클수록 즉, 에너지 손실이 클수록 노면과 타이어의 접지 능력향상으로 정지거리가 짧아진다. 이런 결과는 Maxwell 점탄성 모델로 설명할 수 있다(그림 7). 선형이며, 시스 함량이 높은 니오디움-폴리부타디엔은 히스테리시스가 적으며, 연비 특성과 밀접한 관련이 있는 tan δ (60 °C) 값이 다른 어떤 합성고무에 비해 작다. 이런 니오디움-폴리부타디엔의 저연비 특성은 고유가 및 저탄소 타이어에 적합하다.

3. 결론

환경친화적 제품만이 지속적인 성장을 할 수 있는 녹색성장 시대에 서 친환경적 자동차와 그린타이어 제조를 위해서는 이에 적합한 고무 소재가 요구되고 있다. 니오디움 촉매로 제조된 울트라 하이 시스 1,4-폴리부타디엔의 주 수요처인 타이어 시장에서는 앞서 논의가 되었던 장점으로 수요가 점차 증가하고 있다. 니오디움-폴리부타디엔은 녹색성장에 적합한 소재로 1) 내마모 특성이 우수하여 타이어 장수명, 분진감소 및 환경보호에 크게 이바지 가능하며, 2) 저연비 특성이 우수하여 에너지절감 및 배기가스 및 온실가스 저감을 할 수 있다. 또한, 우리 생활에 즐거움을 줄 수 있는 테니스화과 같은 내마모용 신발과 프로 및 고급형 골프볼 소재로 사용범위가 점차 확대되고 있다.

참고문헌

1. W. Hofmann, *Rubber Technology Handbook Hanser*, New York, 1989.
2. D. J. Wilson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **66**, 273 (1993).