

# 테르펜 개질 페놀 수지 구조에 따른 배합고무 물성 변화

김건옥 · 김도형 · 송요순<sup>†</sup>

전남대학교 신화학소재공학과  
(2020년 3월 23일 접수, 2020년 5월 8일 심사, 2020년 5월 17일 채택)

## Change of Physical Property of Rubber Compound by Terpene Modified Phenolic Resin Structure

Kun Ok Kim, Do-Heyoung Kim, and Yo Soon Song<sup>†</sup>

Department of Advanced Chemicals & Engineering, Chonnam National University, 77, Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Republic of Korea  
(Received March 23, 2020; Revised May 8, 2020; Accepted May 17, 2020)

### 초 록

테르펜 개질 페놀 수지는 타이어의 주행 안전성과 관련 있는 웨트 트랙션과 연비와 관련된 구름저항을 개선하기 위해 사용한다. 이 시험은 테르펜 개질 페놀 수지의 기본 구조가 각각 알파 피넨, 베타 피넨, 델타 리모넨으로 달린 수지를 타이어 트레드 배합물에 첨가하여 알킬 페놀 수지의 배합물과 물성 차이를 비교하였다. 알킬 페놀 수지는 웨트 트랙션과 관련 있는 0 °C에서 탄젠트 델타가 테르펜 개질 페놀 수지와 큰 차이가 없지만 구름저항과 관련 있는 80 °C에서 탄젠트 델타가 높게 나타나 연비 개선 효과가 적었다. 테르펜 개질 페놀 수지 중 베타 피넨은 웨트 트랙션과 연비 개선 효과가 다른 수지에 비해 고르게 나타났으며, 델타 리모넨 수지는 웨트 트랙션 개선효과가 가장 좋았고, 인장강도 및 마모 성능은 알킬 페놀 수지가 비교적 높게 나왔다. 모든 테르펜 개질 수지는 구름저항에서 알킬 페놀 수지보다 우수하여 연비 개선효과 좋다고 할 수 있으며, 블랭크에 비해 다른 특성도 나아지는 효과를 보였다. 이 시험에서 사용된 페놀 수지의 특성을 참고하여 타이어 컴파운드를 배합할 때 개질된 테르펜 페놀 수지를 선택하면 웨트 트랙션, 구름저항 등의 특성을 효과적으로 개선한 컴파운드를 만들 수 있다.

### Abstract

Terpene-modified phenolic resins were used to improve the tires wet traction related to the driving safety and also rolling resistance related to fuel efficiency. In this work, alpha-pinene, beta pinene, and delta limonene resins, which constitute different basic structures of terpene-modified phenolic resins, were individually added to the tread compounds of tires and their physical properties were compared with those of the alkyl phenol resin compounds. Alkyl phenolic resins showed no significant difference in tangent delta from terpene-modified phenolic resins at 0 °C, which is related to wet traction, but showed higher tangent delta at 80 °C, which is related to rolling resistance, indicating smaller fuel efficiency improvement effects. Among the terpene-modified phenolic resins, beta pinene one showed improved wet traction and fuel efficiency compared to those of other resins. Delta limonene resin showed the best wet traction improvement effect, and alkyl phenolic resins showed relatively high tensile strength and abrasion property. All terpene-modified resins exhibited better rolling resistance than those of alkyl phenolic ones so that they can be said to have better fuel efficiency improvement effects and also to improve other properties compared to those of blanks. Terpene-modified phenolic resins could be used when mixing tire compounds referring to the properties of the phenolic resins revealed in this work, which could result in preparing compounds with improved wet traction and rolling resistance.

**Keywords:** Tread compound, Wet traction, Rolling resistance, Phenolic resin, Terpene

## 1. 서 론

타이어 배합 시 사용하는 프로세스 오일은 고무를 연화시켜 배합할 때 고무 점도를 낮춰 재료를 균일하게 혼합해준다. 프로세스 오일은 폴리 방향족 탄화수소(poly aromatic hydrocarbons, PAHs) 함량에 따라, 함량이 높은 증류 석유계(distillate aromatic, DAE) 오일, 그리고

<sup>†</sup> Corresponding Author: Chonnam National University, Department of advanced Chemicals & Engineering, 77, Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Republic of Korea  
Tel: +82-62-530-1878 e-mail: yssong@chonnam.ac.kr

Table 1. Property of Prepared Phenolic Resins

	Dropping point (°C)	Softening point (°C)	Solubility in hydrocarbon	Density	Molecular weight
Alkyl Phenolic <sup>1</sup>	140	135~150	Soluble	1.02~1.04	180
$\alpha$ -pinene <sup>2</sup>	120	115	Soluble	1.02~1.04	1,000
$\beta$ -pinene <sup>3</sup>	120	115	Soluble	1.02~1.04	2,300
d-limonene <sup>4</sup>	140	122	Soluble	1.05~1.07	1,100

<sup>1</sup> Koresin® (BASF, German), <sup>2</sup> Dertophene®A115 (DRT, France), <sup>3</sup> Dertophene®S115 (DRT, France), <sup>4</sup> Dertophen®L120 (DRT, France).

함량이 상대적으로 적은 정제된 증류 석유계(treated distillate aromatic extract, TDAE) 오일로 구분된다[1,2]. 2010년 유럽연합은 발암 물질인 PAHs 물질을 10 ppm 이상 함유하고 있는 프로세스 오일의 사용 및 이러한 오일을 사용하고 있는 타이어의 판매를 금지시켰다[3-5]. 이 때문에 기존의 타이어 산업에서 보통 사용되는 DAE 오일을 사용할 수 없게 되면서, PAHs 성분이 적은 TDAE 오일을 사용하여야 한다. 한편 TDAE 오일은 종래 DAE 오일보다 고무 가소성이 떨어지면서 타이어의 주행 안전성과 관련 있는 웨트 트래션(wet traction, 젖은 노면에서 조정 안정성)이 기존보다 낮아지는 문제가 있다. Bonnie와 Terrill은 스티렌 부타디엔 고무와 PAHs 성분이 많은 방향족 오일과 PAHs 성분이 적은 나프테닉(naphthenic) 오일이 사용된 타이어의 성능을 비교하면, PAHs 성분이 많이 배합된 타이어가 나프테닉 오일보다 탄성과 아이스 트래션(ice traction, 저온에서 조정 안정성)과 웨트 트래션이 더 좋은 결과를 보였다[6]. 타이어 제조사들은 TDAE 오일을 사용하면서 웨트 트래션과 구름저항(rolling resistance, 타이어가 굴러갈 때 손실되는 힘)을 개선하는 방법을 찾고 있고, 이것은 마찰과 미끄러짐이라는 서로 상반되는 물리적 특성이지만 두 가지 특성을 동시에 만족시키는 좋은 소재를 만드는 데 주력하고 있다. 그리고 유럽, 일본, 한국에서 시행되고 있는 타이어 라벨링 제도에 의해 소비자가 라벨에 표시된 타이어의 구름저항 및 웨트 트래션과 주행 시 생기는 소음을 판단하고 선택할 수 있게 되면서, 타이어 물성 개선에 대한 제조사들의 경쟁은 더욱 치열해지고 있다. 상기 타이어 성능을 개선하기 위한 재료 중 최근첨염수나 활염수에서 생기는 송진과 같은 부산물을 추출하고 정제하여 만든 테르펜 개질 페놀 수지(terpene modified phenolic resin)를 사용하고 있다. 이전 자연에서 추출된 로진 에스테르 수지를 재생 고무 및 고무 라텍스의 점착성을 높이기 위해 첨가해 왔지만, 테르펜 개질 페놀 수지를 타이어에 같이 배합한 것은 최근이며, 아직도 테르펜 개질 페놀 수지가 타이어의 성능에 변화를 주는 정확한 메커니즘은 밝혀지지 않았다[7-9].

이 시험은 일반 석유에서 추출한 페놀 수지와 테르펜 개질 페놀 수지를 고무에 배합하여 배합고무의 특성 변화를 관찰하였다. 페놀 수지는 타이어의 보강 수지로 많이 사용되는 알킬 페놀 수지(alkyl phenolic resin)를 선택하였고, 테르펜 개질 페놀 수지는 테르펜 류의 기본 골격이 되는 알파 피넨( $\alpha$ -pinene), 베타 피넨( $\beta$ -pinene)과 델타 리모넨(d-limonene) 수지를 선택하였다. 이 시험은 일반 페놀 수지와 테르펜 개질 페놀 수지와 물성 차이를 비교하고, 테르펜 개질 페놀 수지를 구성하는 모노머의 구조에 따라서 타이어가 요구하는 물성이 어떻게 변화하는지를 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 수지 선정과 특성

Table 1은 실험에 사용된 수지의 종류와 기본 물성이다. 알킬 페놀

수지는 석유화학 또는 석탄 건류 시 발생하는 부산물을 사용하여 만드는데 페놀과 포름 알데하이드를 산촉매에서 합성하면 노볼락(novolak) 수지가 만들어지고, 염기촉매를 이용할 경우 레졸(resol) 수지가 만들어진다. 알킬 페놀 수지는 합성고무의 부족한 점성과 가소성을 보완하기 위해 타이어의 보강 수지로 많이 사용되며 이 시험에서는 p-tert-butyl phenol을 기본으로 하는 수지를 사용하였다[10]. 테르펜은 자연에서 생성되는 휘발성 물질로 침엽수, 활엽수에서 발생하는 부산물을 정제 추출하여 만들며, 고무나 타이어 산업에서 사용되는 테르펜 개질 페놀 수지는 펄프 산업에서 생성되는 부산물에서 추출한다[11]. 테르펜 개질 페놀 수지는 구조에 따라 알파 피넨, 베타 피넨, 델타 리모넨을 주성분으로 갖고, 수소를 첨가하여 스티렌과 결합하여 다양한 형태의 개질 수지로 사용하며, 대부분 점착성 수지로서 목재 및 라벨, 고무 산업에 사용된다. 이 시험에서는 고무 혼합공정에서 쉽게 도달하는 온도인 110~130 °C의 연화점(軟化點, melting point)을 갖는 페르펜 개질 수지를 시료로 선택하여 사용하였다.

Figure 1은 시험에 사용된 4가지 수지를 구성하는 모노머의 주요 구조로 알킬 페놀릭 수지는 사용된 알킬기가 대부분 butyl로서 p-tert-butylphenol이 대부분인 수지이다. 테르펜 페놀릭 수지는 Figure 1의 테르펜이 주성분이며 다양한 천연물질을 포함하기 때문에 분자량이 알킬 페놀릭 수지보다 훨씬 크다.

Figure 2는 알킬 페놀 수지와 테르펜 개질 페놀 수지의 FT/IR 피크이다. 페닐기에 나타나는 500~1500 사이의 C-H, C=C 피크가 알킬 페놀 수지는 테르펜 개질 페놀 수지보다 뚜렷하게 나타난다. 그리고 알파 피넨, 베타 피넨, 델타 리모넨 수지의 경우 서로 피크 차이가 거의 없는 것에 반하여 알킬 페놀 수지는 벤질기의 영향을 더 받아 더 뚜렷한 피크를 보인다.

알킬 페놀 수지는 고무의 매트릭스에 쉽게 흡수되며 이러한 물질을 고무산업에서는 잘 젖는 물질 또는 상용성이 좋은 물질로 정의한다. 이러한 알킬 페놀 수지의 특성 때문에 비경화성 페놀 수지가 고무산업에서 고무의 가소성을 높여 재료간의 균일한 혼합을 도와주는 마지 프로세스 오일과 같은 효과의 배합 조제로 사용된다[12].

나머지 3종의 테르펜 개질 페놀 수지는 알킬 페놀 수지에 비해 연화점이 낮고, 분자량은 1000 이상이며, 알킬 페놀 수지에 비해 약한 수소결합을 가지고 있고, 알킬 페놀 수지와 같이 고무에 잘 젖는 특성을 가지고 있다.

### 2.2. 고무 배합물 재료, 조성 및 배합 방법

Table 2는 이 시험에 사용된 배합물의 조성으로 특별히 실리카를 50 phr (per hundred rubber by weight)을 포함하고 있다. 전통적인 고무 산업은 카본블랙을 고무 보강성 필러로 사용하였지만 최근 타이어의 연비성능을 개선하기 위해 구름저항을 낮추는 배합 방법인 카본블랙 대신 실리카의 배합량을 늘리는 방향으로 바뀌고 있다. 그렇지만 실리카는 극성이 크기 때문에 비극성의 고무에 배합하기 까다롭고, 배

Table 2. Material Composition of Prepared Compounds

(unit: PHR)<sup>1</sup>

Material	Blank	Alkyl phenolic	$\alpha$ -pinene	$\beta$ -pinene	d-limonene
Buna <sup>®</sup> VSL5025 <sup>2</sup>	70	70	70	70	70
KBR01 <sup>3</sup>	30	30	30	30	30
Zeosil <sup>®</sup> 200MP <sup>4</sup>	50	50	50	50	50
N234 black <sup>5</sup>	10	10	10	10	10
Si69 <sup>6</sup>	5	5	5	5	5
Vivatec500 <sup>7</sup>	20	20	20	20	20
Stearic acid <sup>8</sup>	1	1	1	1	1
6PPD <sup>9</sup>	2	2	2	2	2
IPPD <sup>10</sup>	1	1	1	1	1
TMQ <sup>11</sup>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Antilux654 <sup>12</sup>	1	1	1	1	1
Alkyl Phenolic	0	8	0	0	0
$\alpha$ -pinene	0	0	8	0	0
$\beta$ -pinene	0	0	0	8	0
d-limonene	0	0	0	0	8
ZnO <sup>13</sup>	3	3	3	3	3
DPG <sup>14</sup>	2	2	2	2	2
CBS <sup>15</sup>	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Sulfur <sup>16</sup>	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Total	198.5	206.5	206.5	206.5	206.5

<sup>1</sup> Part per hundred parts of rubber, by weight; <sup>2</sup> Solution SBR: Vinyl 50%, SBR 25%, TDEA 27.3%, Lanxess German; <sup>3</sup> Butadiene Rubber: Purity 100%, KKPC (Kumho Petrochemical Co.Ltd.) Korea; <sup>4</sup> Precipitated Silica: BET215 (m<sup>2</sup>/g), Solvay Korea, Korea; <sup>5</sup> Carbon black: Iodine Adsorption 120 (g/kg), OCI, Korea; <sup>6</sup> Bis-(3-(triethoxysilyl)-propyl)-tetrasilane: purity 99%, Evonik, German; <sup>7</sup> Treated Distillated Aromatic Extracted process oil, H&R KG; <sup>8</sup> Stearic acid 65%, Palmit acid 35% LG chem, Korea; <sup>9</sup> Kumanox<sup>®</sup> 13: Melting point 47~52 °C, KKPC, Korea; <sup>10</sup> Kumanox<sup>®</sup> 3C: Melting point 70 °C, KKPC, Korea; <sup>11</sup> Kumanox<sup>®</sup> RD Melting point 65 °C, KKPC, Korea; <sup>12</sup> Congeling point 65 °C, Rheinchemie, German; <sup>13</sup> Purity 99.9%, SB Chemical, Korea; <sup>14</sup> KUMAC D (1,3-diphenylguanidine), melting point > 144 °C, KKPC, Korea; <sup>15</sup> KUMAC NS (Tetra methyl thiram mono sulfide, melting point 103 °C, KKPC, Korea; <sup>16</sup> MIDAS Purity 99.9%, Miwon chemical, Korea.



Figure 1. Chemical structure of phenolic resins.

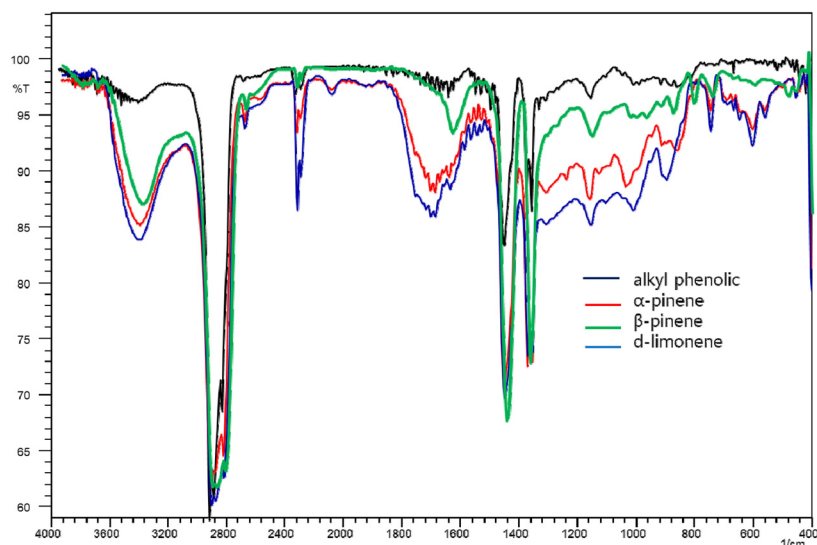


Figure 2. FT/IR peak of prepared resins.

Table 3. Mixing Specification by ASTM D3191

Stage	Time (s)	Material
First pass	0~60	Polymer
	61~150	30 silica, 5 silane, carbon black, stearic acid
	151~360	20 silica, 3 silane, process oil, antioxidant, Wax
	360~dump at 160 °C	
Second pass	0~270	First pass + ZnO
After 24 h		
Final pass	0~30	Second pass
	30~90	Sulfur, accelator
	90~dump at 130 °C	
Finish		

합 시 많은 에너지와 비용이 들어 무한정 실리카 배합량을 늘릴 수 없고, 실리카 타이어의 경우 주행 시 발열이 커지며 마모성능이 떨어지는 특징이 있다[13]. 고무 배합 시 실리카를 균일하고 안정적으로 배합하기 위해서는 실란이 포함된 커플링제(silane coupling agent)를 사용하면 실리카 표면의 높은 극성을 개질하여 실리카가 더 쉽게 고무 분자 사슬과 연결된다[14]. 이 시험에서는 커플링제와 함께 실리카 표면의 극성을 낮추고 배합 시 고무 점도를 떨어트리기 위해 지방산 알칼리 금속 비누를 분산 보조제로 사용하는데, 이러한 통상 금속 비누에 사용되는 금속 원소는 아연이며 전통적으로 아연화합물은 고무 산업에서 가황 단계에서 활성화제로 작용하며 지방산과 결합시키면 고무 점도를 낮추는 기능을 한다.

그 외 배합에 필요한 활성화제, 가교제, 촉진제 및 산화 방지제는 고무 배합에 사용되는 일반적인 재료를 사용하였다.

고무 배합할 때 알킬 페놀 수지의 녹는점이 높기 때문에 배합 초기부터 믹서기에 투입하고, 테르펜 개질 페놀 수지는 중간 정도의 녹는 점으로 배합 중간에 넣는 것이 관례이나 녹는점 차이가 20 °C 정도이고, 1차 배합의 종료 온도를 160 °C로 충분히 높였기 때문에 같은 배합 초기 단계에 투입하였다.

시험용 반바리 믹서기(KDS-1, Korea Mtec.)의 부하가 높게 걸리지 않도록 배합하면서 실리카를 단계별로 나누어 투입하고 ASTM D 3191 (Table 3)표준에 따라 배합하였다.

### 2.3. 고무 배합물 물성 시험 방법

배합이 끝난 고무는 레오 미터(MDR2020, Myungji)와 무니 점도계(MV100, Myungji)를 사용하여 배합물의 가황도와 고무 점도를 측정하고, 시험용 가열 프레스(Heat Press, Hyundai Inc.)를 사용하여 180 °C 온도, 100 kg/cm<sup>2</sup> 압력으로 10 min 동안 가황하였다. 가황 시편을 만능시험기(UTM, TO102, Testone)를 사용하여 일반 물성을 측정하고, DIN 마모시험기(TO200D, Testone)를 사용하여 마모 특성을 시험하였다.

### 2.4. 동적 기계적 분석(DMA, dynamic mechanical analysis)

시간-온도 중첩 이론에 따라 0 °C에서 탄젠트 델타( $\tan \delta$ ) 값은 웨트 트랙션과 관련된 특성을 나타낸다. 이때는 히스테리시스가 클수록 노면과 미끄러짐이 적고 제동이 잘되므로 0 °C에서  $\tan \delta$  값이 높을수록 웨트 트랙션이 좋다고 알려져 있다[15]. 고온영역에서 필러-필러 네트워크가 반복 변형에 의해서 쉽게 깨어지고 이때 발생하는 에너지 손실이 적을수록 자동차 주행 중 타이어에서 발생하는 열축적이 적은

Table 4. Performance Parameter as Temperature Region of DMA

Temperature zone (°C)	Feature	Performance parameter
-60 to -40	T <sub>g</sub>	Abrasion
-20	-	Low-temperature properties
0 to +20	-	Wet traction
+40 to +80	-	Rolling resistance
+80 to +100	-	Heat build-up

Table 5. Size of Specimen and DMA Operation Conditions

Specimen size (mm)	Mode	Temp. control (°C)	Temp. speed (°C/min)	Frequency (Hz)	Strain (%)
40 × 6 × 2	Tension	-60~80	5	10	0.5

것으로 알려져 있다. 따라서 80 °C에서의  $\tan \delta$  값이 낮을수록 구름저항이 감소됨으로 차량의 연비를 절감할 수 있다. Table 4에서는 온도 범위에 따른 점탄성 측정기의  $\tan \delta$ 의 해석을 표시하였다.

이 시험에서는 DMA (EPLEXOR<sup>®</sup> 500N, GABO GmbH)를 사용하여 Table 5를 따라 만들어진 시편과 DMA 조건으로 시험하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 배합고무의 미가황 고무 특성

Table 6은 미가황 배합물의 무니 점도(mooney viscosity)이며 수지를 포함하는 컴파운드가 블랭크에 비해 낮게 나타나는데, 페놀 수지는 고무에 잘 젖는 물질로 상용성이 좋기 때문에 고무 배합 시 프로세스 오일처럼 작용한다. 특히 베타 피넨 수지를 사용한 배합고무는 무니 점도가 가장 낮은 특성을 보여 가공성이 낫아지는 특성을 보였다. 스코치(scorch) 특성은 가황하기 전의 컴파운드가 상온에서 부분적으로 가황되어 흐름성을 잃게 되는 현상을 일컫는데, 스코치 특성을 판단할 때 무니 점도 측정 시 T35에 도달하는 시간이 짧을수록 불리한 것으로 판단한다[16]. 스코치 특성은 블랭크 시료와 비교 시 알킬 페놀 수지 및 테르펜 개질 페놀 수지는 거의 영향을 받지 않는 것으로 보인다.

고무의 가황도는 가황에 걸리는 시간 및 토크를 측정하는 방법으로 통상 Tc90 (완전 경화의 90%에 도달하는 시간)으로 가황속도를 판단한다. 가황속도는 배합에 사용된 수지에 따라 영향을 받는데 대부분 극성을 가진 첨가제는 전하를 띄는 가황 조제의 기능을 떨어뜨려 가황속도를 낮춘다. Table 6에서 보면 수지를 포함하는 컴파운드의 Tc90은 블랭크에 비해 늘어나는 경향을 보이며, 수지에 포함된 페놀의 극성과 초기 무니 점도가 낮기 때문에 Tc90에 도달하는 시간이 늘어나는 것으로 보인다.

### 3.2. 배합 고무의 가황 후 물리적 특성

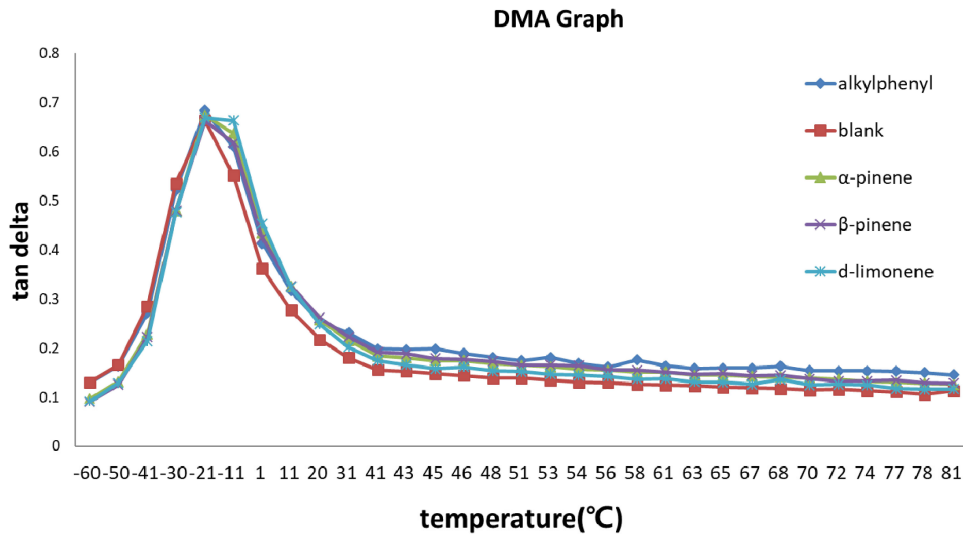
Table 7은 가황된 배합고무의 물리적 특성으로 인장강도 및 모듈러스(Modulus 100%, 300%)는 블랭크 시료에 비해서 페놀 수지 배합에서 개선되는 경향을 보였으며 수지간의 차이는 비교적 미미한 수준이다. 알킬 페놀 수지는 고무배합에서는 보강 수지로 사용되는데 배합 단계에서 컴파운드 재료들의 균일한 분산을 도와주고, 페놀 수지가 고무 분자 사이로 쉽게 젖는 특성으로 필러로 사용되는 카본과 실리

**Table 6. Mooney Viscosity and Rheometer Data of Prepared Compounds**

Characteristics		Blank	Alkyl phenolic	$\alpha$ -pinene	$\beta$ -pinene	d-limonene
Mooney viscosity	Initial viscosity	141.2	115	115.9	107.8	115.8
	T5 (min)	8:14	8:55	8:43	8:53	8:48
	T35 (min)	14:33	13:50	13:31	14:40	13:38
	ML1+4	85.5	77.1	82.2	71.9	78.6
Rheometer	ML (dNm)	8.4	7.3	7.6	7.3	7.2
	MH (dNm)	33.2	29.5	29.6	29.9	27.8
	Tc50 (min)	1:19	1:20	1:22	1:27	1:20
	Tc90 (min)	3:51	4:20	4:35	4:32	4:18

**Table 7. Original Physical Properties of Prepared Compounds**

		Blank	Alkyl phenolic	$\alpha$ -pinene	$\beta$ -pinene	d-limonene
Physical property	Tensile strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	2,783	2,882	2,790	2,979	2,714
	100%M (kgf/cm <sup>2</sup> )	568	582	570	483	502
	300%M (kgf/cm <sup>2</sup> )	2,629	2,680	2,591	2,521	2,778
	Elongation (%)	314	319	305	346	307
	Hardness (shore A)	75	70	71	69	69
DIN abrasion	Specific gravity	1.227	1.222	1.219	1.218	1.217
	Abrasion, mm <sup>3</sup>	127	106	107	112	112



**Figure 3. The graph of tangent delta by temperature.**

카를 낮은 폴리머 점도에서 균일하게 섞어주는데, 고무 매트릭스 내에 묻쳐있던 필러의 분산이 쉬워지고, 얽혀있는 고무 사슬이 쉽게 풀리면서 배합에 유리한 상태가 된다. 그리고 페놀 수지와 고무 분자 간에 약한 수소결합으로 생기는 결합력이 보강효과를 주는 것으로 알려졌다. 마모 특성에서도 페놀 수지를 포함한 배합물의 결과가 블랭크보다 좋았는데, 페놀 수지의 고무에 대한 보강성 효과이며, 개선효과는 알킬 페놀 수지가 테르펜 개질 수치보다 좋게 나타났다.

**3.3. 배합 고무의 동적 및 기계적 분석**

Figure 3은 각 시료의 DMA 결과 중 -60°C에서 80°C까지의 tan δ

를 나타냈다. 배합물의 유리전이 온도(T<sub>g</sub>)는 수지가 첨가됨에 따라 낮아지는 경향을 보인다. 테르펜 개질 페놀 수치 중 알파 피넨 수지의 유리전이 온도가 타 시료보다 높았다. 일반적으로 폴리머는 반 데르 발스(van der Waals) 힘으로 결합되어 있고, 여기에 수지가 섞이게 되면 폴리머와 수지 사이에 반 데어 발스 힘과 수소결합이 공존하게 된다[17]. 이때 외부에 열이 가해지면서 분자가 유동성을 갖게 되면 반 데어 발스 힘만 존재하는 폴리머보다 반 데르 발스 힘과 수소결합이 공존하는 폴리머가 원래의 형태로 돌아가려는 힘 즉 탄성이 좋아진다고 할 수 있다.

T<sub>g</sub>가 낮아지게 되면 낮은 온도에서 탄성이 생기면서 제동력이 올라

Table 8. The DMA Property (Tg and Tan  $\delta$ ) of Prepared Compounds

	Blank	Alkyl phenolic	$\alpha$ -pinene	$\beta$ -pinene	d-limonene
Glass transition, Tg, $^{\circ}\text{C}$	-15.41	-21.43	-23.32	-21.49	-21.35
tan $\delta$	0	0.342	0.375	0.403	0.419
	80	0.153	0.198	0.153	0.162

가는 특성이 있고, 유리 영역 이후의 고무 평탄 영역(rubbery plateau region)에서의 tan  $\delta$ 는 높을수록 웨트 트랙션 성능이 높다고 예상하는데 이는 타이어가 노면과 접촉 시 더 많은 영역에서 접촉하여 제동 성능이 우수하다고 말할 수 있다[18].

반면 주행 시 발생하는 열에 의해 온도가 컴파운드의 온도가 높아지면, 즉 고무의 온도가 70~80  $^{\circ}\text{C}$ 에 이를 때 tan  $\delta$ 가 높으면 이는 분자사슬의 풀림 또는 필러-필러 네트워크의 파괴 등을 의미하며 이로 인한 발열과 에너지 손실로 히스테리시스 커지게 된다. 즉 주행할 때 탄성의 증가로 회복과 수축에 의한 에너지 손실이 커지면서 구름 저항이 커지게 된다.

Table 8의 결과에서 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 알킬 페놀 수지의 tan  $\delta$ 가 테르펜 개질 페놀 수지 보다 높게 나타난다. 즉 웨트 트랙션 성능은 올라가지만 구름저항이 블랭크 컴파운드보다 낮아진다는 것을 알 수 있다. 프로세스 오일 또는 페놀 수지는 필러-필러 네트워크, 필러-폴리머 네트워크를 더 유연하게 연결해주는 기능을 하는데, 이 시험에서는 알킬 페놀 수지에 비해 테르펜 개질 페놀 수지가 80  $^{\circ}\text{C}$  온도에서 tan  $\delta$ 가 낮게 나타났다. 테르펜 개질 페놀 수지의 구조에 따라 차이는 있지만 모든 구조에서 알킬 페놀 수지에 비해 히스테리시스가 낮게 나타난 것을 확인할 수 있다.

테르펜 개질 페놀 수지 중 알파 피넨 수지는 0  $^{\circ}\text{C}$ 에서 tan  $\delta$ 가 베타 피넨 보다 낮고, 베타 피넨 수지는 0  $^{\circ}\text{C}$ 에서 tan  $\delta$ 가 다른 수지보다 높고, 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 tan  $\delta$ 도 낮아서 수지 중 가장 좋은 성능을 보였다. 그리고 델타 리모넨 수지는 0  $^{\circ}\text{C}$ 에서 tan  $\delta$ 가 가장 높아서 제동력 개선 효과를 기대할 수 있었다.

### 3.4. 물성과 성능의 종합 고찰

Figure 4는 실험에 사용된 컴파운드의 물성 중 타이어의 성능과 관련된 항목을 그래프로 표시하여 비교하였다. 그래프를 보면 페놀 수지를 사용한 컴파운드는 무니 점도가 낮아져 배합 성능은 개선되고, 인장강도와 연신률이 높아지면서 배합 고무의 일반 물성이 개선되는 것을 볼 수 있다. 알킬 페놀 수지는 분명하게 연비 개선효과가 떨어지지만, 마모 성능은 개선됨을 보인다. 테르펜 개질 페놀 수지는 구조에 따라 델타 리모넨 수지가 웨트 트랙션이 개선되는 것을 볼 수 있고, 베타 피넨 수지는 웨트 트랙션과 연비 개선효과에서 고르게 개선된 성능을 보였다.

일반적으로 테르펜 개질 페놀 수지는 분자량에 따라 80~160  $^{\circ}\text{C}$ 까지 녹는점을 가지고 있고 고무 배합 시 녹는점이 110~130  $^{\circ}\text{C}$  사이의 수지를 선택하여 사용한다. 또 이 시험에서 사용된 알파 피넨, 베타 피넨과 델타 리모넨의 기본적인 3가지 구조만 사용하는 것보다 3가지 구조에 스티렌과 결합시키거나 두 가지 이상의 구조를 혼용하여 사용한다. 고무 컴파운드 설계 시 일반적으로 반복 실험에 의해 가장 좋은 성능을 보이는 수지를 선택하여 사용하게 되는데 이 실험의 결과를 참고하면 효율적으로 페놀 수지를 적용할 수 있다. 예를 들어 고무 배합 시 웨트 트랙션을 개선하고 싶을 때는 델타 리모넨 수지를 사용하고, 회전저항 성능을 개선할 때는 베타 피넨 수지를 사용하고, 마모를

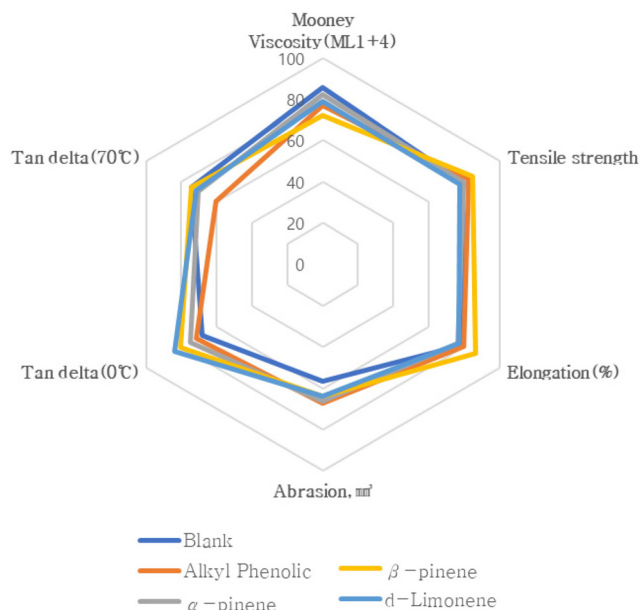


Figure 4. Performance diagram of prepared compounds.

개선하고 싶을 때는 알킬 페놀 수지를 하는 것이 유리하다. 그리고 테르펜 개질 페놀 수지를 합성할 때도 각각의 구조가 갖는 물성 개선효과를 고려하여 결합시키면 더 우수한 성능의 수지를 개발할 수 있을 것으로 기대된다.

## 4. 결 론

타이어 성능을 개선시키기 위해 테르펜 개질 페놀 수지를 사용한 배합고무의 물성 특징을 분석 설명하였다.

배합고무를 가황하여 타이어의 성능에 가장 영향을 끼치는 웨트 트랙션과 구름저항의 두 요구 조건에 맞는 물성을 조사한바 테르펜 변성 페놀 수지 종류에 따라 차이점을 발견하였다. 현재 타이어 산업에서 점점 중요성이 커지는 페놀수지, 테르펜 페놀 수지는 향후 다양하고 기능에 따라 세분화되어 적용될 것으로 예상되며, 동적 안정성과 구름저항의 요구 조건에 맞는 재료 물질의 차이가 있는바 이를 적절히 혼합하면 맞춤형 타이어 성능을 제안할 수 있음을 보여주었다. 자동차 산업이 점차 환경 규제에 대응하는 방향으로 발전하는 추세에 맞춰 타이어의 성능을 친환경과 안전성을 만족시키는 재료를 찾는 노력은 앞으로 계속될 것이다.

## References

1. J. S. Dick, *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*, 2<sup>nd</sup> ed., 311-312, Hanser Gardner Publication, Inc,

- Cincinnati, USA (2009).
2. V. Deniz, Substitution of aromatic processing oils in rubber compounds, *KGK Rubber Point*, **64**, 48-51 (2011).
  3. International Agency for Research on Cancer Monographs Evaluation of Carcinogenic Risk, Lyon, France, 32 (1983).
  4. International Agency for Research on Cancer: Mineral oils. In: *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*, 33 (1984).
  5. S. M. A. Doak, V. K. H. Brown, P. F. Hunt, J. D. Smith, and F. J. C. Roe, The carcinogenic potential of twelve refined mineral oils following long-term topical application, *Br. J. Cancer*, **48**, 429-436 (1983).
  6. S. Bonnie and Ed Terrill, *Sustainable Processing oils in Low RR Tread Compounds*, Akron Rubber Development Laboratoru, INC., Ohio, USA. (2011).
  7. W. P. Wolf, Rubber composition containing improved tackifiers, *US Patent*, 20070037908A1 (2007).
  8. W. P. Wolf and A. Deshpande, Tires and tread formed from phenol-aromatic-terpene resin, *US Patent*, 8637606B2 (2014).
  9. H. Otuskuki, Pneumatic tire, *US Patent*, 2017/0158844A1 (2017).
  10. A. Ayuta, Phenolic resin for reinforcing rubber, *Network Polymer*, **33**, 281-288 (2012).
  11. R. Mildenberg, M. Zander, and G. Collin, *Hydrocarbon Resin*, 32, VCH Publishers, Inc., New York, USA (2008).
  12. Y. S. Song and K. O. Kim, Interfacial tacky and adhesive characteristics between tire tread compounds and rubber cement, *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 399-404 (2018).
  13. G. Seo, D. I. Kim, S. J. Kim, C. S. Ryu, J. K. Yang, and Y. G. Kang, Reinforcement of rubber properties by carbon black and silica fillers: A review, *Elastomers Compos.*, **52**, 114-130 (2017).
  14. B. H. Park and J. H. Go, Study of physical properties and tire performance by using payne effect of tread, *J. Adv. Eng. and Tech.*, **6**, 175-179 (2013).
  15. D. W. Kim, B. H. Seo, H. J. Kim, H. J. Paik, J. W. Kang, and W. H. Kim, Mechanical properties of acrylonitrile functionalized emulsion SBR/silica compounds, *Elastomer Compos.*, **47**, 54-64 (2012).
  16. D. H. Chang, *Vulcanization and Physical Properties of Rubber Compound*, Ph.D Dissertations, Geonnam University (1996).
  17. N. Vleugels, W. P. Wolf, W. K. Dierkesa, and J. W. M. Noordermeer, Influence of oligomeric resins on traction and rolling resistance of silica tire treads, *Proceedings of Technical Meeting of Rubber Division, ACS*, Oct. 8 (2013).
  18. S. H. Jang, X. X. Li, Q. Li, D. H. Lee, and U. R. Cho, Study on properties for SBR/ENR blend filled with silica, *Polymer (KOREA)*, **42**, 106-111 (2018).

#### Authors

Kun Ok Kim; M.S., Graduate Student, Department of Advanced Chemicals & Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Republic Korea; mrkkn@naver.com

Do-Heyoung Kim; Ph.D, Prof, Department of Advanced Chemicals & Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Republic Korea; kdhh@jnu.ac.kr

Yo soon Song; Ph.D, Prof., Department of Advanced Chemicals & Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Republic Korea; yssong@chonnam.ac.kr