



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0132265
(43) 공개일자 2023년09월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 36/22 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)
C08F 2/26 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08F 4/30 (2006.01) C08F 6/22 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 3/26 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08L 21/00 (2006.01)
C08L 47/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 36/22 (2013.01)
B60C 1/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0029566

(22) 출원일자 2022년03월08일

심사청구일자 2022년03월08일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

오정석

경상남도 진주시 새평거리 25, 101동 604호(평거동, 더 퀸즈웰가)

프라나베쉬 사후

경상남도 진주시 내동면 신율길 9, 204호

(74) 대리인

특허법인충현

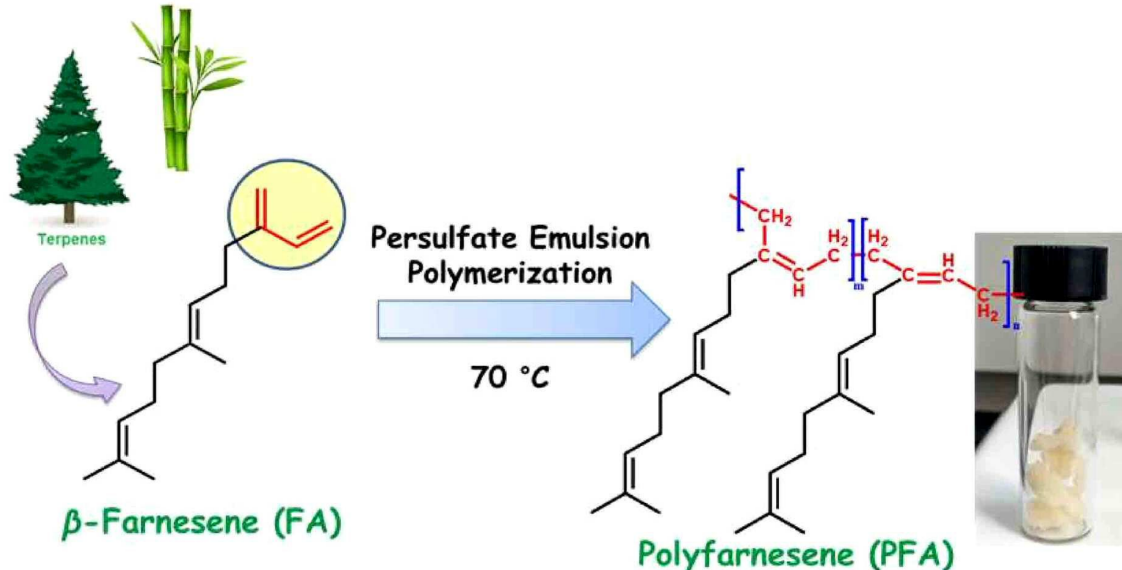
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 파르네센 중합체 제조방법

(57) 요약

본 발명은 지속 가능하고 우수한 동적 기계적 특성과 열 안정성을 갖는 파르네센 중합체를 제조하는 방법과 이를 통해 제조된 파르네센 중합체 및 이의 용도에 관한 것으로, 이를 통해 제조된 파르네센 중합체는 바이오매스에서 파생된 지속 가능할 뿐만 아니라, 제조과정에서 촉매 및 무용매 조건에서 간단하고 친환경적으로 합성되므로, 타이어 등으로 인한 환경문제를 해결할 수 있는 새로운 바이오소재로 활용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 2/26 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
C08F 4/30 (2013.01)
C08F 6/22 (2013.01)
C08K 3/04 (2013.01)
C08K 3/26 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08L 21/00 (2013.01)
C08L 47/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173800
과제번호	K_G012001512201
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발(R&D)
연구과제명	바이오 및 재활용 소재 활용 친환경 탄성체 기술개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	금호석유화학(주)
연구기간	2021.04.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 분산매, 설포숙시네이트계 유화제(emulsifier) 및 완충제를 혼합하여 수성 미셀(micelle)을 형성하는 단계;
- b) 상기 수성 미셀 혼합액에 파르네센(farnesene) 단량체를 첨가하여 수성 에멀전을 제조하는 단계; 및
- c) 상기 수성 에멀전 용액에 라디칼 중합개시제를 첨가하여 유화중합하는 단계;를 포함하는 파르네센 중합체(farnesene polymer)의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 b) 단계는 70 ℃ 내지 100 ℃에서 수행하는 것을 특징으로 하는 파르네센 중합체(farnesene polymer)의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 c) 단계 이후,

d) 상기 폴리머 에멀전에 응고제를 첨가하여 응고하고(coagulation), 세척 및 건조하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 파르네센 중합체(farnesene polymer)의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유화제는 소듐 라우릴 설페이트(sodium lauryl sulfate, SLS), 소듐 도데실 벤젠 술포네이트(sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS), 소듐 도데실 알킬설페이트(sodium dodecyl alkylsulfate, SDS), 암모늄 라우릴 설페이트(ammonium lauryl sulfate, ALS), 소듐 세틸 스테아릴 설페이트(sodium cetyl stearyl sulfate), 소듐 라우릴 에테르 설페이트(sodium lauryl ether sulfate, SLES) 및 석시네이트(succinate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 파르네센 중합체(farnesene polymer)의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 완충제는 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 파르네센 중합체(farnesene polymer)의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 라디칼 중합 개시제는 과황산암모늄(ammonium persulfate; APS), 과황산칼륨(potassium persulfate) 및 과황산나트륨(sodium persulfate)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 파르네센 중합체(farnesene polymer)의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 분산매, 유화제, 완충제 및 라디칼 중합 개시제는 파르네센 단량체 100 중량부에 대하여 각각 100 내지

500 중량부, 0.1 내지 10 중량부, 0.1 내지 10 중량부 및 0.1 내지 10 중량부 포함되는 것을 특징으로 하는 파르네센 중합체(farnesene polymer)의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 c) 단계는 질소 분위기 하에서, 10 내지 100 °C 유화 중합 온도에서 1 내지 60 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 파르네센 중합체(farnesene polymer)의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 파르네센 중합체(farnesene polymer)는 70 내지 80% 수율로 생성되는 것을 특징으로 하는 파르네센 중합체(farnesene polymer)의 제조방법.

청구항 10

제1항에 따라 제조된 파르네센 중합체; 및 카본블랙 또는 실리카 충전제;를 포함하는 고무 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 파르네센 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 30,000 내지 100,000 Da인 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 조성물은 가교제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 카본 블랙 또는 실리카 충전제는 파르네센 중합체 100 중량부를 기준으로 10 내지 100 중량부 포함되는 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 조성물의 유리전이온도(T_g)는 -80 °C 내지 -20 °C인 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 15

제10항에 따른 고무 조성물을 포함하는 타이어.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 파르네센 중합체 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 지속 가능하고 우수한 동적 기계적 특성과 열 안정성을 갖는 파르네센 중합체를 제조하는 방법과 이를 통해 제조된 파르네센 중합체 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 테르펜은 침엽수와 같은 다양한 식물, 제비 나비와 같은 몇몇 곤충에 의해 합성되는 2차 대사산물 화합물이다. 이 중에서도 페르네센(farnesene)은 다양한 재생성 공급원으로부터 수득가능하기 때문에 이들 화합물은 환경친화적이고 재생가능한 폴리머를 제조할 수 있어, 이상적인 단량체라고 할 수 있다.

- [0003] 종래 엘라스토머(elastomer)의 제조방법으로는 용액 혼합법(solution blending), 용융 블렌딩법(melt-blending), 초임계 유체법(Supercritical fluid technology), 유화중합법(emulsion polymerization) 등이 알려져 있다. 하지만 이러한 기존의 방법들은 낮은 가공성(Processability) 및 생산 수율(Yield), 낮은 용해도, 높은 제조비용과 같은 문제들이 있다. 예를 들어, 용액 혼합법(solution blending)은 공정이 매우 단순하고 접근성이 우수해 가장 쉽고 많이 사용되는 방법이지만, 효율이 매우 낮고 반응 시간이 긴 단점이 있다.
- [0004] 유화중합의 경우, 유화조건에 따라 입자의 크기가 달라져 제품의 표준화가 어렵고, 유화의 정도 혹은 엘라스토머의 입자 사이즈의 불균일화로 인하여 사용감을 동일하게 나타내기 어렵다는 단점이 있다.
- [0005] 페르네센 단량체를 이용한 엘라스토머(elastomer)의 제조는 부타디엔, 이소프렌보다 단량체의 휘발성이 낮아 대기압에서 중합이 가능하므로, 공정의 단순화가 가능하나, 가압 반응기의 사용이 동반되어야 한다는 어려움이 있다. 그 밖의 중합 기술을 사용하더라도 달성가능한 Tg에 대한 제약이 있다.
- [0006] 따라서 상기의 페르네센 단량체를 이용하여 높은 Tg를 갖는 엘라스토머 조성물을 합성하면서 우수한 상용성을 유지할 수 있는 제조방법의 개발 및 최적화가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 우수한 물리적 특성 및 열적 안정성을 갖는 파르네센 중합체(farnesene polymer)를 환경친화적인 공정을 통해 대량 생산할 수 있는 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은 상술한 제조방법으로 제조된 우수한 물리적 특성 및 열적 안정성을 갖는 파르네센 중합체(farnesene polymer)를 포함하는 고무 조성물 및 이의 용도를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, a) 분산매, 설포숙시네이트계 유화제(emulsifier) 및 완충제를 혼합하여 수성 미셀(micelle)을 형성하는 단계; b) 상기 수성 미셀 혼합액에 파르네센(farnesene) 단량체를 첨가하여 수성 에멀전을 제조하는 단계; 및 c) 상기 수성 에멀전 용액에 라디칼 중합개시제를 첨가하여 유화중합하는 단계;를 포함하는 파르네센 중합체(farnesene polymer)의 제조방법을 제공한다.
- [0010] 상기 b) 단계는 70 ℃ 내지 100 ℃에서 수행하는 것일 수 있다.
- [0011] 상기 c) 단계 이후, d) 상기 폴리머 에멀전에 응고제를 첨가하여 응고하고(coagulation), 세척 및 건조하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0012] 상기 유화제는 소듐 라우릴 설페이트(sodium lauryl sulfate, SLS), 소듐 도데실 벤젠 술포네이트(sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS), 소듐 도데실 알킬설페이트(sodium dodecyl alkylsulfate, SDS), 암모늄 라우릴 설페이트(ammonium lauryl sulfate, ALS), 소듐 세틸 스테아릴 설페이트(sodium cetyl stearyl sulfate), 소듐 라우릴 에테르 설페이트(sodium lauryl ether sulfate, SLES) 및 석시네이트(succinate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0013] 상기 완충제는 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0014] 상기 라디칼 중합 개시제는 과황산암모늄(ammonium persulfate; APS), 과황산칼륨(potassium persulfate) 및 과황산나트륨(sodium persulfate)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0015] 상기 분산매, 유화제, 완충제 및 라디칼 중합 개시제는 파르네센 단량체 100 중량부에 대하여 각각 100 내지 500 중량부, 0.1 내지 10 중량부, 0.1 내지 10 중량부 및 0.1 내지 10 중량부 포함되는 것일 수 있다.
- [0016] 상기 c) 단계는 질소 분위기 하에서, 10 내지 100 ℃ 유화 중합 온도에서 1 내지 60 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0017] 상기 파르네센 중합체(farnesene polymer)는 70 내지 80% 수율로 생성되는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위하여, 상술한 제조방법에 따라 제조된 파르네센 중합체; 및 카본 블랙 또는 실리카 충전제;를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.

- [0019] 상기 파르네센 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 30,000 내지 100,000 Da일 수 있다.
- [0020] 상기 조성물은 가교제를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 상기 카본 블랙 또는 실리카 충전제는 파르네센 중합체 100 중량부를 기준으로 10 내지 100 중량부 포함되는 것일 수 있다.
- [0022] 상기 가교제는 파르네센 중합체 100 중량부를 기준으로 1 내지 7 중량부 포함되는 것일 수 있다.
- [0023] 상기 조성물의 유리전이온도(T_g)는 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위하여, 상기 고무 조성물을 포함하는 타이어를 제공한다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따른 파르네센 중합체(farnesene polymer)의 제조방법으로 제조할 경우, 고분자량의 파르네센 중합체를 무촉매 및 무용매 조건에서 간단하고 친환경적으로 얻을 수 있으므로, 타이어 등으로 인한 환경문제를 해결할 수 있는 새로운 바이오소재로 활용될 수 있다.
- [0026] 게다가 친환경적 바이오매스에서 파생되는 파르네센 단량체를 통해 제조되므로, 지속가능한 소재로 활용될 수 있다.
- [0027] 또한, 제조공정의 조건의 최적화를 통해 높은 유리전이온도를 갖는 파르네센 중합체를 제공할 수 있으므로, 엘라스토머(elastomer)로써 동적 기계적 특성과 열 안정성을 극대화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 파르네센 중합체(PFA)의 합성과정을 개략적으로 도시한 도면이다.
- 도 2는 본 발명에 따라 제조된 파르네센 중합체(PFA)의 합성과정을 나타낸 공정도이다.
- 도 3은 유화 중합 반응 시간에 따른 파르네센 중합체(PFA)의 수율(yield, %)을 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1로부터 제조된 파르네센 중합체(PFA)와 β -파르네센 단량체(FA)의 FTIR 분석 결과이다.
- 도 5는 β -파르네센 단량체의 NMR 스펙트럼이고, 도 6은 실시예 1로부터 제조한 파르네센 중합체의 NMR 스펙트럼이다.
- 도 7은 β -파르네센 단량체의 ^{13}C -NMR 스펙트럼이다.
- 도 8은 실시예 1로부터 제조한 파르네센 중합체의 ^{13}C -NMR 스펙트럼이다.
- 도 9는 실시예 1로부터 제조한 파르네센 중합체의 DSC 스펙트럼이다.
- 도 10은 실시예 1로부터 제조한 파르네센 중합체(polyfarnesene elastomer)의 열중량분석(TGA) 그래프이다.
- 도 11은 실시예 1에서 얻어진 파르네센 중합체를 포함하는 고무 시트(Sheet)의 저장탄성률(storage modulus, E' , MPa)을 나타내는 그래프이다.
- 도 12는 실시예 1로부터 제조한 파르네센 중합체(polyfarnesene elastomer)를 이용한 가황 시험편(PFA-vulcanizate)과 무가황 시험편(PFA)에 대한 열중량분석(TGA) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0030] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는, 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0031] 본 발명의 일 측면은 하기 단계를 포함하는 파르네센 중합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0032] a) 분산매, 설포숙시네이트계 유화제(emulsifier) 및 완충액을 혼합하여 수성 미셀(micelle)을 형성하는 단계;

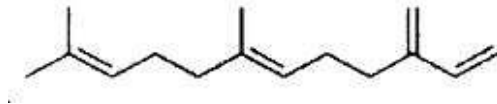
- [0033] b) 상기 혼합액에 파르네센(farnesene) 단량체를 첨가하여 수성 에멀전을 제조하는 단계; 및
- [0034] c) 라디칼 중합개시제를 첨가하여 유화중합하는 단계;를 포함한다.
- [0035] 우선, 분산매에 설포숙시네이트계 유화제(emulsifier) 및 완충액을 혼합하여 수성 미셀(micelle)을 형성하는 것일 수 있다(a 단계).
- [0036] 상기 분산매는 물, 유기용매 또는 이들의 혼합물로서, 구체적으로는 증류수, 탈이온수(DDI water), 탄소수 1 내지 5의 알코올류, 아세트산 및 이들의 혼합용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있고, 바람직하게는 증류수, 탈이온수와 같은 물일 수 있다.
- [0037] 상기 분산매는 파르네센 단량체 100 중량부에 대하여 100 내지 500 중량부를 포함하는 것이 바람직하고, 200 내지 400 중량부를 포함하는 것이 보다 바람직하며, 상기 범위를 벗어나면 입자가 중합되는 과정 중에 입자 뭉침 또는 중합시간이 과다하게 길어지는 등의 문제가 발생할 수 있다.
- [0038] 상기 유화제는 소듐 라우릴 설페이트(sodium lauryl sulfate, SLS), 소듐 도데실 벤젠 술포네이트(sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS), 소듐 도데실 알킬설페이트(sodium dodecyl alkylsulfate, SDS), 암모늄 라우릴 설페이트(ammonium lauryl sulfate, ALS), 소듐 세틸 스테아릴 설페이트(sodium cetyl stearyl sulfate), 소듐 라우릴 에테르 설페이트(sodium lauryl ether sulfate, SLES) 및 석시네이트(succinate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 소듐 도데실 알킬설페이트(sodium dodecyl alkylsulfate, SDS)일 수 있으나, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 상기 유화제는, 중합가능한 파르네센 단량체를 수중에서 효과적으로 유화시킬 수 있는 양이라면 특별히 제한되지 않으나, 파르네센 단량체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 포함될 수 있고, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부, 보다 바람직하게는 1 내지 5 중량부, 보다 더 바람직하게는 2 내지 4 중량부일 수 있다. 상기 유화제의 함량이 상기 범위 미만이면 혼합액 내에 미셀이 형성되지 않으므로 중합체 입자가 생성되지 못하는 문제가 발생할 수 있고, 초과하면 파르네센 중합체의 분자량이 너무 높거나 가교가 많이 일어나 겔화되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0040] 상기 유화제는 친수성기와 소수성기를 동시에 가지고 있는 물질로 유화 중합 과정에서 미셀(micelle)을 형성하고, 미셀 구조 내부에서 단량체의 중합이 일어날 수 있게 한다.
- [0041] 상기 완충제는 탄산염이 제공될 수 있다. 완충제(buffer)는 파르네센 단량체에 의한 pH 저하를 방지하기 위하여 제공되며, 예를 들어서 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 탄산수소나트륨(Sodium bicarbonate, NaHCO_3)일 수 있다. 상기 완충제로 탄산수소나트륨을 사용하면 중합 안정성을 제공할 수 있다.
- [0042] 상기 완충제는 파르네센 단량체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 포함될 수 있고, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부, 보다 바람직하게는 1 내지 5 중량부, 보다 더 바람직하게는 1 내지 3 중량부일 수 있다. 상기 완충제의 함량이 상기 범위를 벗어나면 최종 중합물의 안정성에 문제가 발생할 수 있다.
- [0043] 상기 a) 단계는 분산매와 유화제 및 완충제의 혼합을 위해 10 내지 50 °C에서 1분 내지 100분 동안 100 내지 1000 rpm의 속도로 교반하여 수행될 수 있고, 바람직하게는 10 내지 50 °C에서 10분 내지 30분 동안 100 내지 1000 rpm의 속도로 교반하여 수행될 수 있으며, 보다 바람직하게는 10 내지 50 °C에서 10분 내지 30분 동안 100 내지 500 rpm의 속도로 교반하여 수행될 수 있으며, 보다 더 바람직하게는 10 내지 50 °C에서 10분 내지 30분 동안 100 내지 500 rpm의 속도로 교반하여 수행될 수 있다.
- [0044] 다음 상기 수성 미셀 혼합액에 파르네센(farnesene) 단량체를 첨가하여 수성 에멀전을 제조할 수 있다(b 단계). 상기 파르네센 단량체를 상기 수성 미셀 혼합액에 1 내지 60 분동안 서서히 적하(drop-wise)하여 수성 에멀전을 제조하는 것일 수 있다. 상기 파르네센 단량체를 투입할 때, 서서히 적하하는 것이 아닌 한번에 투입할 경우에는 반응이 진행되는 과정에서 유화 안정성이 급격하게 저하되어 유화입자들의 파괴가 발생하는 등의 문제로 인해 겔현상이 발생할 수 있다.
- [0045] 상기 서서히 적하되는 b) 단계를 통해, 상기 파르네센 단량체들이 상기 a) 단계를 통해 형성된 미셀 내로 유입되어, 수성 에멀전을 형성할 수 있다.
- [0046] 상기 b) 단계는 비활성 기체 분위기 하에서 수행되는 것이 바람직하고, 상기 비활성 기체는 아르곤(Ar), 질소(N_2), 헬륨(He), 네온(Ne), 크립톤(Kr), 제논(Xe), 라돈(Rn) 및 이의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수

있고, 바람직하게는 아르곤(Ar), 질소(N₂) 및 헬륨(He)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 보다 바람직하게는 질소(N₂)일 수 있다. 상기 분위기를 벗어나면 중합 반응이 중단되는 문제가 발생할 수 있다.

[0047] 본 발명에서 단량체는 모노머(monomer)와 동일한 의미이며, 중합체는 단량체들이 중합한 화합물을 의미한다.

[0048] 상기 c) 단계에서 파르네센 단량체는 α-파르네센 단량체 또는 β-파르네센 단량체일 수 있으나, 중합체의 제조 용이성의 관점에서 β-파르네센 단량체를 사용하는 것이 바람직하다. β-파르네센 단량체는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0049] [화학식 1]



[0050]

[0051] 최종적으로, 상기 수성 에멀전 용액에 라디칼 중합개시제를 첨가하여 유화중합하여 파르네센 중합체(farnesene polymer)를 제조할 수 있다.

[0052] 상기 라디칼 중합 개시제로는, 과황산암모늄(ammonium persulfate; APS)이나 과황산칼륨(potassium persulfate), 과황산나트륨(sodium persulfate)과 같은 과황산염, 유기 과산화물, 과산화수소 등을 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 과황산암모늄(ammonium persulfate; APS), 과황산칼륨(potassium persulfate) 및 과황산나트륨(sodium persulfate)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 보다 더 바람직하게는 과황산암모늄(ammonium persulfate; APS)일 수 있다.

[0053] 상기 라디칼 중합개시제는 건조 중량 기준으로 단량체 100 중량부 대비 0.1 내지 10 중량부 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부 포함될 수 있으며, 보다 바람직하게는 0.1 내지 1 중량부 포함될 수 있으며, 보다 더 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량부 포함될 수 있다.

[0054] 상기 c) 단계의 유화 중합 온도는 사용하는 라디칼 중합 개시제의 종류에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 통상적으로 10 내지 100 °C가 바람직하고, 50 내지 90 °C가 보다 바람직하며, 60 내지 80 °C가 보다 더 바람직하다. 중합 양식은 연속 중합, 회분 중합 중 어느 것이어도 상관없으나, 바람직하게는 회분 중합일 수 있다.

[0055] 상기 c) 단계의 유화 중합 시간은 1 내지 60 시간 동안 진행될 수 있고, 바람직하게는 5 내지 50 시간동안 진행되는 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는 10 내지 40 시간동안 진행되는 것일 수 있으며, 보다 더 바람직하게는 12 내지 16 시간동안 진행되는 것일 수 있다.

[0056] 상기 c) 단계의 유화 중합 시간이 16 시간을 초과하거나, 12시간 미만일 경우에는 수율이 70% 미만으로 떨어지게 되어, 생산성이 크게 저하되므로 상기 조건을 만족하는 것이 가장 바람직하다.

[0057] 상기 b) 과정을 통해 제조된 수성 에멀전은, 라디칼 중합개시제의 존재 하에서, 가온 중합하는 과정을 거칠 수 있으며, 이를 통해 단량체들의 중합이 이루어지게 된다.

[0058] 본 발명에 따른 파르네센 중합체의 제조방법은, 유화제를 포함하는 수성 미셀을 제조하는 단계와 여기에 단량체를 서서히 적하하는 과정을 통해 단일 방법으로 파르네센 중합체를 제조할 수 있어, 종래 촉매를 통한 파르네센 중합체의 제조방법들에 비해 공정 안정성과 생산성을 향상시킬 수 있다.

[0059] 상기 유화중합 반응을 정지하기 위하여 중합 정지제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있으나, 특별히 이에 제한되지 않는다. 상기 중합 정지제로는 이소프로필하이드록실아민, 디에틸하이드록실아민, 하이드록실아민 등의 아민 화합물, 하이드로퀴논이나 벤조퀴논 등의 퀴논계 화합물, 아질산나트륨 등을 들 수 있다.

[0060] 상기 c) 단계 이후, 상기 폴리머 에멀전에 응고제를 첨가하여 응고하고(coagulation), 세척 및 건조하는 단계;를 더 포함할 수 있다(d 단계). 구체적으로 상기 c) 단계를 통해 얻어진 파르네센 중합체를 포함하는 중합 반응액으로부터 필요에 따라 미반응 단량체를 제거하고, 이어서, 필요에 따라 질산, 황산 등의 산을 직접 첨가하거나, 황산 질산 또는 구연산에 의해 산성화된 에탄올을 응고제로 첨가하여 pH를 소정의 값으로 조정하면서, 파르네센 중합체를 응고시킨 후, 분산 용매를 세척 및 건조함으로써 파르네센 중합체를 회수할 수 있다.

[0061] 상기 제조과정을 통해 얻어진 파르네센 중합체는 중합 반응액 내에 존재하므로, 세척하고, 탈수한 다음 건조하

여 파르네센 중합체를 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 건조는 직접 건조, 간접 건조, 접촉 건조, 드림 건조, 진공 건조, 분무 건조, 유전 건조(dielectric drying), 동결 건조, 초임계 건조(supercritical drying), 자연 건조(natural air drying), 전열굴절식 건조(refractance window drying) 및 적외선 존 건조로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 건조 기법을 사용할 수 있다. 건조된 파르네센 중합체는 사용 목적에 적합한 형태로 제조될 수 있으며, 예를 들어 분말, 펠렛 및 시트(Sheet)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 형태일 수 있다.

[0062] 상기 제조방법에 의해 제조된 파르네센 중합체(farnesene polymer)는 종래 제조방법에 의해 제조된 파르네센 중합체 대비 동등 이상의 열적 물성을 나타내면서도 수율이 우수한 파르네센 중합체를 용이하게 제조할 수 있다. 상기 제조방법에 의해 제조된 파르네센 중합체(farnesene polymer)는 70 내지 80% 고수율로 생성될 수 있다.

[0063] 본 발명의 다른 측면은 상기 제조방법에 따라 제조된 파르네센 중합체; 및 카본 블랙 또는 실리카 충전제;를 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.

[0064] 본 발명에서 '파르네센 중합체'란, 파르네센 단량체를 유래로 하는 구성 단위가, 바람직하게는 90 질량% 이상, 보다 바람직하게는 95 질량% 이상, 보다 바람직하게는 98 질량%, 더욱 바람직하게는 99 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 100 질량%인 중합체를 의미한다.

[0065] 상기 제조방법을 통해 제조된 파르네센 중합체(farnesene polymer)의 중량 평균 분자량(Mw)은 20,000 Da 이상이 바람직하고, 25,000 이상이 보다 바람직하고, 30,000 이상이 더욱 바람직하며, 150,000 이하가 바람직하고, 120,000 이하가 보다 바람직하고, 90,000 이하가 더욱 바람직하다.

[0066] 상기 제조방법을 통해 제조된 파르네센 중합체(farnesene polymer)의 중량 평균 분자량(Mw)이 30,000 미만이면, 타이어에 사용했을 때의 기계 강도가 저하되고, 또한 고무 조성물로부터 중합체가 블리드 아웃되기 쉬워지기 때문에, 고무 조성물의 품질 안정성이 저하된다. 또, 중량 평균 분자량이 90,000 이상이면 점도의 증가로 가공성이 저하되고, 고무 조성물으로써의 성능이 저하된다. 상기 제조방법을 통해 제조된 파르네센 중합체(farnesene polymer)의 중량 평균 분자량은 후술하는 실시예에 기재한 방법으로 구한 값이다.

[0067] 상기 제조방법을 통해 제조된 파르네센 중합체(farnesene polymer)의 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.0 내지 2.0이다. 이는 균일한 분자량으로 일정한 물성 구현이 가능하다.

[0068] 상기 제조방법을 통해 제조된 파르네센 중합체(farnesene polymer)의 유리 전이 온도(Tg)는 -80 ℃ 내지 -20 ℃, 바람직하게는 -80 ℃ 내지 -40 ℃을 갖는다. 따라서 저온에서도 높은 유연성을 가지므로, 낮은 온도에서 고무로서의 기능을 충분히 수행할 수 있는 장점을 갖는다.

[0069] 본 발명에 따른 고무 조성물은 카본블랙 또는 실리카 충전제를 포함할 수 있고, 상기 카본블랙 충전제는 특별히 제한하는 것은 아니나, 바람직하게는 질소 흡착 비표면적(N2SA, JIS K 6217-2:2001에 준거해서 측정함)이 20 m²/g 내지 250 m²/g인 것일 수 있다. 또한, 상기 카본블랙은 디부틸프탈레이트 흡유량(DBP)이 80 cc/100g 내지 200 cc/100g인 것일 수 있다. 상기 카본블랙의 질소흡착 비표면적이 250 m²/g을 초과하면 고무 조성물의 가공성이 저하될 우려가 있고, 20 m²/g 미만이면 카본블랙에 의한 보강 성능이 미미할 수 있다. 또한, 상기 카본블랙의 DBP 흡유량이 200 cc/100g을 초과하면 고무 조성물의 가공성이 저하될 우려가 있고, 80 cc/100g 미만이면 카본블랙에 의한 보강 성능이 미미할 수 있다. 바람직한 카본블랙 충전제로는 N110, N121, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, N332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990 및 N991로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0070] 상기 실리카 충전제는 특별히 제한하는 것은 아니나, 바람직하게는 습식 실리카(함수규산), 건식 실리카(무수규산), 규산칼슘, 규산알루미늄 또는 콜로이드 실리카 등일 수 있고, 보다 바람직하게는 파괴 특성의 개량 효과 및 웨트 그립성(wet grip)의 양립 효과가 가장 현저한 습식 실리카를 사용할 수 있다. 상기 실리카는 질소흡착 비표면적(nitrogen surface area per gram, N2SA)이 120 m²/g 내지 180 m²/g이고, CTAB(cetyl trimethyl ammonium bromide) 흡착 비표면적이 100 m²/g 내지 200 m²/g인 것을 사용할 수 있다. 상기 실리카의 질소흡착 비표면적이 120 m²/g 미만이면 실리카에 의한 보강 성능이 저하될 우려가 있고, 180 m²/g을 초과하면 고무 조성물의 가공성이 저하될 우려가 있다. 또한, 상기 실리카의 CTAB 흡착 비표면적이 100 m²/g 미만이면 충전제인 실리카에 의한 보강 성능이 저하될 우려가 있고, 200 m²/g을 초과하면 고무 조성물의 가공성이 저하될 우려가 있다.

- [0071] 상기 충전제로서 실리카가 사용될 경우 보강성 및 저발열성 개선을 위해 실란 커플링제가 함께 사용될 수 있다.
- [0072] 상기 실란 커플링제로는 구체적으로 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라술퍼드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)트리술퍼드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디술퍼드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라술퍼드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라술퍼드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라술퍼드, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 2-머캅토프로필트리메톡시실란, 2-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드, 비스(3-디에톡시메틸실릴프로필)테트라술퍼드, 3-머캅토프로필디메톡시메틸실란, 디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드 또는 디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로는 보강성 개선 효과를 고려할 때 상기 실란커플링제는 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리술퍼드 또는 3-트리에톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드일 수 있다.
- [0073] 본 발명에 따른 고무 조성물에서 상기 카본 블랙 또는 실리카 충전제는 파르네센 중합체 100 중량부를 기준으로 1 내지 150 중량부 포함될 수 있으나, 바람직하게는 10 내지 100 중량부 포함될 수 있고, 보다 바람직하게는 30 내지 50 중량부 포함될 수 있다.
- [0074] 본 발명에 따른 고무 조성물의 유리 전이 온도(Tg)는 -80 ℃ 내지 -20 ℃일 수 있다. 파르네센 중합체보다 유리 전이 온도가 높아질 수 있으나, -60 ℃ 내지 -30 ℃의 범위를 벗어나지 않는, 낮은 유리 전이 온도를 유지하므로, 저온에서도 높은 유연성을 가질 수 있는 우수한 특성을 나타낸다.
- [0075] 본 발명에 따른 고무 조성물의 저장 탄성률(storage modulus)은 -40 ℃ 이상에서 0.1×10^6 Pa 이하의 값을 나타낸다. 이는 매우 낮은 온도(-40 ℃)에서도 우수한 유연함을 갖고 있음을 나타내는 것이다.
- [0076] 또한 본 발명에 따른 고무 조성물은 가교제를 더 포함하여 황 가교성일 수 있다. 상기 가교제는 황 분말일 수 있으며, 고무 조성물 전체 100 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 1 내지 7 중량부, 보다 바람직하게는 1 내지 5 중량부 포함될 수 있다. 상기 함량범위로 포함될 때, 가황 고무 조성물의 필요한 탄성률 및 강도를 확보할 수 있으며, 동시에 열적 안정성과 저연비성을 얻을 수 있다.
- [0077] 본 발명에 따른 고무 조성물은 상기한 성분들 외에, 통상 고무 공업계에서 사용되는 각종 첨가제, 구체적으로는 가황 촉진제, 공정유, 가소제, 노화 방지제, 스코치 방지제, 아연화(zinc white), 스테아르산, 열경화성 수지, 또는 열가소성 수지 등을 더 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 가황 촉진제는 특별히 한정되는 것은 아니며, 구체적으로는 산화아연, TBBS(N-tert-부틸-2-벤조티아졸술펜아미드), M(2-머캅토프로필벤조티아졸), DM(디벤조티아졸디술퍼드), CZ(N-시클로헥실-2-벤조티아졸술펜아미드), DPG(디페닐구아니딘) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상이 사용될 수 있다. 상기 가황촉진제는 파르네센 중합체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.
- [0079] 상기 공정유는 고무 조성물내 연화제로서 작용하는 것으로, 구체적으로는 파라핀계, 나프텐계, 또는 방향족계 화합물일 수 있으며, 보다 구체적으로는 인장 강도 및 내마모성을 고려할 때 방향족계 공정유가, 히스테리시스 손실 및 저온 특성을 고려할 때 나프텐계 또는 파라핀계 공정유가 사용될 수 있다. 상기 공정유는 파르네센 중합체 100 중량부에 대하여 100 중량부 이하의 함량으로 포함될 수 있으며, 상기 함량으로 포함될 때, 가황 고무의 인장 강도, 저발열성(저연비성)의 저하를 방지할 수 있다.
- [0080] 상기 노화방지제로는 구체적으로 N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 6-에톡시-2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린, 또는 디페닐아민과 아세톤의 고온 추출물 등을 들 수 있다. 상기 노화방지제는 파르네센 중합체 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 6 중량부로 사용될 수 있다.
- [0081] 본 발명에 따른 고무 조성물은 상기 각 성분을 균일하게 혼합하는 것만으로도 쉽게 제조가 가능하다. 혼합방법은 니더 루더, 브라벤더, 벤버리 믹서, 인터널 믹서 등의 접선식 혹은 맞물림식의 밀폐식 혼련기, 단축 압출기, 2 축 압출기, 믹싱 롤, 롤러 등을 들 수 있고, 통상적으로 70 ~ 270 ℃의 온도 범위에서 실시할 수 있다. 상기 고무 조성물은 성형 가공 후 가황 공정에 의해 저발열성이며 내마모성이 우수한 고무 조성물이 수득될 수 있다.

- [0082] 상기 고무 조성물은 타이어 트레드, 언더 트레드, 사이드 월, 카카스 코팅 고무, 벨트 코팅 고무, 비드 필러, 웨이퍼, 또는 비드 코팅 고무 등의 타이어의 각 부재나, 방진고무, 벨트 컨베이어, 호스 등의 각종 공업용 고무 제품의 제조에 유용할 수 있다.
- [0083] 본 발명의 다른 측면은 상기 고무 조성물을 포함하는 타이어에 관한 것이다.
- [0084] 본 발명의 타이어는 본 발명의 고무 조성물을 사용하기 때문에, 제조시의 가공성, 아이스 그립 성능, 드라이 그립 성능 모두가 양호하다.
- [0085] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0086] <실시예 1> 파르네센 중합체 합성
- [0087] 정제수 250 kg, 유화제인 SDS(sodium dodecyl sulfate) 3 kg 및 완충제 NaHCO₃(sodium bicarbonate) 2 kg을 혼합한 후, 300 rpm으로 20 분동안 교반하여, 안정화된 미셀이 형성된 혼합액을 제조하였다.
- [0088] 상기 혼합액을 질소분위기 하에서 70 ℃정도로 승온시킨 후, 여기에 β-파르네센(β-farnesene) 단량체(BOC Sciences, 순도 95% 이상) 100 kg을 서서히 적하하면서(drop-wise) 300 rpm으로 10 분 동안 교반하여 수성 에멀전이 형성된 반응액을 제조하였다.
- [0089] 상기 반응액에 APS(ammonium persulfate) 0.4 kg을 투입한 후 12시간 동안 유화중합반응을 수행하여 유화중합물을 포함하는 중합 반응액을 제조하였다. 얻어진 중합 반응액을 에탄올(acidified ethanol)로 처리하고, 물을 사용하여 중합 반응액을 세정하였다. 세정 후의 중합 반응액을 물과 분리하여, 50 ℃ 에서 12 시간 건조시킴으로써, 파르네센 중합체(또는 폴리파르네센이라고도 한다)를 얻었다.
- [0090] <시험예 1> 유화 중합 반응 시간에 따른 수율(yield, %) 분석
- [0091] 유화중합반응시간을 4, 8, 12, 16, 20 시간으로 달리한 것을 제외하고, 모두 실시예 1과 동일하게 하여 파르네센 중합체를 제조하였다.
- [0092] 상기 유화 중합 반응 시간에 따라 제조된 파르네센 중합체의 수율을 측정하여 도 3에 나타내었고, 중량 평균 분자량(Mw)을 GPC로 측정하여 표 1에 나타내었다. 상기 수율은 투입된 파르네센 양과 얻어진 중합체의 양으로부터 계산하였다.

표 1

시료	Time (Hr)	Mn (Da)	MW (Da)	PDI	Particle Size (nm)	Gel Content (%)	Yield (%)
PFA-4	4	25,290	39,500	1.56	38.3	8	28
PFA-8	8	37,420	73,650	1.97	51.4	11	45
PFA-12	12	41,160	86,300	2.09	67.2	17	74
PFA-16	16	29,930	64,740	2.16	102.7	24	80
PFA-20	20	26,440	45,660	1.73	111.1	26	62

- [0094] 도 3은 유화 중합 반응 시간에 따른 파르네센 중합체(PFA)의 수율(yield, %)을 측정하여 나타낸 그래프로, 이에 따르면 모든 유화 중합 반응시간에서 파르네센 중합체가 효과적으로 합성되는 것을 확인하였다. 다만 12 내지 16 시간 범위내에서 70% 이상의 고수율로 파르네센 중합체를 제조할 수 있다는 것을 확인하였다.
- [0095] 본 발명이 파르네센 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 39,500 내지 86,300 Da이었으며, 고수율의 파르네센 중합체(PFA-12, 16) 중량 평균 분자량(Mw)은 각각 86,300 Da, 64,740 Da인 것을 확인하였다.
- [0096] <시험예 2> 파르네센 중합체(polyfarnesene)의 FTIR
- [0097] 실시예 1로부터 제조된 파르네센 중합체(PFA)와 β-파르네센 단량체(FA)의 FTIR 분석 결과를 도 4 및 표 2에 나타내었다.

표 2

Wavenumber (cm ⁻¹)	Group/structural unit
3080	=CH stretching of C1, C3 and C4
2855, 2921 and 2964	-CH, -CH ₂ , -CH ₃ asymmetric stretching vibrations
1594	C1=C2 and C3=C4
1633 and 1670	Isolated C7=C8 and C12=C13
1445 and 1375	-CH ₂ and -CH ₃ bending vibration
990 and 889	sp ² CH bending vibration of C1, C3 and C4 respectively

[0099] 도 4 및 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1로부터 제조한 파르네센 중합체에서 C1, C3 및 C4에 위치한 이중결합을 나타내는 3088 cm⁻¹의 피크와 1594 cm⁻¹의 피크, 991 cm⁻¹ 및 889cm⁻¹의 피크 강도가 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 피크는 β-파르네센 단량체에서만 관찰되는 것으로, 실시예 1로부터 제조한 파르네센 중합체에서는 관찰되지 않았다. 즉, 상술한 특성 피크로부터 실시예 1의 파르네센 중합체의 화학구조를 확인한 바, 본 발명에 따른 제조방법을 통해 β-파르네센 단량체로부터 파르네센 중합체가 성공적으로 합성되었다는 것을 알 수 있다.

[0100] <시험예 3> 파르네센 중합체(polyfarnesene)의 NMR

[0101] 실시예 1로부터 제조된 파르네센 중합체(PFA)와 β-파르네센 단량체(FA)의 NMR 분석을 수행하였다.

[0102] 도 5는 β-파르네센 단량체의 NMR 스펙트럼이고, 도 6은 실시예 1로부터 제조한 파르네센 중합체의 NMR 스펙트럼이다.

[0103] 도 5 및 6에 나타난 바와 같이, β-파르네센 단량체에서 관찰되던 2-H(=CH proton) 피크가 실시예 1로부터 제조한 파르네센 중합체에서는 관찰되지 않는 것을 확인하였다. 상기 피크의 감소를 통해, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 파르네센 중합체가 성공적으로 중합되었다는 것을 알 수 있다.

[0104] <시험예 4> 파르네센 중합체(polyfarnesene)의 ¹³C-NMR

[0105] 실시예 1로부터 제조된 파르네센 중합체(PFA)와 β-파르네센 단량체(FA)의 ¹³C-NMR 분석을 수행하였다.

[0106] 도 7은 β-파르네센 단량체의 ¹³C-NMR 스펙트럼이고, 도 8은 실시예 1로부터 제조한 파르네센 중합체의 ¹³C-NMR 스펙트럼이다.

[0107] 도 7 및 8에 나타난 바와 같이, β-파르네센 단량체에서 관찰되던 112 ppm, 116 ppm, 140 ppm, 145 ppm 부근의 피크 강도가 실시예 1로부터 제조된 파르네센 중합체(PFA)에서 유의적으로 낮아진 것을 알 수 있었다. 이는 유화중합에 따른 단량체 내 이중 탄소결합의 변화로 피크 강도가 감소한 것을 알 수 있었다. 이를 통해 본 발명에 따른 제조방법으로 β-파르네센 단량체로부터 파르네센 중합체를 성공적으로 중합할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0108] <시험예 5> 파르네센 중합체(polyfarnesene)의 유리전이온도와 열중량 분석

[0109] 실시예 1로부터 제조된 파르네센 중합체의 유리전이온도를 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 측정하였다. TA Instruments DSC Q2000을 이용하여 -85 에서 60 ℃까지 분당 10℃/min의 승온 속도로 측정하였다.

[0110] 또한, 실시예 1로부터 제조된 파르네센 중합체의 열적 안정성을 평가하기 위하여 열중량분석(TGA)을 수행하였다.

[0111] 도 9는 실시예 1로부터 제조한 파르네센 중합체의 DSC 스펙트럼이고, 도 10은 실시예 1로부터 제조한 파르네센 중합체(polyfarnesene elastomer)의 열중량분석(TGA) 그래프이다.

[0112] 도 9 에 나타난 바와 같이, 실시예 1로부터 제조한 파르네센 중합체의 유리전이온도는 -68 ℃라는 것을 확인하였다.

[0113] 또한 도 10에 나타난 바와 같이, 실시예 1로부터 제조한 파르네센 중합체는 두 단계를 통해 중량감소가 이루어

지는 것을 확인하였다. 150 °C 부근에서 처음으로 분해를 수반하였고, 두 번째 중량 감소는 320 °C 범위에서 발생하였다. 따라서 본 발명에 따라 제조된 파르네센 중합체는 충분한 열적 안정성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0114] <시험예 6> 파르네센 중합체를 포함하는 고무 조성물의 물리적 특성

[0115] 상기 실시예 1에서 얻어진 파르네센 중합체 100 중량부에 대하여, 가교제로서 황 1.5 중량부, 가황촉진제로서 산화아연 3 중량부 및 TBBS(N-tert-부틸-2-벤조티아졸술펜아미드) 0.7 중량부, 분산제로서 스테아르산 1 중량부, 보강성 충전제로 카본블랙 40 중량부를 반응기에 투입하고 50 °C에서 8분(예비 혼합 1분, 컴파운딩 7분)동안 50 rpm으로 교반하면서 혼합하여 고무 조성물을 제조하였다.

[0116] 상기 고무 조성물을 코팅에 적당한 점도(500~1500 cp)를 갖도록 고형분을 조절하기 위하여 용제로 희석한 후, mechanical stirrer를 이용하여 15분 이상 혼합하였다. 상온(20 °C)에서 보관하여 혼합 중 발생한 기포를 제거하여 applicator를 이용하여 도막을 형성한 후, 마티스 오븐을 이용해 140 °C, 3분 건조하여 25 μm의 시트(Sheet)를 제조하여 시험편으로 사용하였다.

[0117] 상기 시트(Sheet)의 동적 열특성을 조사하기 위해, 동역학분석기(DMA Q800, TA Instruments)를 사용하여 진폭(amplitude) 10 μm, 분 당 5 °C의 승온속도로 상온에서 200 °C까지 열을 가하면서 측정하였다, 각 시험편은 60 mm × 12 mm × 3 mm(길이 × 폭 × 두께)의 크기로 가공하였다.

[0118] 도 11은 실시예 1에서 얻어진 파르네센 중합체를 포함하는 고무 시트(Sheet)의 저장탄성률(storage modulus, E', MPa) 그래프이다.

[0119] 도 11에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 얻어진 파르네센 중합체를 포함하는 고무 시트(Sheet)는 -40 °C 이상에서 0.1×10^6 Pa 이하의 저장탄성율을 나타내고, 25 °C에서는 5.26×10^6 Pa의 저장탄성율을 나타낸다는 것을 확인할 수 있다. 즉 본 발명의 실시예 1의 파르네센 중합체는 우수한 동적 특성을 가지고 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0120] <시험예 7> 파르네센 중합체를 포함하는 고무 조성물의 열 안정성

[0121] 상기 실시예 1에서 얻어진 파르네센 중합체 100 중량부에 대하여, 가교제로서 황 1.5 중량부, 가황촉진제로서 산화아연 3 중량부 및 TBBS(N-tert-부틸-2-벤조티아졸술펜아미드) 0.7 중량부, 분산제로서 스테아르산 1 중량부, 보강성 충전제로 카본블랙 40 중량부를 반응기에 투입하고 50 °C에서 8분(예비 혼합 1분, 컴파운딩 7분)동안 50 rpm으로 교반하면서 혼합하여 고무 조성물을 제조하였다.

[0122] 상기 고무 조성물을 코팅에 적당한 점도(500~1500 cp)를 갖도록 고형분을 조절하기 위하여 용제로 희석한 후, mechanical stirrer를 이용하여 15분 이상 혼합하였다. 상온(20 °C)에서 보관하여 혼합 중 발생한 기포를 제거하여 applicator를 이용하여 도막을 형성한 후, 마티스 오븐을 이용해 140 °C, 3분 건조하여 25 μm의 고무 시트(Sheet)를 제조하여 가황 시험편(PFA-vulcanizate)으로 사용하였다.

[0123] 비교실험을 위해, 가교제와 가황촉진제를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상술한 고무 시트(Sheet)과 모두 동일하게 하여 무가황 시험편(PFA)을 제조하였다.

[0124] 상술한 과정을 통해 제조된 실시예 1로부터 제조된 파르네센 중합체를 이용한 가황 시험편(PFA-vulcanizate)과 무가황 시험편(PFA)의 열적 안정성을 평가하기 위하여 열중량분석(TGA)을 수행하였다.

[0125] 도 12는 실시예 1로부터 제조한 파르네센 중합체(polyfarnesene elastomer)를 이용한 가황 시험편(PFA-vulcanizate)과 무가황 시험편(PFA)에 대한 열중량분석(TGA) 그래프이다.

[0126] 도 12에 나타난 바와 같이, 파르네센 중합체(polyfarnesene elastomer)와 가교제가 함께 첨가되어 제조된 고무 시트(Sheet)(가황 시험편)은 약 400 °C 범위에서부터 질량이 서서히 감소하며, 500 °C 까지 약 80%의 질량 손실이 발생한다.

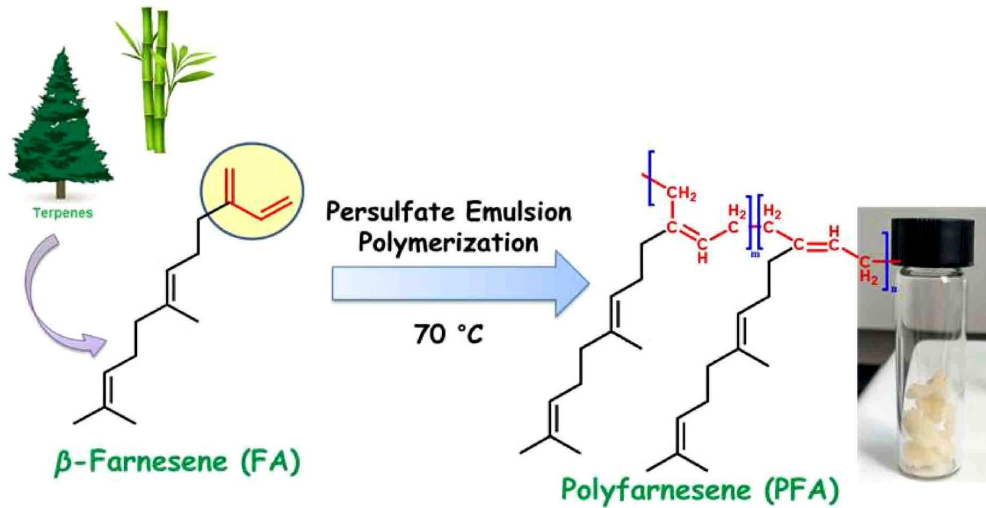
[0127] 이에 반해 가교제 없이 파르네센 중합체 단독으로 제조된 무가황 시험편(PFA)은 분명한 두 단계 중량 감소 패턴을 나타내었으며, 200 °C 범위에서 처음으로 분해를 수반하였고, 두 번째 중량 감소는 350 °C 범위에서 발생하였다.

[0128] 게다가 가황 시험편(PFA-vulcanizate)의 T₅(5% weight loss)이 무가황 시험편(PFA) 보다 유의적으로 높은 것을 확인하였다.

[0129] 따라서 실시예 1로부터 제조한 파르네센 중합체는 단독으로 사용되는 것보다 가교제가 적용된 것이 열 안정성을 현저히 향상시킨다는 것을 알 수 있다.

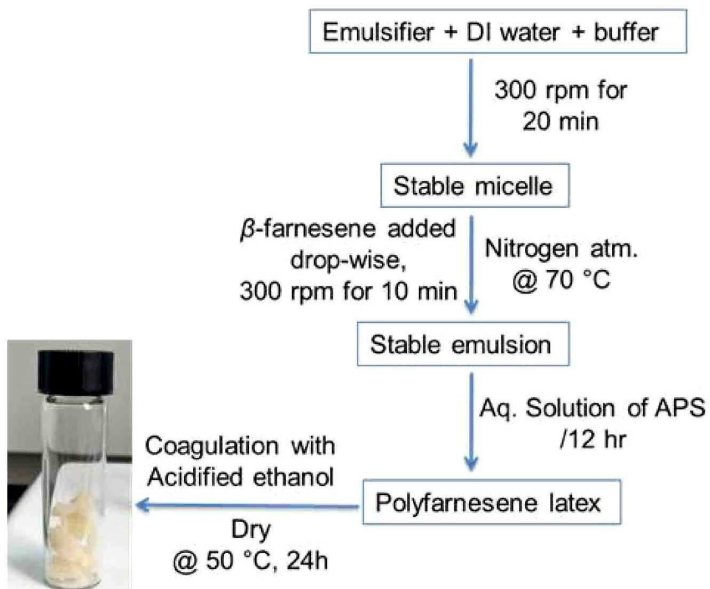
도면

도면1

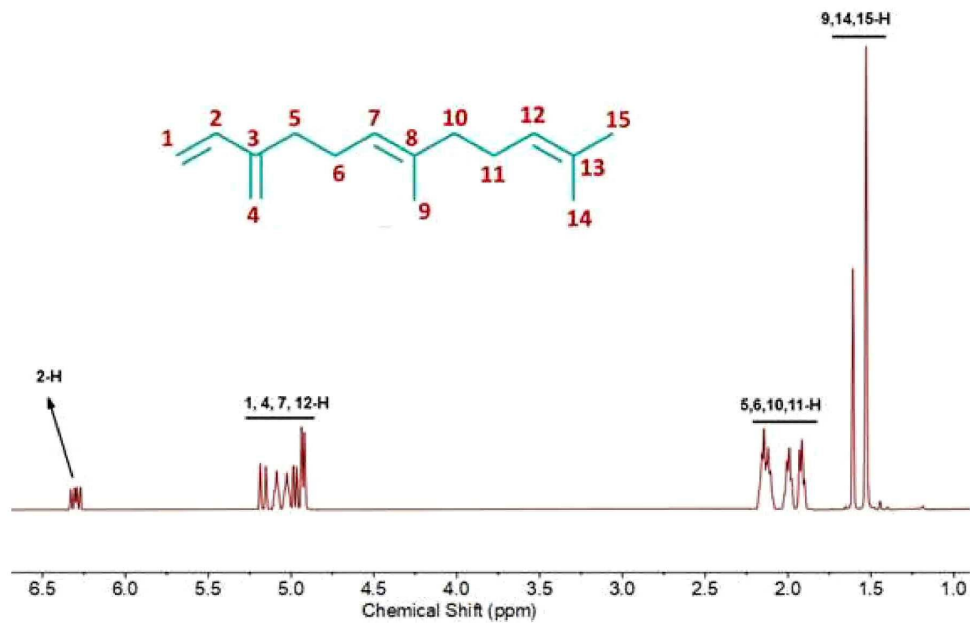


도면2

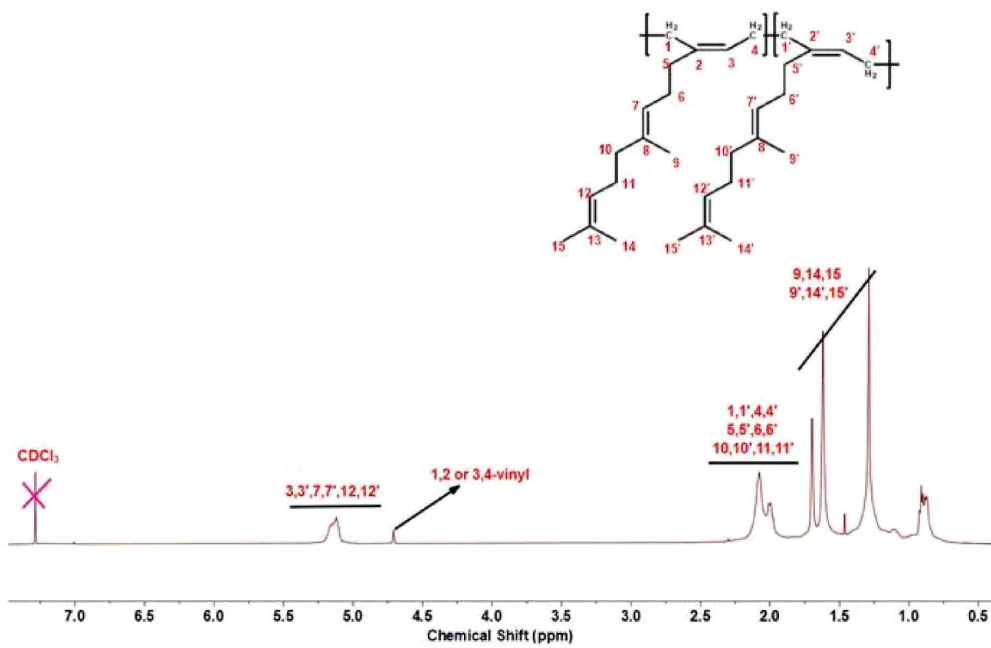
Persulfate initiated emulsion polymerization



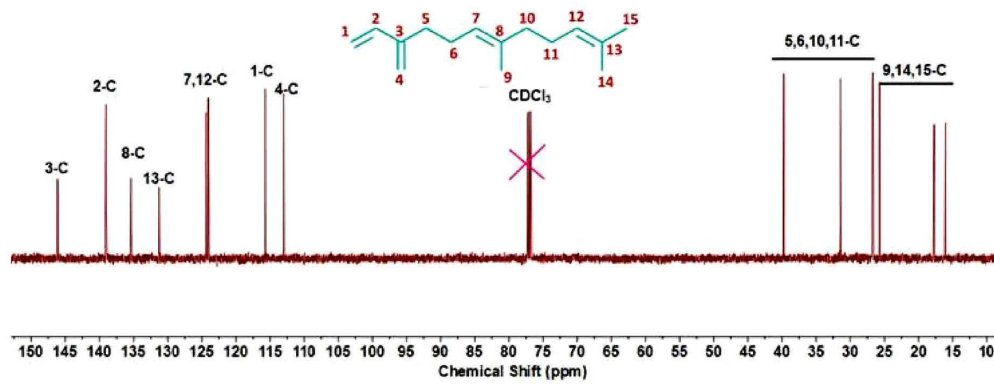
도면5



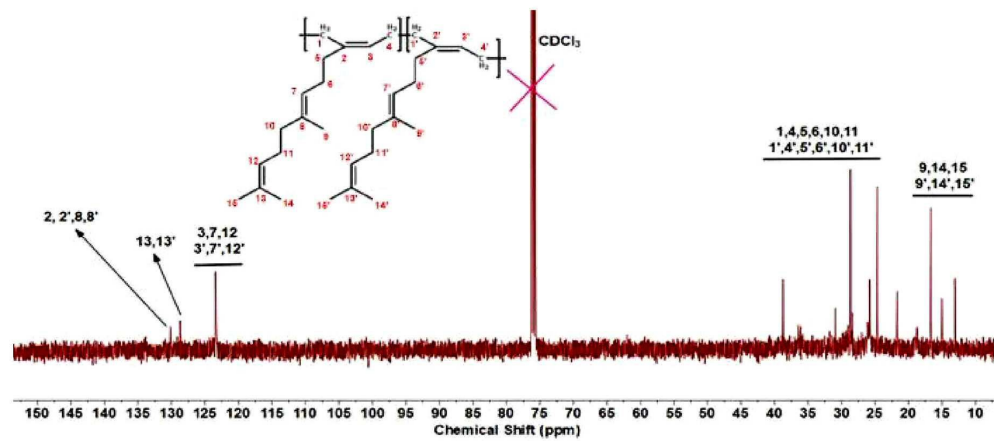
도면6



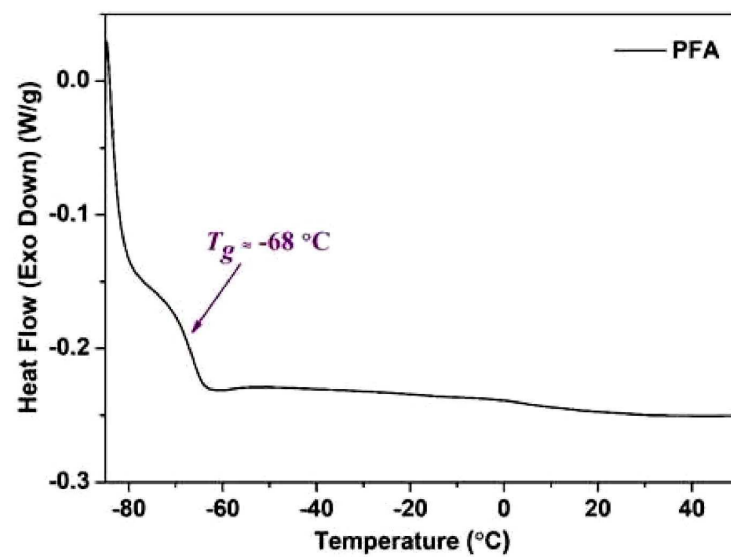
도면7



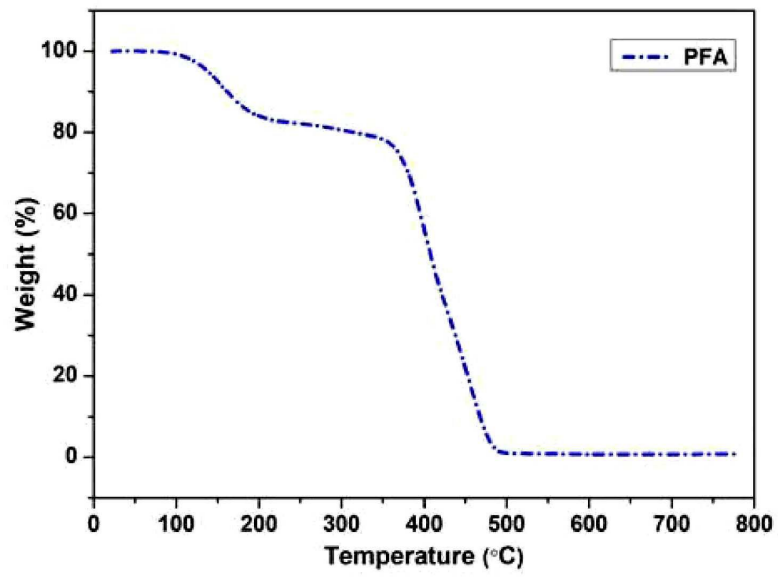
도면8



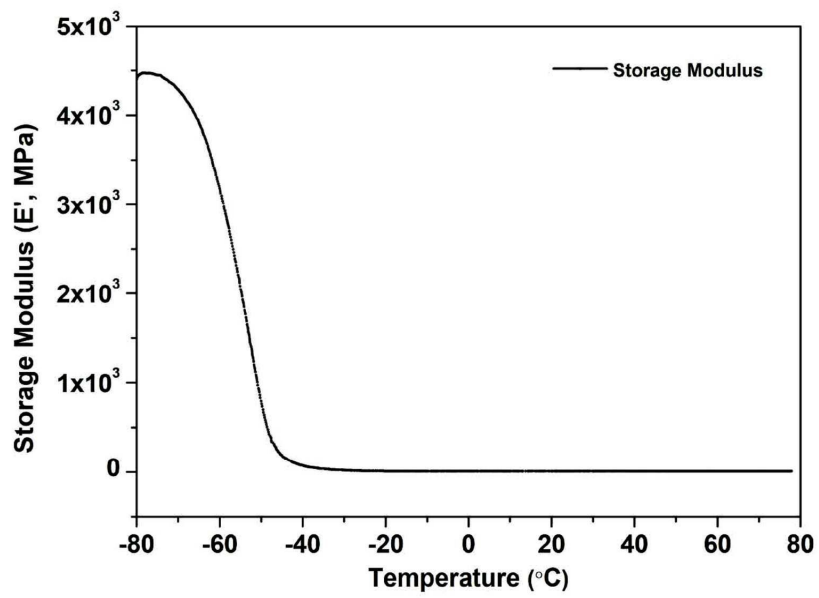
도면9



도면10



도면11



도면12

