



타이어 인너라이너용 고차단화 기술

강용구[†] · 이성필 · 한민현

넥센타이어 기술연구소

접수일(2011년 4월 18일), 수정일(2011년 4월 28일), 게재확정일(2011년 5월 4일)

High Performance Barrier Technologies for Tire Innerliner

Yong-Gu Kang[†], Seong Peal Lee, and Min Hyun Han

Research Department of R&D Center, NEXEN Tire Co., Republic of Korea

(Received April 18, 2011, Revised April 28, 2011, Accepted May 4, 2011)

요약 : 타이어 인너라이너(innerliner)는 타이어 내부의 고무층으로 타이어의 공기압 유지 및 내구성능을 유지하는 중요한 역할을 한다. 일반적으로 인너라이너용 고무는 공기 투과속도가 낮은 halogenated butyl rubber(HIIR)를 가장 많이 사용하고 있다. 수년 전부터 chloronated butyl rubber(CIIR), brominated poly(isobutylene-co-isoprene)(BIIR), brominated polyisobutylene-co-paramethylstyrene(BIMS) 고무와 높은 중횡비를 지닌 충전제를 복합화하여 고무기질내의 공기 투과 거리를 증가시켜 공기 차단 특성을 향상시키는 나노복합체 연구가 활발히 이루어지고 있다. 인너라이너의 고차단화 기술은 인너라이너의 두께 조절이 가능하고, 일정한 공기압 유지를 통한 타이어의 내구성능을 향상시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 따라서, 고무 소재의 공기 차단 특성을 부여할 수 있는 차단성 소재 및 나노복합체 제조 기술에 대해서 살펴보았다.

ABSTRACT : The innerliner for a tire has excellent impermeability, air retention and good flex properties. The innerliner offers a role to improve performance parameter, such as air retention and tire durability that is of particular importance for commercial tires. In order to improve the gas barrier properties of a innerliner, most of the innerliner rubbers, such as a halogenated butyl rubber(HIIR), brominated poly(isobutylene-co-isoprene)(BIIR), brominated polyisobutylene-co-paramethylstyrene(BIMS) are used as nanocomposites with nano fillers such as silicates, graphite etc. Innerliners based on nanocomposites may allow gauge adjustments and permeability reductions with potential improvement in tire durability. This article discusses potential innerliner permeability reduction and compounding parameters on the properties of nanocomposite based innerliners.

Keywords : tire, permeability, nanocomposite, barrier, nano material

I. 타이어 인너라이너

타이어는 자동차의 수많은 부품 중에 하중을 지탱하고, 엔진 구동력을 도로로 직접 전달하는 부품이다. 타이어의 상태는 운전자의 안전에 직접적인 관련이 있는 부품이다. 타이어의 상태 중 적정한 공기압은 운전자와 차의 안정성을 높이고, 타이어 성능을 향상시키며, 수명까지 연장시킬 수 있는 매우 중요한 인자이다. 실제로 세계적인 타이어 제조사 중의 하나인 파이어스톤(Firestone)이 포드(Ford)사에 납품한 타이어 일부가 낮은 공기압 조건 주행에서 잇따라 과열되면서 차량 전복사고가 발생하고 120여명의 사망자와 수천 명의 부상자를 발생시킨 후 치명적인 경영의 어려움에 처한바 있다.

최근 자동차의 이산화탄소 배출 규제에 대한 법규가 강화되고 새로이 제정되면서 자동차를 구성하는 모든 부품의 경량화와 연비 저감 기술 개발이 이슈화되고 있다. 이에 따라 타이어 경량화를 위해서 저 비중 고무조성물과 타이어 각종 부위에 대한 두께 감소를 통한 경량화에 많은 연구가 진행 중이며, 특히 타이어의 공기압 유지 기능을 하는 인너라이너의 내 공기투과 성능은 유지하면서 두께를 감소시키기 위한 노력을 경주하고 있다. 또한, 자동차의 고성능화, 대형화에 따라 타이어의 조종안정성, 고속주행성능 향상성 유지를 위한 공기보존성과 그 성능에 대한 관심이 매우 높아지고 있다.

Figure 1에 타이어의 구조를 나타내었으며, 타이어 인너라이너는 과거 튜브타입의 타이어에서 튜브레스로 전환되면서 튜브를 대체하여 타이어 가장 안쪽에서 주입된 공기와 접촉하는 부위로서 우수한 내 공기 투과도, 높은 카카스 접착력, 내피

[†] 대표저자 E-mail: ykk09@nexentire.com

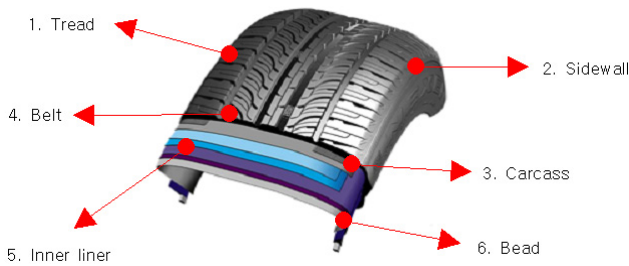


Figure 1. Structure of a tire.

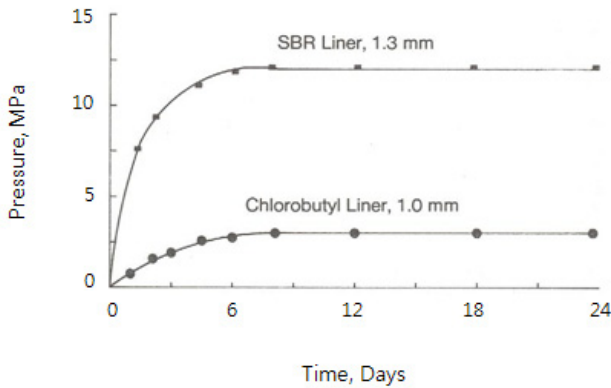


Figure 2. Pressure change in carcass as a function of innerliner and time.

Table 1. Comparison of Relative Permeation Rates for Air and Moisture as a Function of Innerliner Compounds

Relative Permeation Rates(at 65°CIndex)		
Polymer	Air	Moisture
100% NR	8.3	13.3
100% SBR	6.8	11
60% Chloro-butyl	3.1	3
60% Bromo-butyl	3.1	3
100% Chloro-butyl	1.0	1
100% Bromo-butyl	1.0	1

로 특성, 내오존성, 내크랙성, 내열노화 안정성의 요구 특성을 갖는다. 특히 내공기 투과도는 타이어의 공기압을 일정하게 유지시켜 주행안정성을 향상시킬 뿐만 아니라, 타이어 내부로 침투된 산소와 주행 중 동적 변형에 의한 발열로 인하여 발생하는 열 노화현상을 방지하여 타이어 내구력을 향상시킨다. 또한 타이어 회전저항 감소 및 인너라이너 두께 감소를 가능케 하여 중량 감소를 통한 연비 개선 효과를 나타내므로 인너라이너의 가장 중요한 물성 중 하나이다. Figure 2는 서로 다른 고무조성의 인너라이너를 적용한 타이어의 내부 카카스 층 내 압력이, 시간에 따른 기체 투과와 확산에 의해 압력이 증가됨을 보여준다.¹ 할로겐화 부틸고무(halogenated butyl rubber)

를 적용한 타이어의 층 내 압력 증가가 현저히 낮아 공기압을 유지하면서 안정적인 주행이 가능할 것임을 알 수 있다.

일반적으로 타이어 인너라이너용 고무는 주로 할로겐화 부틸고무가 단독으로 사용되거나 또는 천연고무와 블렌딩되어 사용되고 있다. Table 1에 고무종류와 할로겐화 부틸 함량에 따른 인너라이너용 배합고무의 내공기투과도를 비교하였다.¹

종래 내공기 투과도를 향상시키는 기술로는 가장 손쉽게 고무 층 두께를 두껍게 하거나 할로겐화 부틸고무 함량을 올리는 방법들이 있으나 타이어 전체 고무 중에서 트레드부, 사이드월부를 제외하고 가장 높은 비중을 차지하는 인너라이너의 두께 증가는 연비 성능 저하와 직결된다. 또한 할로겐화 부틸고무 함량을 올리는 방법은 내 공기 투과도는 향상되지만 타이어 제조 공정성 하락, 그리고 독과점으로 인한 원료 수급 불안과 제조원가가 상승하는 문제점이 있다.

근래 할로겐화 부틸고무를 대체하고 내 공기 투과도를 향상시켜 인너라이너 두께를 감소시키는 기술들이 활발하게 연구 개발되고 있다. 내 공기 투과도 향상 기술로는 주로 투과계수가 낮은 고분자로 할로겐화 부틸고무를 대체하거나 비표면적이 넓은 판상형 필러로 공기 투과거리를 증가시켜 인너라이너에서 할로겐화 부틸고무 함량을 낮추는 연구가 활발하게 수행되어 오고 있다.

타이어 기체 차단 기술은 이외에도 타이어 구조를 변경하거나 차단성 고분자 필름을 이용한 내부 코팅 등 다양한 기술들이 개발되고 있으며 개발 방향은 아래와 같다.

II. 기체 차단성 소재 및 구조 기술

1. 고분자 기체 차단성 소재

고분자 막에서 기체 투과는 주어진 기체와 고무 종류에 따라 다르며 이러한 차이는 고무-기체간 용해도와 확산 속도차에서 기인한다. 고분자 막에서 기체의 투과 과정은 기체분자가 고분자 접촉면에서 용해되고, 용해된 기체분자들이 고분자 내부로 확산되는 순서로 진행된다. 따라서 기체 투과도는 용해도와 확산속도에 좌우되며 이는 고분자의 화학구조, 결정화도, 기체분자와의 상호 인력 등에 영향을 받는다.

차단성 고분자는 방향족 에스테르(aromatic ester), 아마이드(amide), 이미드(imide), 또는 비닐(vinyl) 타입의 반복단위를 주쇄에 갖고 있거나, 히드록실(hydroxyl), 할로젠(halogen) 또는 니트릴(nitrile)기를 측쇄(side group)에 갖고 있는 경우가 많으며 이러한 고분자에는 대개 매우 높은 분자간 인력이 존재한다. 현재 잘 알려진 차단성 고분자들로는 에틸렌 비닐 알코올 공중합체(EVOH), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리비닐리덴 클로라이드(PVDC), 아크릴로니트릴 공중합체, 나일론(nylon), 그리고 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 등이 있으며, Table 2에 여러 가지 고분자 물질의 기체 투과도를 나타내

Table 2. Gas and Water Permeability for Commercial Polymers

Polymer	Gas Permeability ^(a) (cc 25 μ m/m ² 24h atm)			Water Permeability (g 25 μ m/m ² 24h) 40 $^{\circ}$ C, 90%RH
	CO ₂	N ₂	O ₂	
LDPE	42,500	2,800	7,900	24-8
HDPE	9,100	660	2,900	22
PP(unstretched)	12,600	760	3,800	22-34
PP(biaxially stretched)	8,500	315	2,500	3-5
PVDC coated PP(biaxially stretched)	8-80	8-30	<16	5
Cellophane	6-90	8-25	3-80	>720
PVDC coated cellophane	-	-	15	<12
Polyester	240-400	11-16	95-130	20-24
Nylon(unstretched)	160-190	14	40	240-360
Nylon(biaxially stretched)	-	-	30	90
Polystyrene	14,000	880	5,500	110-160
Polycarbonate	17,000	790	4,700	170
PVC	320-790	30-80	80-320	5-6
PVDC(VDC-VC copolymer)	60-700	2-23	10-110	3-6
PVDC(VDC-MA copolymer)	-	-	1.5	1
EVOH(EVAL-F) ^(b)	0.8	0.017	0.21	50
EVOH(EVAL-E) ^(c)	2.1	0.13	7.1	19

Table 3. Patented Technology of Major Tire Manufacturers

Maker	제 목	주요 기술 내용
Continental	승용차용 타이어 인너라이너 고무조성물	• 폴리 이소부틸렌을 인너라이너에 첨가 : Mw 40만 이상
Yokohama	인너라이너용 고무조성물과 이를 이용한 타이어	• 프로세스 오일의 탄소 투입 조절로 가공성 극대화로 투과도 등 향상 - 오일 탄소 성분 구성 20wt% ≤ Ca ≤ 40wt% 30wt% ≤ Cp ≤ 60wt% 20wt% ≤ Cn ≤ 30wt%
Exxon Mobil	할로젠화 올레핀 기반 삼원 공중합체	• 삼원 공중합체의 구성 - 탄소 수 4~8개를 갖는 iso olefin - 탄소 수 4~14개를 갖는 multi olefin - p-alkylstyrene 유도체 • 낮은 투과도, building tack, 굴곡 특성 발현
Michelin	고무 제품을 위한 차단층	• Terpene hydrocarbon resin과 silicate를 포함하는 인너라이너
Sumitomo	인너라이너용 고무조성물과 이를 이용한 타이어	• 에폭시화 NR을 이용한 인너라이너 - NR : ENR 비율 = 70 : 30 - Filler : 실리카 30~45phr, 카본 5phr이하 - Calcium stearate 2~10phr - 이중결합 함유 가소제 : terpene resin
Bridgestone	Imidazolium 계면활성제 제조 방법	• 점토와 Imidazolium 계면활성제를 이용한 나노복합체와 이를 함유하는 인너라이너
기 타	인너라이너 필름 코팅	• Dow - 할로젠화 치환 폴리에틸렌 필름 코팅 • Yokohama - Ultra high molecular weight 폴리에틸렌 필름 코팅

	Requirement
Gas Barrier	Better than butyl rubber
Thermal Properties	160°C ↑
Fatigue	Guarantees long life
Behavior@Low. Temp	Prevent cold crack
Deformation	5~10% ↑
Adhesion	10kgf/cm ²
Anti scratch	Prevent film tearing

Figure 3. Requirement of innerliner compounds in tires.

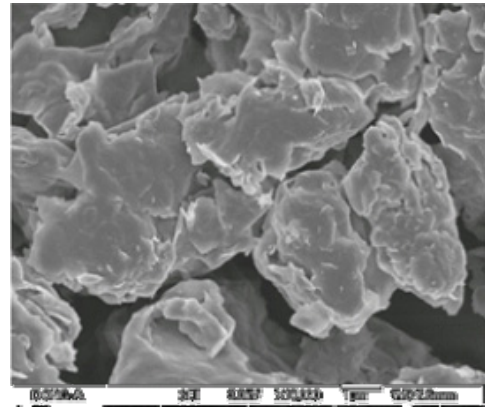


Figure 4. Structure of layered silicates.

었다.²

이러한 열가소성 탄성체들은 다양한 산업분야에서 뛰어난 차단성능을 나타내면서 비용절감, 경량화 등에 기여하고 있으나 타이어용 차단소재로 적용하기에는 많은 제약이 있는 실정이다.

타이어산업에서 사용되고 있는 고무들과의 블렌드시 상용성이 떨어지며, 과량으로 투입할 경우 타이어 내구력에 현저한 저하를 초래하는 경우가 대부분이다. 최근에 기체 차단성이 우수한 고분자를 필름화하여 타이어 내부에 부착시키는 기술들이 발표되고 있으나 아직은 현 타이어설비에서 적용하기 힘든 단점이 있어 사용에 제한적이고, 신장율과 피로수명이 낮아 장기주행 안정성이 필수인 타이어에 적용하기 위해서는 보다 많은 연구가 필요한 실정이다. 이러한 연구의 결과로 나타난 주요 타이어 메이커들에 고분자 기체차단 기술 특허들을 Table 3에 간략하게 나타내었다.

2. 무기질 기체 차단성 소재

무기질 기체 차단성 소재는 기체분자와 상호 인력이 큰 표면 특성이나 구조내 함유되어 있는 금속원소들에 의한 인력으로 고무내로 기체가 확산되는 시간을 지연시키거나 비표면적이 큰 무기소재를 기체 확산 방향에 수직으로 분산, 배향시켜 투과거리를 증가시키는 방법들로 차단성능을 향상시키는 기술들이 주로 개발되고 있다. 그러나 극성이 다른 무기물을 분자량이 큰 타이어용 고무에 일반적인 혼합방법으로 분산시켜서는 만족할 만한 차단특성을 얻기 힘들며 오히려 무기 소재 간의 응집과 적층구조간의 미끄러움으로 인한 크랙 발생으로 피로 수명에 저하를 가져오는 경우가 많다. 타이어에 적용되거나 시도되고 있는 몇가지 소재를 소개하면 다음과 같다.

2.1 층상 실리케이트

실리카에 의한 테트라히드럴 시트(tetrahedral sheet)와 알루미늄 하이드록사이드(aluminum hydroxide)에 의한 옥타히드



Figure 5. Morphology of graphites.

럴 시트(octahedral sheet)가 2:1로 결합되어 있고 9.6Å의 두께로 two-dimensional silicate layer들이 층층이 쌓여 있는 구조로 이루어져 있다.³ 테트라히드럴 시트에 존재하는 일부 규소원자가 알루미늄원자로, 옥타히드럴 시트에 있는 알루미늄원자가 마그네슘원자로 치환되어 생성되는 음전하를 상쇄하기 위해 층 사이에 금속이온이 존재한다. 층과 층 사이에 반데르발스(van der Waals) 또는 쌍극자 결합력이 작아 쉽게 층간을 팽창시킬 수 있어 나노복합체 제조에 많이 이용되고 있다 (Figure 4).

2.2 그래파이트

주요 성분이 탄소이며 주로 육방정계, 일부가 삼방정계 결정구조를 갖고 있다. 층간 간격이 0.1~10 nm이며 감마 결합으로 약하게 결합되어 있어 박리가 쉽다. 층간이 쉽게 미끄러짐으로 인해 미 박리층이 고무 내 존재할 경우 다른 무기질 판상소재와 같이 피로 파괴수명 단축을 유발 한다(Figure 5).

2.3 탈크

활석(滑石)을 일반적으로 말하며, 활석은 이름 그대로 미끄러움이 좋고 부드러운 점토광물의 일종입니다. 화학적으로 함

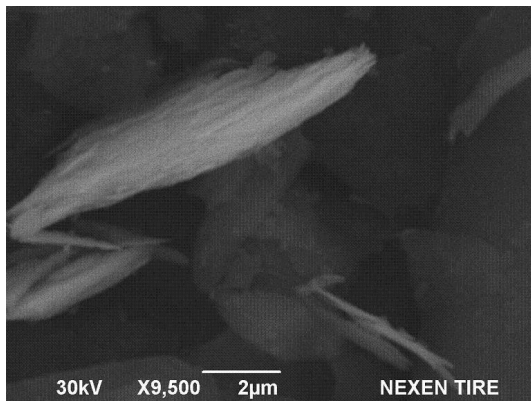


Figure 6. Morphology of talc.

수 규산 마그네슘염에 속하며, 화학식으로 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{MgSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 로 표기되며 오래전부터 여러 분야에서 충전제로 사용되어 왔다. 주로 플라스틱의 제반물성 향상, 페인트, 제지 분야에 다양한 목적으로 적용중이며 특히 고무산업에서는 전기절연성, 내열성 향상, 보강제, 이형제로 사용되고 있다. 활석은 저가의 충전용 보강제로 고무에 사용되고 있으나, 최근 일부 활석에서 석면 성분이 검출되어 유해물질로 분류를 하고 있으며, 여타의 관상소재와 같이 고무의 피로특성이 저하되는 단점을 가지고 있다(Figure 6).

3. Flat Free 타이어 구조 기술

자동차는 주행 중 노면으로부터 끊임없이 충격과 진동을 받으며 이를 일차적으로 타이어가 흡수해야 하기 때문에 타이어는 주행 중 극심한 고온에 견디도록 설계되어야 한다. 또한 자동차의 변하는 하중에도 견딜 수 있고 도로 상에 있는 여러 이물질들과 충돌하는 극한 상황도 극복할 수 있는 강도를 갖도록 설계되어야 한다. 그러나 실제로 자동차의 하중을 받는 것은 타이어가 아니라 타이어 안의 압축된 공기이다. 따라서 타이어의 하중능력을 좌우하는 것은 타이어와 휠 사이에 형성된 공기실의 크기와 타이어 내부의 공기압 그리고 공기압을 견딜 수 있는 타이어의 구조라고 할 수 있다. 이런 관점에서 공기압을 유지하는 기술과 함께 공기압이 극히 낮거나 없는 상태에서도 차량의 전복이나 제어가 불가능하지 않도록 하는 타이어 기술이 개발되고 있다.

3.1 Tweel Tire

미쉐린이 발표한 공기 없는 타이어로 Tweel은 Tire와 Wheel의 합성어이다.⁴ Tweel은 허브, 폴리우레탄 스포크(Spoke)와 스포크를 감싸고 있는 가위 살 모양의 형태 유지용 절단 밴드(Shear Band) 그리고 트레드를 구성하는 맨 바깥쪽의 고무 밴드 총 4가지로 구성된다(Figure 7). 일반타이어와 같은 부분은 허브와 트레드 밴드뿐이다. Tweel 타이어가 노면 위를 구르는

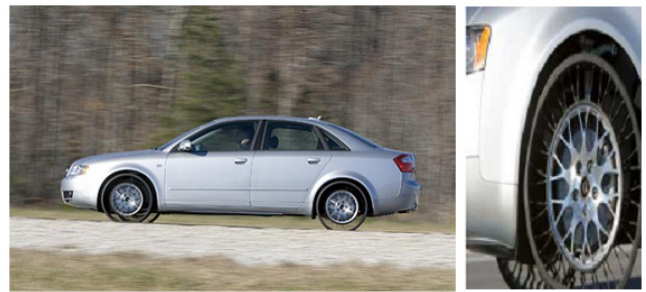


Figure 7. Tweel airless tire of the Michelin.

동안에 발생하는 충격은中间的의 폴리 우레탄 스포크에서 흡수하고 완충밴드는 마치 트레드 안쪽에 공기가 있는 것처럼 작용하여 타이어의 원형을 유지하는 역할을 한다. 초기 모델 테스트에서는 스포크의 공진과 접지소음, 일반타이어보다 무겁다는 점 그리고 구조상 타이어의 측면 유연성이 일반타이어의 5%수준에 불과해 개선이 필요하고 승차감 또한 문제점으로 앞으로 많은 과제들이 산적해 있다.

3.2 런 플랫 타이어(Run-flat Tire)

런 플랫 타이어는 타이어의 압력이 낮아지더라도 일정거리 주행이 가능하도록 설계된 안정성이 증가된 새로운 차원의 타이어이다. 1990년대에 미국시장에서 일부 사용되었으나, 승차감의 저하 등의 문제 때문에 각광받지 못하다가 1999년부터 독일에서 BMW 차종에 개선된 런 플랫 타이어가 장착되었고, 미국의 강화된 안전 규정과 맞물려 새로운 기술 개발이 활발히 이루어지고 있다. 런 플랫 타이어는 크게 사이드 월 보강형과 서포트 링 장착형으로 나눌 수 있으며, 사이드 월 보강형은 승차감 저하 때문에 과거에는 스포츠카에만 채택되어 왔고, 고급승용차에는 적용하지 못하였다. 그러나 최근에는 성능이 많이 개선되어 고급 승용차에도 적용되기 시작하였으며 그동안 주로 개발되어 온 서포트 링 장착형과 시장에서 치열한 경쟁을 벌이고 있다(Figure 8).

III. 고차단화 제조 기술

1. 인너라이너 필름화 기술

기체 차단성 필름은 식품, 전자, 의료 등 여러 분야에서 지속적으로 연구되어 왔다. 그 중 타이어분야에 적용된 기술로는 우수한 기체 차단성과 저온 특성을 지닌 nylon과 고온 압출에서 안정적 특성을 나타내는 brominated poly(isobutylene-co-p-methylstyrene)(BIMSM)로 인너라이너 필름을 제조하여 기체 차단성, 우수한 유연성 및 강인성을 지닌 새로운 열가소성 엘라스토머로 인너라이너용 필름 소재로 적용하고 있다.⁵

이러한 BIMSM/nylon 필름은 얇고 가벼운 막 상태에서도 높은 기체 차단성을 지니는 것으로 알려져 있다.⁶ 가황 고무의

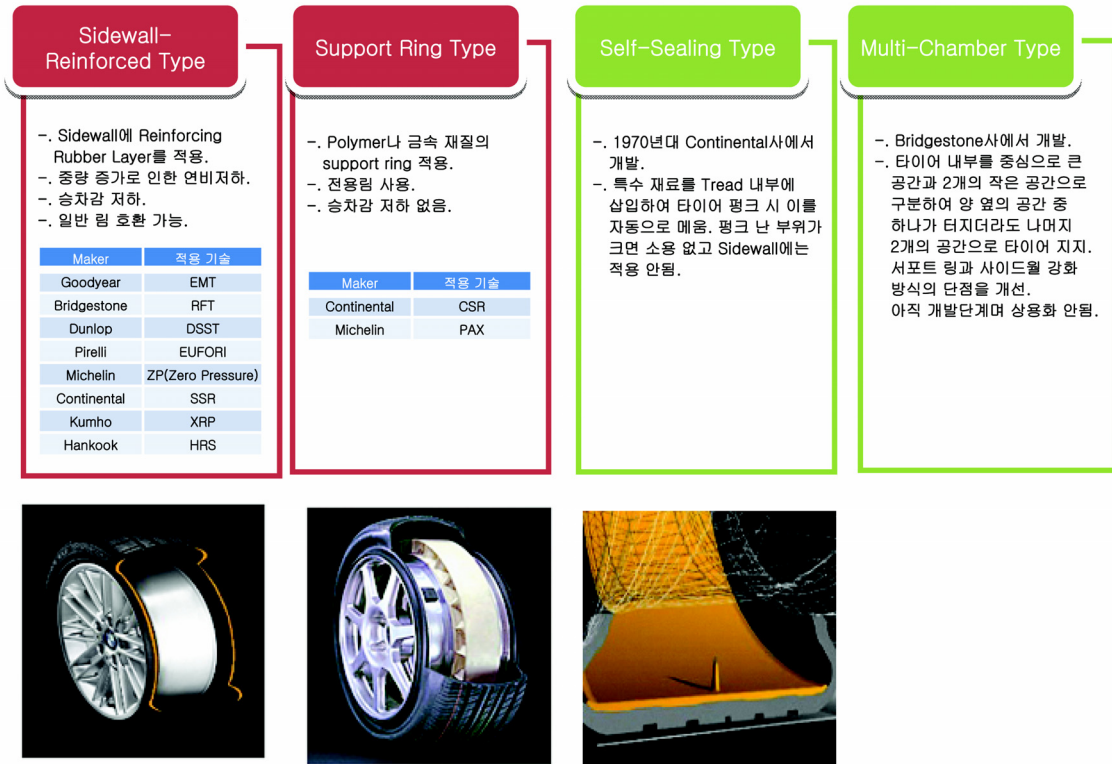


Figure 8. Four basic technologies of runflat tire.

기체 투과도를 측정된 결과 BIIR Compound 대비 약 10%의 가스투과도를 나타내었으며, 노화 후에도 높은 기체 차단 특성을 지속적으로 유지 하는 것으로 확인되었다.⁶ 그 결과 BIMSM/nylon 필름은 부틸고무의 1/5의 두께로 동등한 기체 차단 효과를 나타내어, 높은 중량 저감 효과를 얻을 수 있으며, 타이어의 공기압 유지로 인한 안정성 향상뿐만 아니라 중량 저하에 따른 구름 저항성 감소로 연료 절감 효과도 있다.⁶ 이러한 뛰어난 성능에도 불구하고 필름 소재 자체의 현재 낮은 신장율과 점착특성으로 전통적인 타이어 제조설비에 적용하기에는 현재까지 많은 제약이 있는 실정이다.

2. 무기고분자 복합체 기술

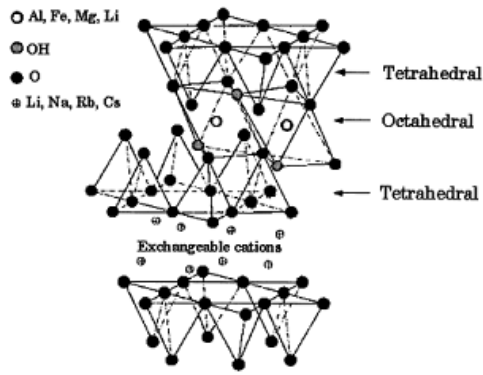
고분자 나노 복합체란 고분자 매트릭스에 보강제로, 1~100 nm 크기의 고분자, 금속, 무기물 등이 분산되어 있는 복합체를 말한다. 통상적인 1~100 μm 크기의 분산 입자를 갖는 마이크로 복합체에 비해 동일 함량에서 입자의 표면적 매우 크고 입자 사이의 거리도 크게 감소하여 새로운 성능을 나타내게 된다. 이러한 분산 특성은 복합체에 기계적 강도와 강성, 가스 차단 특성, 난연성, 내 마모성 등 제반 물성의 향상을 충격강도 저하 없이 낮은 보강제의 농도에서 발현하게 한다. 하지만 분자단위로 화학반응을 하는 고분자와는 달리 충전제인 무기물을

나노미터 크기로 만들기는 굉장히 힘들고, 만들더라도 많은 비용이 소요된다. 그래서 나노미터 크기의 충전제를 자연물에서 찾게 되었고 이중 가장 경제적이고 나노미터 크기의 구조적인 특성을 잘 지닌 물질이 바로 점토(clay)로 현재의 고분자 나노복합체 연구나 상업화에 근간을 이루게 되었다.

고분자 나노복합체 기술의 핵심은 층상 물질인 점토를 어떻게 변화시켜 목표로 하는 고분자가 삽입(intercalation)이 용이하게 되도록 하는 것이다. 주로 점토의 표면 특성이나 층간 물질을 고분자에 맞도록 개질하거나 고분자와의 혼합 조건들을 변화/조합하여 삽입하는 기술들이 연구되어 상용화되어지고 있다. 점토 중 나노복합체 연구에 주로 쓰이는 phyllosilicate의 특성과 제조방법에 대한 일반적인 내용을 아래에 나타내었다.

3. 층상 실리케이트(Layered silicate)의 일반적인 구조

일반적으로 층상 실리케이트는 2:1 phyllosilicate 구조로 중앙에 알루미늄 혹은 마그네슘의 옥타히드럴 시트가 바깥쪽 두개의 실리카 테트라히드론과 융합되어 있다(Figure 9). 옥타히드럴 시트와 산소 이온이 테트라 히드럴 시트에 공유되어 있는 방식으로 결합되어 있다. 판상의 두께는 1 nm 내외이며, 측면 크기는 300 Å에서 수 마이크로(μm)에 이른다. 그리고 이



2:1 Phyllosilicate	General formula
Montmorillonite	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorite	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponite	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

^aM=monovalent cation; x=degree of isomorphous substitution (between 0.5 and 1.3).

Figure 9. Structure of 2:1 phyllosilicates.

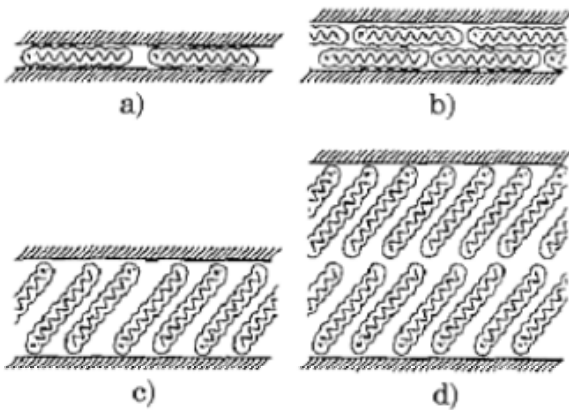


Figure 10. Arrangement of alkylammonium ions in layered silicates : (a)lateral monolayer; (b)lateral bilayer; (c)paraffin-type monolayer; and (d)paraffin-type bilayer.⁵

러한 판상들은 반데르발스 힘으로 결합되어 있으며, 인터레이어(interlayer) 혹은 갤러리(gallery)라 불리는 틈을 층 사이에 갖는다. Figure 9에 나타낸 바와 같이 층간에는 알카리나 알카리토 금속 존재하는데 동일구조 치환(Al^{3+} , Mg^{2+} 혹은 Fe^{2+} 혹은 Mg^{2+} 의 Li^+ 치환)에 의한 음전하 발생을 정전기적으로 상쇄한다.³

통상적으로 층상 실리케이트의 층간에 고분자 삽입을 용이하게 하고 혼화성을 강화하기 위해 층간의 나트륨이온(Na^+)을 포함하는 양이온 교환반응을 이용하여 암모늄으로 개질 처리하여 층간 간격을 증가시킨다. 층간 간격은 층상 실리케이트의 양이온 교환능력과 유기화제 사슬길이에 따라 변화된다 (Figure 10).³

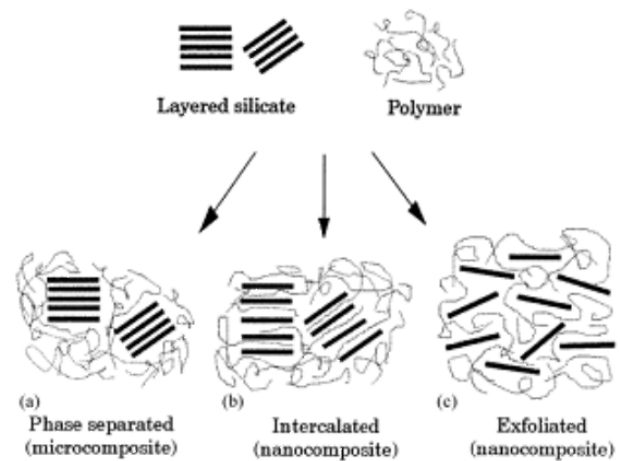


Figure 11. Schematic illustration of three different types of polymer/layered silicate nanocomposites.

4. 나노복합체의 구조

층상 실리케이트의 분산 형상에 따라 점토의 실리케이트 층 사이에 고분자를 삽입시키는 삽입형 나노복합체와 실리케이트 층을 완전히 분산시키는 박리형(exfoliated) 나노복합체 2가지 종류가 있다(Figure 11).

5. 나노복합체의 제조

나노 복합 재료의 제조 방법은 크게 중합법, 용액법, 용융법 구분할 수 있으며, 중합법과 용액법은 복합체 구성성분의 별도 전처리 없이도 비교적 나노 분산 용이한 반면 가능한 재료가 한정적이고 유기용매의 사용 등의 문제점을 가지고 있다. 기존의 고분자 가공기술과 유사한 용융법은 대량생산이 가능한 장점을 가지고 있으나, 무극성이면서 분자량이 매우 큰 고 무관련 제조에서는 분산이 어렵고 종래 보강재에 비해 기계적 물성이 높지 않은 단점이 있다. 이와 같은 문제점들로 인해 새로운 제조 방법에 대한 필요성이 끊임없이 대두되고 있다.

5.1 중합법

고분자 중합의 원료인 모노머용액에 점토를 분산시켜, 비교적 작은 입자의 모노머 삽입으로 확장된 점토 층간에서 중합을 진행, 복합체를 제조하는 방법이다. 층간 삽입이 용이하여 나노화 성공률이 높으나 별도의 중합 공정이 필요하고 대량생산이 어렵다는 단점이 있다(Figure 12).

5.2 용액법

고분자와 점토 양쪽에 친화성이 있는 특정 용매로 고분자 용액과 점토 분산 용액을 따로따로 제조하고 두 용액을 특정 온도, 교반조건으로 혼합한 후 용매를 회수하여 복합체를 제



Figure 12. Schematic of nanocomposite by the polymerization preparation method.



Figure 13. Schematic of nanocomposite preparation by solution method.



Figure 14. Schematic of nanocomposite preparation by the compounding method.

조하는 방법이다. 용매에 의해 혼합물이 활성화 되어 균일한 혼합이 가능하며 나노화 성공율도 높다. 하지만 적용되는 용매가 독성이 강한 유기용매 종류가 많고 제조 후 용매회수도 용이하지 않은 편이다(Figure 13).

5.3 용융법

기존의 고분자 가공설비인 압출기나 믹서에 특정한 전처리 없이 고분자와 clay를 투입하여 고온 조건에서 기계적 전단력을 이용하여 실리케이트 층을 박리 분산시키는 방법이다. 생

산 기술과 제조 설비가 기존과 동일하므로 별도의 투자없이 상용화와 대량생산이 가능한 장점이 있다. 단점으로 기계나 열에너지만으로 분자량이 큰 고분자가 좁은 층사이로 삽입되기 힘들어 나노화 성공률이 낮다(Figure 14).

6. 나노복합체의 제조기술동향

고분자 나노 복합체의 전 세계적인 관심은 도요타(Toyota) 그룹의 우수키(Usuki)등이 1987년에 용융한 입실론 카프로락탐(ϵ -caprolactom)이, 12-아미노데카노익 에씨드(12-amonodecanoic acid)와 이온교환 반응된 유기친화성 몬토릴로나이트를 팽윤시킨다는 것을 발견하였다. 단량체를 실리케이트 층 사이에 삽입시킨 후 이어 층간중합을 유도하면, 층간 거리가 100Å 가까이 증가하는 박리현상을 보고함으로써 시작되었다(Table 4).⁸

고무 나노복합체에 대한 연구는 Lan과 Pinnavaia⁹가 에폭시 수지와 폴리에테르 디아민을 이용한 고무-에폭시 나노복합체 연구가 최초였다. 유기화제의 구조특성에 따라 층간간격이 변화하며 1차 아민염 쪽으로 갈수록 완전히 점토 특성 피크가 사라지는 현상을 확인하였다(Figure 15).

상기의 나노복합체들은 기존의 고분자 가공설비로는 제조할 수 없는 용액이나 용매를 기반으로 진행되어 상업화 하는데는 앞서 언급한 것처럼 별도의 투자가 필요한 실정이었다.

이러한 문제는 Vaia와 Giannelis¹⁰가 고분자를 용융상태에서 실리케이트의 층간에 직접 삽입하는 용융 삽입법이 개발되면서 해결되었다. Vaia 등은 Lattice-based mean field 이론에서 고분자의 삽입은 내부 엔탈피와 엔트로피의 상호작용에 의해 결정된다고 설명하였다. 실리케이트 층간 안에 위치하는 고분자 사슬은 제한된 공간으로 인해 총괄 엔트로피가 감소하고 이러한 열역학적 불균형은 실리케이트 층의 박리로 구속된 alkyl surfactant chain의 구조적 자유도 증가로 보상된다. 용융 삽입(melt intercalation)과 같은 비교적 적은 층간변화에 있어 삽입은 엔트로피가 아닌 엔탈피에 좌우된다고 언급하였다.

타이어 인너라이너용 고무를 이용한 isoprene rubber(IIR)/clay nanocomposite 제조 연구는 수년 전부터 연구가 진행되어 왔다. Kato et al은 maleic anhydride-grafted IIR(Ma-g-IIR)과 organophilic clay 15 phr를 melt intercalation 법으로 제조하였으며, 그 결과 gas barrier 특성이 Ma-g-IIR 보다 2.5배나 향상되었다.¹¹

Liang et al.은 IIR/clay nanocomposite을 solution intercalation 법으로 제조시 melt intercalation법보다 고무기질내의 silicates의 분산성이 더 우수한 결과를 얻었다. Maiti et al.은 solution intercalation 법으로 제조된 BIMS/organoclay nanocomposite의 기계적, 동역학적 및 유동학적 특성을 평가한 결과 고무기질내에 분산된 silicates의 기인하여 BIMS compound보다 barrier 특성이 증가하는 것을 알 수 있었으며, Figure 16에 나타내었다.¹²

Table 4. Interlayer Spacing of ω -Amino Acid ($H_3N(CH_2)_{n-1}COOH$) Modified Na^+ -MMT

$H_3N-(CH_2)_{n-1}-COOH$	Interlayer spacing of the modified clay (Å)	Interlayer spacing when swollen by (ϵ -CLa) at 100°C (Å)
2	12.7	14.4
3	13.1	19.7
4	13.2	19.9
5	13.2	20.4
6	13.2	23.4
8	13.4	26.4
11	17.4	35.7
12	17.2	38.7
18	28.2	71.2

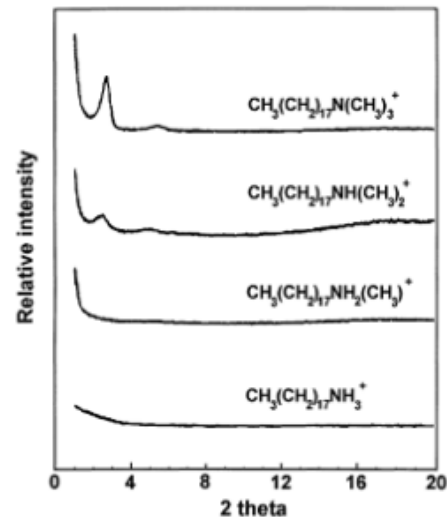


Figure 15. XRD patterns of epoxy polymer crosslinked with diamine/clay nanocomposite according to chemical structures of modifiers.

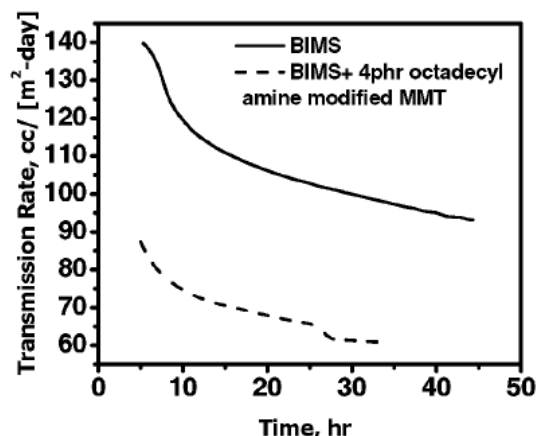


Figure 16. Barrier property of BIMS-nanocomposites.

이후 타이어 산업에 사용되는 고무를 이용한 나노복합체 연구는 1990년대 후반에 이르러 본격화 되었으나 주로 소수의 타이어 생산업체에서 연구개발 되었으며 대부분 Know-How로 플라스틱 분야에 비해서는 공개 및 발표 실적이 미미하다.

7. 고분자 나노복합체의 가능성

고분자 복합체에 있어서 가장 큰 문제점은 층상 실리케이트의 나노미터 크기 분산과 층간 미끄러짐으로 인한 피로수명의 현저한 저하이다. 층간 간격이 좁은 실리케이트 층에 이온교환 반응을 이용하여 목포 고무와 친화성이 있는 올리고머를 치환시켜 고무 사슬 삽입을 용이하게 할 수 있다. 또한 층상 실리케이트의 친수 특성을 이용하여 유화 상태의 고무에 층간을 박리시킨 상태에서 응고시켜 분산 효율을 증대시킬 수 있다.

또한 분산 및 피로 수명을 개선하기 위해, 친수성인 층상 실리케이트와 친유성인 고무간의 상호인력 증대방법으로 커플링제를 사용하거나 고무 말단을 친수성으로 개질하여 층상 실리케이트의 분산 촉진 및 추가 가교 형성으로 층간 미끄러짐의 감소 시킬 수 있다.

분산상 고무입자의 크기 및 분포, 층상 실리케이트 분산성이 기체 차단성에 미치는 영향 등을 고려한 나노복합체의 연구가 필요하며, 이를 통한 나노필러의 모폴로지를 제어할 수 있는 다양한 판상 무기질 및 분산 촉진 중간체 나노복합체 제조 기술 개발이 필요할 것으로 판단된다.

IV. 결 론

타이어 인너라이너 고차단화 기술은 타이어의 경량화, 주행 안정성, 내구력을 향상 시킬 수 있다. 기체 차단특성을 향상시키기 위하여 공기 투과 계수가 낮은 소재 및 비표면적이 넓은

판상형 필러를 적용하여 공기 차폐 특성을 향상시키는 연구가 수행되고 있으나, 나노소재와 고무와의 상용성이 낮아 분산성 저하에 따른 인너라이너의 피로수명 및 기체 차단특성이 저하되는 단점이 있다. 현재 타이어에 적용 가능한 차단성 고무 소재는 IIR, CIIR, BIIR로 제한적이며, 인너라이너의 고차단화를 이루기 위해서는 다양한 고차단성 소재의 개발 및 상업화가 가능한 나노복합체 제조 기술뿐만 아니라 이들을 효과적으로 적용할 수 있는 신개념의 타이어 설계 기술과 이에 적합한 설비 등의 개발이 동시에 필요할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. R.F. Ohm, "The Vanderbilt Rubber Handbook", R.T. Vanderbilt Company, Norwalk (1990).
2. L.K. Massey, "Permeability Properties of Plastics and Elastomers", Plastic Design Library, New York (2003).
3. E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, and E. Manias, *Adv. Poly. Sci.*, **118**, 108 (1999).
4. <http://auto.howstuffworks.com/tweel-airless-tire.com>
5. A.H. Tsou, "Morphology and Property of Nylon BIMSM DVA Innerliner Material", The 169th technical meeting, Rubber Division, ACS, May 8-10 (2006).
6. D.S. Tracey and A.H. Tsou, *Rubber World*, September 17-21 (2007).
7. M. Alexandre and P. Dubois, *Mater. Sci. Eng.*, **28**, 1 (2000).
8. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, Y. Fukushima, A. Okada, T. Kuraushi, and Kamigaito, *O. J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
9. T. Lan and T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994).
10. R.A. Vaia and E.P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 7990 (1997).
11. M. Kato, A. Tsukigase, H. Tanaka, A. Usuki, and I. Inai, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **44**, 1182 (2006).
12. M. Maiti, S. Sadhu, and A. K. Bhowmick, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **42**, 4489 (2004).