

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0043634 (43) 공개일자 2014년04월10일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08L 91/00 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01) C08F 297/04 (2006.01)	(71) 출원인 경상대학교산학협력단 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)	(72) 발명자 김진국 경상남도 사천시 정동면 여옥길 36, 203동 1201호(송보파인빌)
(21) 출원번호 10-2012-0109721 (22) 출원일자 2012년10월02일 심사청구일자 2012년10월02일 기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도	(74) 대리인 특허법인 충정	

전체 청구항 수 : 총 8 항

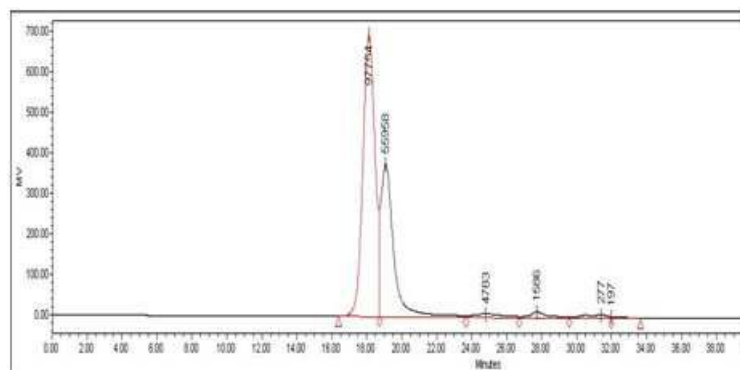
(54) 발명의 명칭 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 제조방법에 관한 것으로, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔 블록 중합체 및 스티렌-부타디엔 랜덤 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 중합체를 제조하는 단계; 및 상기 중합체에 식물성 오일을 첨가하여 커플링 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체는 석유 유래 고분자 재료를 대체할 수 있는 석유화학-천연물의 하이브리드 소재로 가공성이 우수하여 의료, 신발, 자동차 부품, 전기전자 부품 등의 소재 산업에 널리 응용될 수 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 202-091-005

부처명 환경부

연구사업명 환경융합신기술개발사업

연구과제명 폐식물성 오일 기반 바이오탄성체의 조제기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경상대학교 산학협력단

연구기간 2009.06.01 ~ 2014.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔 블록 중합체 및 스티렌-부타디엔 랜덤 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 중합체를 제조하는 단계; 및

상기 중합체에 식물성 오일을 첨가하여 커플링 반응시키는 단계를 포함하는 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 커플링 반응 후 얻어진 바이오매스 탄성체에 산화아연(ZnO), 스테아린산, 산화방지제, 황(S) 및 가황촉진제를 혼합하여 가황하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 커플링 반응 단계에서 상기 중합체와 상기 식물성 오일의 혼합비율은 몰비 기준으로 1 : 0.2 ~ 3인 것을 특징으로 하는 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 커플링 반응 단계는 25~55℃의 온도에서 30~140분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체는,

n-헥산, n-헵탄, iso-옥탄, 시클로헥산 및 메틸시클로펜탄 중에서 선택되는 어느 하나의 탄화수소 용매를 35~45℃로 가열하는 단계;

상기 가열된 용매에 사용될 전체 스티렌 모노머 량 중 30 내지 70 중량%를 투여하는 단계;

상기 스티렌 모노머가 투여된 용매에 개시제를 투여하고 이어 부타디엔 모노머를 투여하는 단계; 및

상기 부타디엔 모노머가 투여된 용매에 나머지 스티렌 모노머 30 내지 70 중량%를 투여하는 단계를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 스티렌-부타디엔 블록 중합체는,

n-헥산, n-헵탄, iso-옥탄, 시클로헥산 및 메틸시클로펜탄 중에서 선택되는 어느 하나의 탄화수소 용매를 35~45℃로 가열하는 단계;

상기 가열된 용매에 스티렌 모노머를 투여하는 단계; 및

상기 스티렌 모노머가 투여된 용매에 개시제를 투여하고 이어 부타디엔 모노머를 투여하는 단계를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 스티렌-부타디엔 랜덤 중합체는,
n-헥산, n-헵탄, iso-옥탄, 시클로헥산 및 메틸시클로펜탄 중에서 선택되는 어느 하나의 탄화수소 용매에 스티렌 모노머와 부타디엔 모노머를 투여하고 35~45℃로 가열하는 단계; 및
상기 가열된 혼합물에 개시제를 투여하는 단계를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 스티렌·부타디엔 함유 중합체를 식물성 오일과 커플링 반응시켜 가공성 및 탄력성이 향상된 바이오매스 탄성체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 탄성체는 외부의 힘에 의하여 변형을 일으킨 물체가 외부의 힘이 제거되었을 때 원래의 모양으로 되돌아가려는 성질인 탄성을 지닌 물체로 고무가 그 대표적인 예이다. 고무는 고무나무라는 천연소재로부터 얻어지는 천연고무와, 이소프렌을 중합하여 얻어지는 천연고무와 동일한 구조의 합성고무가 있다.
- [0003] 산업이 발달됨에 따라 산업 여러 분야에서 고무의 소비는 증가되고 있다. 천연물기반 소재의 천연고무는 원료수급, 물성 및 내열성에 있어 부품 소재로 응용하는데 한계가 있다. 한편 석유화학 유래 소재의 합성고무는 석유 자원이 유한하다는 한계가 있을 뿐만 아니라 다량의 이산화탄소 배출로 지구온난화 문제를 야기시키고 있다.
- [0004] 바이오매스(Biomass)는 태양에너지를 받는 식물과 미생물, 광합성으로 생성되는 식물체, 균체와 이를 먹고 살아가는 동물체를 포함하는 생물유기체로 재생가능할 뿐만 아니라 환경친화적이기 때문에 석유자원을 대체할 수 있는 중요한 자원으로 부각되고 있다. 현재 고분자를 비롯한 화학소재 산업은 가격과 환경보호라는 두 가지 점에서 바이오매스를 원료로 사용하여 바이오매스-기반 플라스틱(바이오매스 플라스틱)의 개발 및 생산으로 흘러가고 있다.
- [0005] 바이오매스 플라스틱은 그 원료인 바이오매스가 광합성에 의해 생성되는 과정에서 공기 중의 이산화탄소를 필요로 하게 되므로 탄소배출저감이라는 측면에서 매우 유용한 소재이다.
- [0006] 이러한 바이오매스 플라스틱의 예로는 전분을 이용한 전분계 플라스틱과 옥수수로부터 포도당, lactic acid, lactide 등으로의 변환 과정을 거쳐 생산된 폴리락티드(PLA)가 대표적인데, 이들은 바이오매스 플라스틱이면서 동시에 생분해성도 나타낸다.
- [0007] 화학합성에 의해 얻어진 바이오매스 플라스틱으로는 폴리유산, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계가 있고 필름과 섬유로 성형 가공되어, 주로 범용플라스틱 분야에 용도개발이 진행되고 있다. 한편 내열성 등이 요구되는 엔지니어링 플라스틱 분야에는 피마자유의 리시놀산을 원료로 하는 폴리아마이드 11(융점 187℃)과 폴리아마이드 610(융점 215℃) 등의 폴리아마이드계가 있고, 폴리아마이드 4(융점 260℃)는 고성능 물성이 요구되는 부가가치 높은 용도에서의 실용화를 목표로 하여 연구개발이 진행되고 있다.
- [0008] 그러나 이러한 바이오매스 플라스틱은 석유를 원료로 한 기존의 플라스틱에 비해 아직까지 난연소성, 내충격성, 내열성, 성형성 등 물성이 낮으므로 현재로서는 식품용기나 포장재 등 몇몇 제품에만 제한적으로 사용되고 있는 문제가 있다.
- [0009] 따라서, 자원을 재사용하면서 가공성 및 탄성력 향상 등의 물성이 개량된 바이오매스 플라스틱의 제조가 필요하다.

[0010] 이에, 본 발명의 발명자는 스티렌·부타디엔 함유 공중합체를 식물성 오일과 커플링 반응시켜 가공성이 우수하고 탄성력이 향상된 바이오매스 탄성체를 개발하여 본 발명에 이르렀다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 스티렌·부타디엔 함유 중합체를 식물성 오일과 커플링 반응시켜 가공성이 우수하고 탄력성이 향상된 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 스티렌·부타디엔 함유 중합체를 식물성 오일과 커플링 반응시켜 가공성이 우수하고 탄력성이 향상된 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 제조방법은,

[0014] 스티렌-부타디엔-스티렌 블록(block) 공중합체, 스티렌-부타디엔 블록 중합체 및 스티렌-부타디엔 랜덤 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 중합체를 제조하는 단계; 및

[0015] 상기 중합체에 식물성 오일을 첨가하여 커플링 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명의 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체는,

[0017] 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔 블록 중합체 및 스티렌-부타디엔 랜덤 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 중합체를 제조하는 단계; 및

[0018] 상기 중합체에 식물성 오일을 첨가하여 커플링 반응시키는 단계를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체 제조방법은 식물성 오일을 스티렌·부타디엔 함유 중합체와 커플링 반응시켜 스티렌 부타디엔 분자구조를 제어함으로써 가공성 및 탄력성이 향상된 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체를 제조할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체 제조방법은 식물성 오일을 사용함으로써 이산화탄소 배출을 줄여 환경친화적이다.

[0021] 본 발명의 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체는 석유 유래 고분자 재료를 대체할 수 있는 석유화학·천연물의 하이브리드 소재로 가공성 및 탄력성이 우수하여 의료, 신발, 자동차 부품, 전기전자 부품 등의 소재 산업에 널리 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 순수 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체의 GPC 결과이다.

도 2는 본 발명의 방법에 의해 제조된 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체 일실시예(스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체 이용)의 GPC 분석 결과이다.

도 3은 순수 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 결과이다.

도 4는 본 발명의 방법에 의해 제조된 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체 일실시예(스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체 이용)의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과이다.

도 5는 순수 스티렌-부타디엔 블록 중합체의 GPC 결과이다.

도 6은 본 발명의 방법에 의해 제조된 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체 일실시예(스티렌-부타디엔 블록 중합체 이용)의 GPC 분석 결과이다.

도 7은 순수 스티렌-부타디엔 블록 중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 결과이다.

도 8은 본 발명의 방법에 의해 제조된 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체 일실시예(스티렌-부타디엔 블록 중

합체 이용)의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과이다.

도 9는 순수 스티렌-부타디엔 랜덤 중합체의 GPC 결과이다.

도 10은 본 발명의 방법에 의해 제조된 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체 일실시예(스티렌-부타디엔 랜덤 중합체 이용)의 GPC 분석 결과이다.

도 11은 순수 스티렌-부타디엔 랜덤 중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 결과이다.

도 12는 본 발명의 방법에 의해 제조된 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체 일실시예(스티렌-부타디엔 랜덤 중합체 이용)의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과이다.

도 13은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 바이오매스 탄성체 및 비교예의 중합체들을 나타낸 것으로, (a)는 순수 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(미가황), (b)는 본 발명에 따른 식물성 오일 기반 스티렌-부타디엔 블록 바이오매스 탄성체(미가황), (c)순수 스티렌-부타디엔 블록 중합체(미가황), (d)는 본 발명에 따른 식물성 오일 기반 스티렌-부타디엔 랜덤 바이오매스 탄성체(미가황), (e)는 순수 스티렌-부타디엔 랜덤 중합체(미가황), (f)는 본 발명에 따른 식물성 오일 기반 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 바이오매스 탄성체(미가황), (g)는 본 발명에 따른 식물성 오일 기반 스티렌-부타디엔 블록 바이오매스 탄성체(가황), (h)는 순수 스티렌-부타디엔 블록 중합체(가황), (i)는 본 발명에 따른 식물성 오일 기반 스티렌-부타디엔 랜덤 바이오매스 탄성체(가황) 및 (j)는 순수 스티렌-부타디엔 랜덤 중합체(가황)의 사진이미지이다.

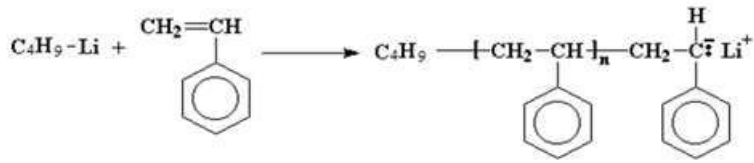
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0024] 본 발명의 식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 제조방법은,
- [0025] 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔 블록 중합체 및 스티렌-부타디엔 랜덤 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 중합체를 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0026] 상기 중합체에 식물성 오일을 첨가하여 커플링 반응시키는 단계(단계 2)를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 먼저 단계 1은 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔 블록 중합체 및 스티렌-부타디엔 랜덤 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 중합체를 제조하는 단계이다.
- [0028] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 단계 1에서 상기 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체는,
- [0029] n-헥산, n-헵탄, iso-옥탄, 시클로헥산 및 메틸시클로펜탄 중에서 선택되는 탄화수소 용매를 35~45℃로 가열하는 단계;
- [0030] 상기 가열된 용매에 사용될 전체 스티렌 모노머 량 중 30 내지 70 중량%를 투여하는 단계;
- [0031] 상기 스티렌 모노머가 투여된 용매에 개시제를 투여하고 이어 부타디엔 모노머를 투여하는 단계; 및
- [0032] 상기 부타디엔 모노머가 투여된 용매에 나머지 스티렌 모노머 30 내지 70 중량%를 투여하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0033] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 단계 1에서 상기 스티렌-부타디엔 블록 중합체는,
- [0034] n-헥산, n-헵탄, iso-옥탄, 시클로헥산 및 메틸시클로펜탄 중에서 선택되는 탄화수소 용매를 35~45℃로 가열하는 단계;
- [0035] 상기 가열된 용매에 스티렌 모노머를 투여하는 단계; 및
- [0036] 상기 스티렌 모노머가 투여된 용매에 개시제를 투여하고 이어 부타디엔 모노머를 투여하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0037] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 단계 1에서 상기 스티렌-부타디엔 랜덤 중합체는,
- [0038] n-헥산, n-헵탄, iso-옥탄, 시클로헥산 및 메틸시클로펜탄 중에서 선택되는 탄화수소 용매에 스티렌 모노머와 부타디엔 모노머를 투여하고 35~45℃로 가열하는 단계; 및

- [0039] 상기 가열된 혼합물에 개시제를 투여하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0040] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 중합체 제조단계(단계 1)에서 개시제는 본 발명의 기술분야에서 통상적으로 이용되는 것이 사용될 수 있으며, n-부틸리튬이 바람직하게 사용된다.
- [0041] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 단계 1에서 스티렌과 부타디엔의 혼합비율은 중량비를 기준으로 1 : 0.8 ~ 4인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 1 : 1 ~ 2.5이다.
- [0042] 다음으로, 단계 2는 상기 중합체에 식물성 오일을 첨가하여 커플링 반응시키는 단계이다.
- [0043] 본 발명의 제조방법에서 식물성 오일은 카놀라유, 옥수수유, 목화씨유, 아마씨유, 올리브유, 평지씨유, 대두유 및 해바라기유로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 본 발명의 제조방법에서는 상기한 식물성 오일의 폐식물성 오일이 사용가능하다.
- [0044] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 커플링 반응 단계(단계 2)에서 상기 단계 1에서 제조된 중합체와 상기 식물성 오일의 혼합비율은 몰비(molar ratio)를 기준으로 1 : 0.2 ~ 3인 것이 바람직하다. 중합체와 식물성 오일의 보다 바람직한 혼합비율은 몰비 기준으로 1 : 0.5 ~ 2이고, 보다 더 바람직한 혼합비율은 1 : 0.7 ~ 1.2이다.
- [0045] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 커플링 반응 단계는 25~55℃의 온도에서 30~140분 동안 수행되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 35~45℃의 온도에서 60~120분 동안 수행되는 것이고, 보다 더 바람직하게는 38~40℃의 온도에서 80~100분 동안 수행되는 것이다.
- [0046] 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조되는 바이오매스 탄성체의 분자량은 상기 중합체 분자량의 1.5 내지 3배인 것이 바람직하다.
- [0047] 한편, 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 커플링 반응 후 얻어진 바이오매스 탄성체에 산화아연(ZnO), 스테아린산(stearic acid), 산화방지제, 황(S) 및 가황촉진제를 혼합하여 가황하는 단계(단계 3)를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 바이오매스 탄성체 100 중량부에 대하여 산화아연 1 내지 10 중량부, 스테아린산 0.5 내지 5 중량부, 산화방지제 0.5 내지 2.5 중량부, 황 0.5 내지 5.0 중량부 및 가황촉진제 0.5 내지 5 중량부가 혼합되는 것이 바람직하다.
- [0048] 본 발명에 따른 제조방법에서 가황시 온도는 140 내지 220℃가 바람직하며, 보다 바람직한 온도는 170 내지 180℃이다.
- [0049] 본 발명에 따른 제조방법에서 산화방지제는 본 발명의 기술분야에서 통상적으로 이용되는 것이 사용될 수 있으며, 디부틸 하이드록시 톨루엔(Dibutyl Hydroxy Toluene: BHT)이 바람직하게 사용된다.
- [0050] 본 발명에 따른 제조방법에서 가황촉진제는 본 발명의 기술분야에서 통상적으로 이용되는 것이 사용될 수 있으며, N-시클로헥실-2-벤조티아조일 설펜아마이드(N-cyclohexyl-2-benzothiazoyl sulfenamide) 또는 CBS가 바람직하게 사용된다.
- [0051] 본 발명의 제조방법으로 제조되는 바이오매스 탄성체는 가황처리를 통하여 인장강도가 높아지고 부풀림이나 마모에 잘 견디며 탄성을 유지하는 온도 범위가 넓어진다.
- [0052] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] <실시예 1> SBS/폐식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 제조
- [0054] 시클로헥산을 용매로 하고 n-부틸리튬을 개시제로 하며 개시온도는 40℃에서 시작하였다. 시클로헥산 380 ml를 40℃로 가열하고 가열된 시클로헥산에 스티렌 모노머 25 ml를 투여하고, n-부틸리튬 3 ml, 부타디엔 모노머 70g 순으로 투여하였다. 상기 부타디엔 모노머가 투여된 용매에 스티렌 모노머 25 ml를 투여하여 스티렌-부타디엔-스티렌(SBS) 블록 공중합체를 제조하였다. 상기에서 제조된 SBS 블록 공중합체에 폐대두유 3 g을 주입하여 커플링 반응시키고 반응이 끝나면 반응 종결제로 메틸알코올 5 ml를 주입하여 반응을 종결시켜 바이오매스 탄성체를 제조하였다.

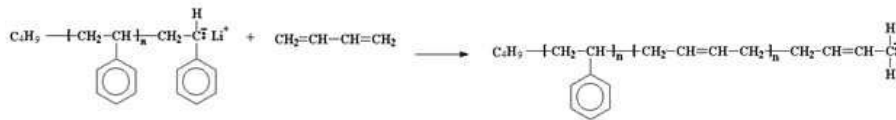
[0055] 실시예 1의 바이오매스 탄성체 제조의 반응과정(반응식 1 ~ 4)은 다음과 같다:

[0056] 반응식 1 : Styrene과 n-Butyl Lithium의 반응



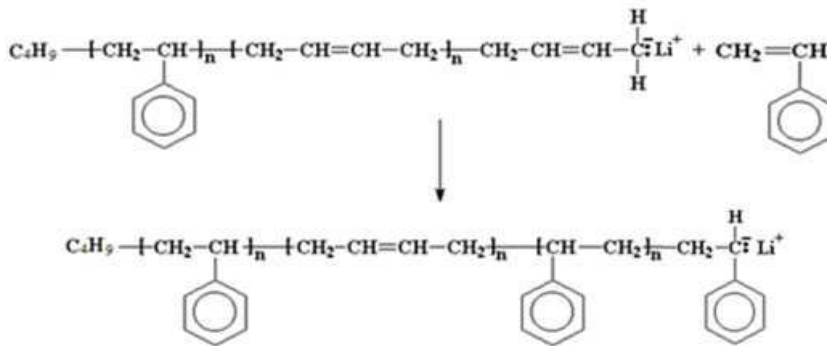
[0057]

[0058] 반응식 2 : Styrene-Butadiene diblock copolymer 형성



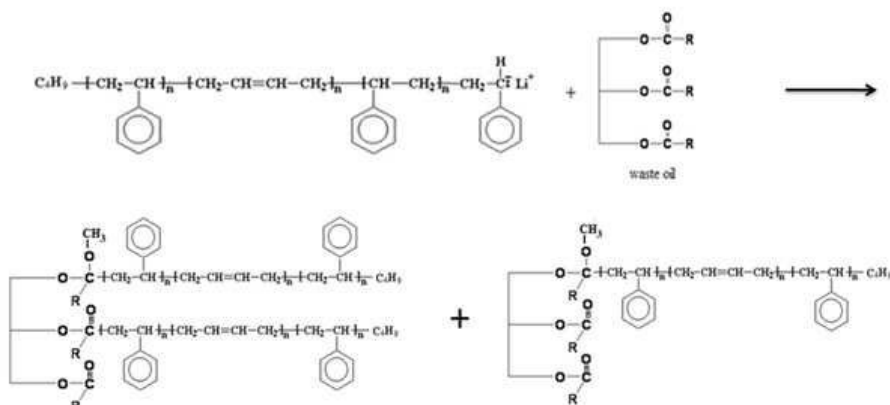
[0059]

[0060] 반응식 3 : Styrene-Butadiene-Styrene triblock copolymer 형성



[0061]

[0062] 반응식 4 : Styrene-Butadiene-Styrene / 폐식물성 오일 형성



[0063]

[0064] <시험예 1> SBS/폐식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체 이용

[0065] <1-1> GPC 분석

[0066] 실시예 1에서 제조된 바이오매스 탄성체의 분자량을 확인하기 위하여 겔투과크로마토그래피(Gel Permeation

Chromatography: GPC) 테스트를 실시하였다.

[0067] 도 1에 순수 SBS 블록 공중합체의 GPC 결과가 도시되어 있고, 도 2에 실시예 1에서 제조된 바이오매스 탄성체(SBS/폐식물성 오일)의 GPC 분석 결과가 도시되어 있다. 도 1은 분자량 25,000의 순수 SBS 블록 공중합체의 GPC이고, 도 2는 분자량 50,000의 SBS/폐식물성 오일의 GPC이다.

[0068] 도 1과 도 2를 비교하여 보면, 분자량이 25,000에서 50,000으로 2배 증가하였으므로 식물성 오일과 중합체가 2가 반응으로 결합되어 있음을 알 수 있다. 즉, 식물성 오일(구조상 트라이글리세라이드(triglyceride))은 세 개의 사슬로 되어 있는데 두 개의 사슬에서 결합반응이 일어났음을 알 수 있다.

[0069] <1-2> $^1\text{H-NMR}$ 분석

[0070] 실시예 1에서 제조된 바이오매스 탄성체의 분자구조를 확인하기 위하여 핵자기공명분광법(Nuclear Magnetic Resonance: NMR) 테스트를 실시하였다.

[0071] 도 3에 순수 SBS 블록 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 결과가 도시되어 있고, 도 4에 실시예 1에서 제조된 바이오매스 탄성체(SBS/폐식물성 오일)의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과가 도시되어 있다.

[0072] 도 3과 도 4를 비교하여 보면, 도 4에서 3.6 ppm 부근에서 SBS 블록 공중합체와 식물성 오일과는 다른 새로운 피크가 나타났다. 이는 SBS 블록 공중합체와 식물성 오일이 결합됨으로써 식물성 오일의 $-\text{C}=\text{O}$ 이중결합이 $-\text{C}-\text{O}-$ 단일결합으로 변환된 것을 의미한다.

[0073] <1-3> 물성 분석

[0074] SBS 블록 공중합체와 SBS/폐식물성 오일의 물성 비교 시험을 하고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0075] <표 1>

calculated by $^1\text{HNMR}$ data

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Modulus at 100% (MPa)	Modulus at 200% (MPa)	Modulus at 300% (MPa)	Hardness (°)	Reality S:B (w/w)
SBS Mn = 25000 (S:B = 3:7)	5.8	731	1.6	1.9	2.4	38	2.7:7.3
SBS Mn = 25000 (S:B = 5:5)	10.8	496	5.7	7.1	8.5	80	4.5:5.5
SBS Mn = 50000 (S:B = 3:7)	9.9	671	3.3	4.2	5.2	51	2.7:7.3
SBS Mn = 50000 (S:B = 5:5)	14.5	484	7.1	8.4	10.4	87	4.5:5.5
SBS + waste oil (S:B = 3:7)	4.2	606	1.5	1.7	2.2	30	2.6:7.4
SBS + waste oil (S:B = 5:5)	7.0	330	3.3	3.7	4.0	69	4.4:5.6

SBS : waste oil = 1:1 (molar ratio), Mn of SBS is 25,000

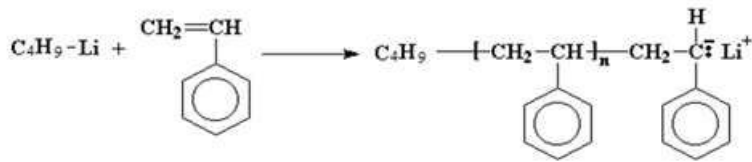
[0076]

[0077] <실시예 2> SB 블록/폐식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 제조

[0078] 시클로헥산을 용매로 하고 n-부틸리튬을 개시제로 하며 개시온도는 40℃에서 시작하였다. 시클로헥산 380 ml를 40℃로 가열하고 가열된 시클로헥산에 스티렌 모노머 50 ml를 투여하고, n-부틸리튬 3 ml, 부타디엔 모노머 70 g 순으로 투여하여 스티렌-부타디엔(SB) 블록 중합체를 제조하였다. 상기에서 제조된 SB 블록 중합체에 폐대두유 3 g을 주입하여 커플링 반응시키고 반응이 끝나면 반응 종결제로 메틸알코올 5 ml를 주입하여 반응을 종결시켜 바이오매스 탄성체를 제조하였다.

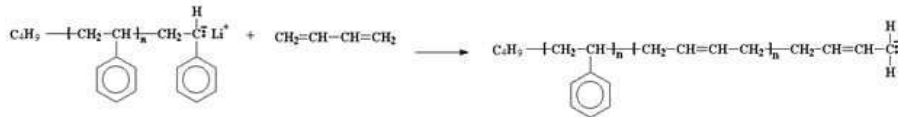
[0079] 실시예 2의 바이오매스 탄성체 제조의 반응과정(반응식 1, 2 및 5)은 다음과 같다:

[0080] 반응식 1 : Styrene과 n-Butyl Lithium의 반응



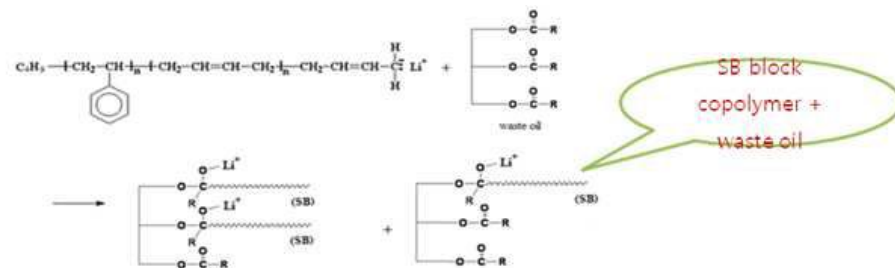
[0081]

[0082] 반응식 2 : Styrene-Butadiene diblock polymer 형성



[0083]

[0084] 반응식 5 : Styrene-Butadiene diblock polymer / 폐식물성 오일 형성



[0085]

[0086] <시험예 2> SB 블록/폐식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체 이용

[0087] <2-1> GPC 분석

[0088] 실시예 2에서 제조된 바이오매스 탄성체의 분자량을 확인하기 위하여 GPC 테스트를 실시하였다.

[0089] 도 5에 순수 SB 블록 중합체의 GPC 결과가 도시되어 있고, 도 6에 실시예 2에서 제조된 바이오매스 탄성체(SB 블록/폐식물성 오일)의 GPC 분석 결과가 도시되어 있다. 도 5는 분자량 25,000의 순수 SB 블록 중합체의 GPC이고, 도 6은 분자량 50,000의 SB 블록/폐식물성 오일의 GPC이다.

[0090] 도 5와 도 6을 비교하여 보면, 분자량이 25,000에서 50,000으로 2배 증가하였으므로 식물성 오일과 중합체가 2가 반응으로 결합되어 있음을 알 수 있다. 즉, 식물성 오일(구조상 트라이글리세라이드)은 세 개의 사슬로 되어 있는데 두 개의 사슬에서 결합반응이 일어났음을 알 수 있다.

[0091] <2-2> ^1H -NMR 분석

[0092] 실시예 2에서 제조된 바이오매스 탄성체의 분자구조를 확인하기 위하여 ^1H -NMR 테스트를 실시하였다.

[0093] 도 7에 순수 SB 블록 공중합체의 ^1H -NMR 스펙트럼이 도시되어 있고, 도 8에 실시예 2에서 제조된 바이오매스 탄성체(SB 블록/폐식물성 오일)의 ^1H -NMR 분석 결과가 도시되어 있다.

[0094] 도 7과 도 8을 비교하여 보면, 도 8에서 3.6 ppm 부근에서 SB 블록 중합체와 식물성 오일과는 다른 새로운 피크가 나타났다. 이는 SB 블록 중합체와 식물성 오일이 결합됨으로써 식물성 오일의 -C=O 이중결합이 -C-O- 단일결합으로 변환된 것을 의미한다.

[0095] <2-3> 물성 분석

[0096] SB 블록 중합체와 SB 블록/폐식물성 오일의 물성 비교 시험을 하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0097] <표 2>

unvulcanized

calculated by ¹HNMR data

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Modulus at 100%	Modulus at 200%	Modulus at 300%	Hardness (°)	Reality S:B (w/w)
SB Mw= 25000 (S : B=3:7)	1.9	26				28	2.8:7.2
SB Mw = 25000 (S : B=5:5)	1.9	12				45	4.6:5.4
SB Mw = 50000 (S : B=3:7)	3.3	207	1.6	3.0		41	2.7:7.3
SB Mw = 50000 (S : B=5:5)	6.9	43				79	4.4:5.6
SB + waste oil (S : B = 3:7)	3.8	626	2.1	2.5	2.8	37	2.5:7.5
SB + waste oil (S : B = 5:5)	5.8	409	3.5	4.0	4.6	67	4.5:5.5

SB : waste oil = 1:1 (molar ratio), Mw of SB is 25,000

[0098]

[0099] SB 블록 중합체와 SB 블록/폐식물성 오일의 유변학적 특성을 비교하기 위하여 유동계(rheometer)로 최대토크(Maximum torque), 스코치 시간(scorch time) 및 경화시간(cure time)을 측정하고 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[0100] <표 3>

Rheometer data of SB block copolymer

Test Temperature: 170 °C

Sample	MH	ts2	tc50	tc90
SB Mw= 25000 (S : B=3:7)	6.28	8.71	9.43	15.72
SB Mw = 25000 (S : B=5:5)	2.4	10.68	12.02	16.47
SB Mw = 50000 (S : B=3:7)	18.4	8.28	10.37	14.30
SB Mw = 50000 (S : B=5:5)	11.2	12.31	13.78	15.65
SB / waste oil (S : B = 3:7)	16.5	6.05	6.52	14.44
SB /waste oil (S : B = 5:5)	13.6	6.89	7.34	17.07

[0101]

[0102] <실시예 3> SB 랜덤/폐식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 제조

[0103] 시클로헥산을 용매로 하고 n-부틸리튬을 개시제로 하며 개시온도는 40℃에서 시작하였다. 시클로헥산 380 ml에 스티렌 모노머 50 ml와 부타디엔 모노머 70g을 투입하고 40℃로 가열하였다. 가열된 혼합물에 n-부틸리튬 3ml를 투입하여 스티렌-부타디엔(SB) 랜덤 중합체를 제조하였다. 상기에서 제조된 SB 랜덤 중합체에 폐대두유 3 g을 주입하여 커플링 반응시키고 반응이 끝나면 반응 종결제로 메틸알코올 5 ml를 주입하여 반응을 종결시켜 바이오매스 탄성체를 제조하였다.

[0104] 실시예 3의 바이오매스 탄성체 제조의 반응과정(반응식 6 ~ 7)은 다음과 같다:

[0105] 반응식 6 : Styrene- Butadiene random polymer 형성

[0106]

[0107] 반응식 7 : Styrene-Butadiene random polymer / 폐식물성 오일 형성

[0108]

[0109] <시험예 3> SB 랜덤/폐식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체 이용

[0110] <3-1> GPC 분석

[0111] 실시예 3에서 제조된 바이오매스 탄성체의 분자량을 확인하기 위하여 GPC 테스트를 실시하였다.

[0112] 도 9에 순수 SB 랜덤 공중합체의 GPC 결과가 도시되어 있고, 도 10에 실시예 3에서 제조된 바이오매스 탄성체 (SB 랜덤/폐식물성 오일)의 GPC 분석 결과가 도시되어 있다. 도 9는 분자량 25,000의 순수 SB 랜덤 중합체의 GPC이고, 도 10은 분자량 50,000의 SB 랜덤/폐식물성 오일의 GPC이다.

[0113] 도 9와 도 10을 비교하여 보면, 분자량이 25,000에서 50,000으로 2배 증가하였으므로 식물성 오일과 중합체가 2가 반응으로 결합되어 있음을 알 수 있다. 즉, 식물성 오일(구조상 트라이글리세라이드)은 세 개의 사슬로 되어 있는데 두 개의 사슬에서 결합반응이 일어났음을 알 수 있다.

[0114] <3-2> ^1H -NMR 분석

[0115] 실시예 3에서 제조된 바이오매스 탄성체의 분자구조를 확인하기 위하여 ^1H -NMR 테스트를 실시하였다.

[0116] 도 11에 순수 SB 랜덤 중합체의 ^1H -NMR 결과가 도시되어 있고, 도 12에 실시예 3에서 제조된 바이오매스 탄성체 (SB 랜덤/폐식물성 오일)의 ^1H -NMR 분석 결과가 도시되어 있다.

[0117] 도 11과 도 12를 비교하여 보면, 도 12에서 3.6 ppm 부근에서 SB 랜덤 중합체와 식물성 오일과는 다른 새로운 피크가 나타났다. 이는 SB 블록 중합체와 식물성 오일이 결합됨으로써 식물성 오일의 $-\text{C}=\text{O}$ 이중결합이 $-\text{C}-\text{O}-$ 단일결합으로 변환된 것을 의미한다.

[0118] <3-3> 물성 분석

[0119] SB 랜덤과 SB 랜덤/폐식물성 오일의 유변학적 특성을 비교하기 위하여 유동계(rheometer)로 최대토크(Maximum torque), 스코치 시간(scorch time) 및 경화시간(cure time)을 측정하고 그 결과를 표 4에 나타내었다.

[0120] <표 4>

Rheometer data SB random copolymer

Test Temperature : 170 °C

Sample	MH	ts2	ts50	ts90
SBR Mw= 25000 (S : B=3:7)	6.4	15.97	16.87	19.03
SBR Mw = 25000 (S : B=5:5)	4.2	19.92	20.03	24.58
SBR Mw = 50000 (S : B=3:7)	14.2	15.03	16.48	18.28
SBR Mw = 50000 (S : B=5:5)	10.3	18.22	19.65	22.77
SBR/waste oil (S : B = 3:7)	5.6	9.37	9.85	13.25
SBR/waste oil (S : B = 5:5)	4.6	14.12	14.33	18.15

[0121]

[0122] <실시예 4> SB 블록/페식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 제조(가황)

[0123] 실시예 2에서 제조된 바이오매스 탄성체 100g, 산화아연 5.0g, 스테아린산 1.5g, BHT 1.0g, S 1.25g, 및 CBS 2.0g을 혼합하여 160~170°C에서 열처리하여 바이오매스 탄성체를 제조하였다.

[0124] SB 블록 중합체와 가황된 SB 블록/페식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 물성 비교 시험을 하고 그 결과를 표 5에 나타내었다.

vulcanized

• Formula

Polymer	ZnO	SA	BHT	S	CBS
100	5.0	1.5	1.0	1.25	2.0

calculated by ¹HNMR data

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Modulus at 100%	Modulus at 200%	Modulus at 300%	Hardness (°)	Reality S:B (w/w)
SBR Mw= 25000 (S : B=3:7)	5.4	244	2.7	4.5		55	2.8:7.2
SBR Mw = 25000 (S : B=5:5)	10.0	196	7.6			85	4.6:5.4
SBR Mw = 50000 (S : B=3:7)	7.9	454	2.4	3.8	5.6	61	2.7:7.3
SBR Mw = 50000 (S : B=5:5)	12.4	285	10.4	11.6		88	4.4:5.6
SB+ waste oil (S : B = 3:7)	6.7	485	2.5	4.0	5.1	46	2.5:7.5
SB+ waste oil (S : B = 5:5)	11.0	294	7.1	10.2		71	4.5:5.5

SB : waste oil = 1:1 (molar ratio), Mw of SB is 25,000

[0125] <표 5>

[0126] <실시예 5> SB 랜덤/페식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 제조(가황)

[0127] 실시예 3에서 제조된 바이오매스 탄성체 100g, 산화아연 5.0g, 스테아린산 1.5g, BHT 1.0g, S 1.25g, 및 CBS 2.0g을 혼합하여 160~170°C에서 열처리하여 바이오매스 탄성체를 제조하였다.

[0128] SB 랜덤 중합체와 가황된 SB 랜덤/페식물성 오일 기반 바이오매스 탄성체의 물성 비교 시험을 하고 그 결과를 표 6에 나타내었다.

[0129] <표 6>

vulcanized

• Formula

Polymer	ZnO	SA	BHT	S	CBS
100	5.0	1.5	1.0	1.25	2.0

calculated by
¹HNMR data

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Modulus at 100%	Modulus at 200%	Modulus at 300%	Hardness (°)	Reality S:B (w/w)
SBR Mw = 25000 (S:B=3:7)	0.83	534	0.37	0.44	0.52	4	2.8:7.2
SBR Mw = 25000 (S:B=5:5)	1.56	638	0.51	0.61	0.71	6	4.6:5.4
SBR Mw = 50000 (S:B=3:7)	1.02	410	0.52	0.67	0.81	13	2.7:7.3
SBR Mw = 50000 (S:B=5:5)	2.40	569	0.68	0.88	1.09	17	4.4:5.6
SBR + waste oil (S:B = 3:7)	0.86	576	0.30	0.38	0.46	3	2.5:7.5
SBR + waste oil (S:B = 5:5)	1.12	648	0.40	0.46	0.54	5	4.5:5.5

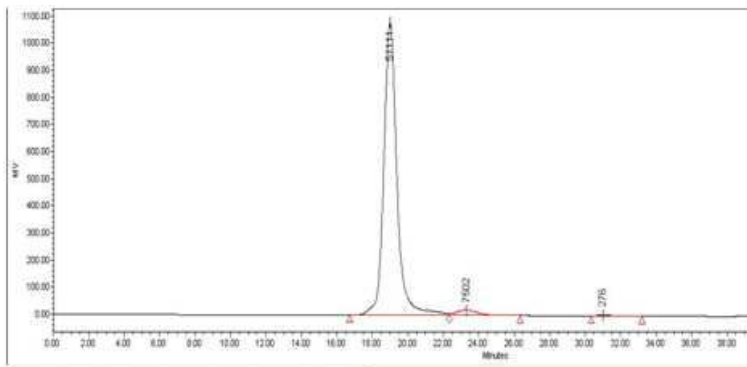
SBR: waste oil = 1:1 (molar ratio), Mw of SBR is 25,000

[0130]

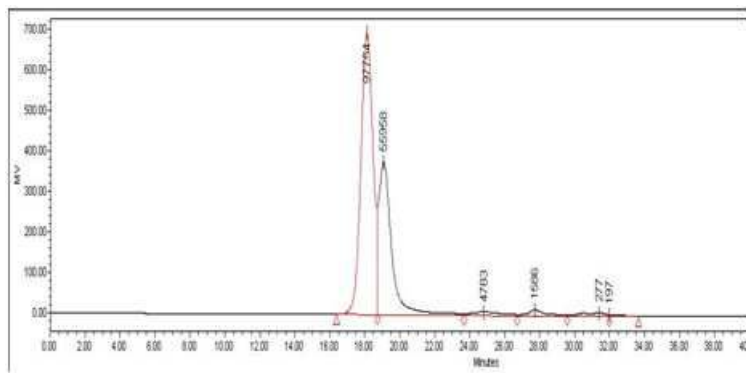
[0131] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

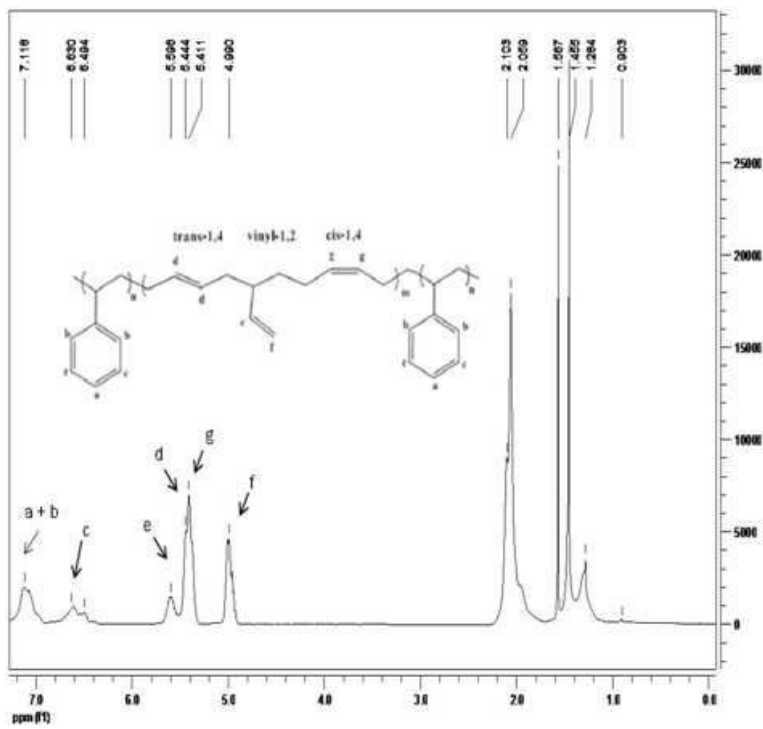
도면1



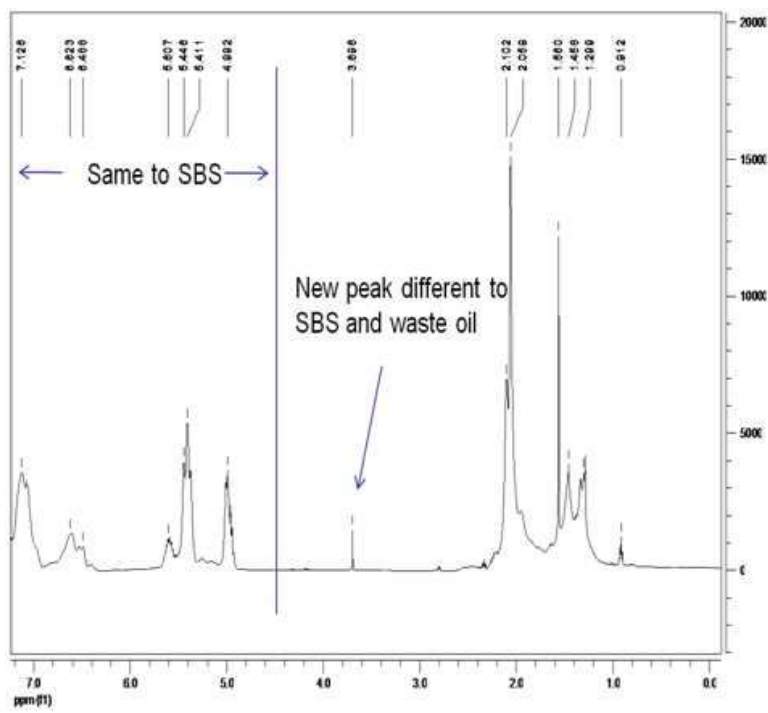
도면2



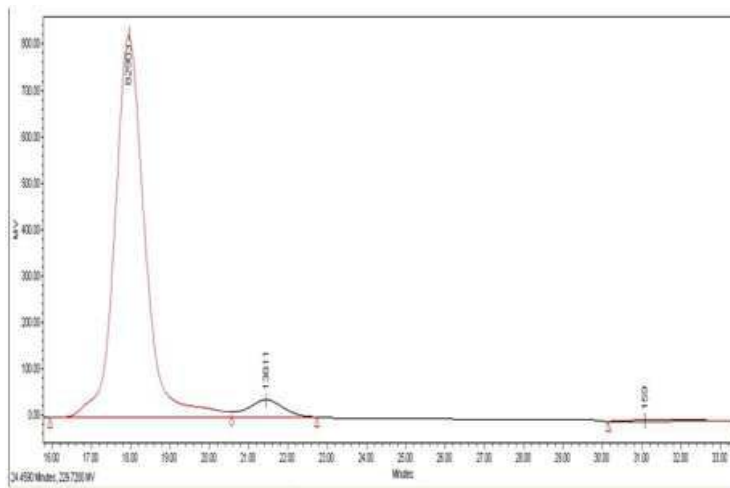
도면3



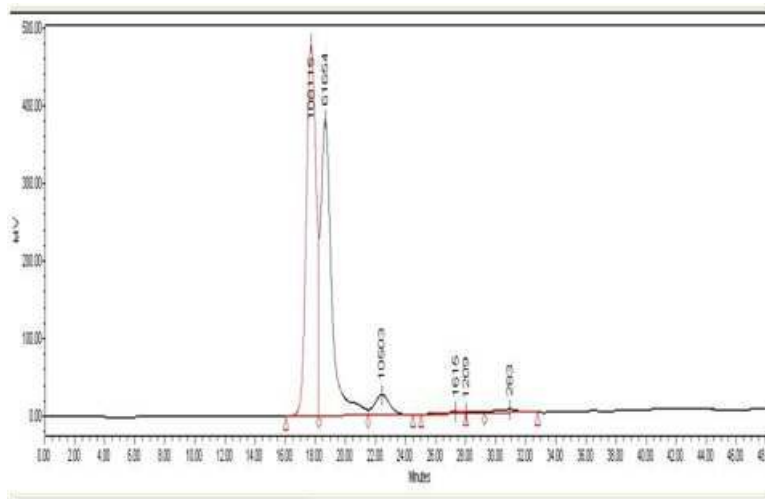
도면4



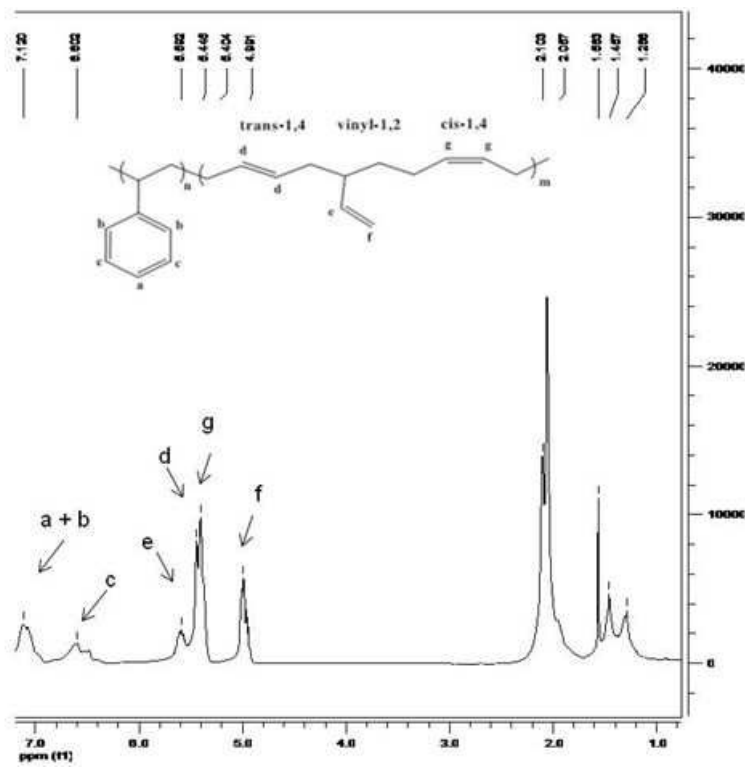
도면5



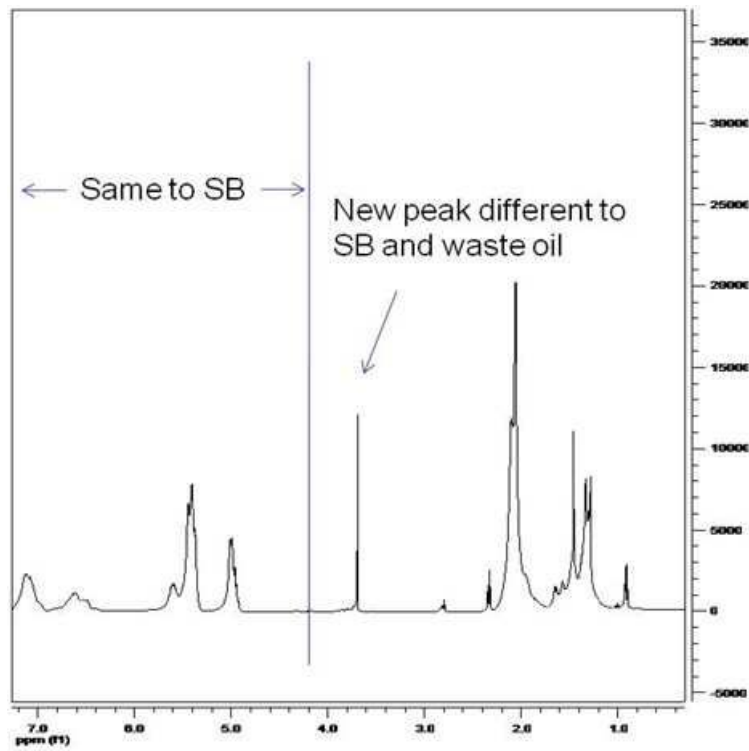
도면6



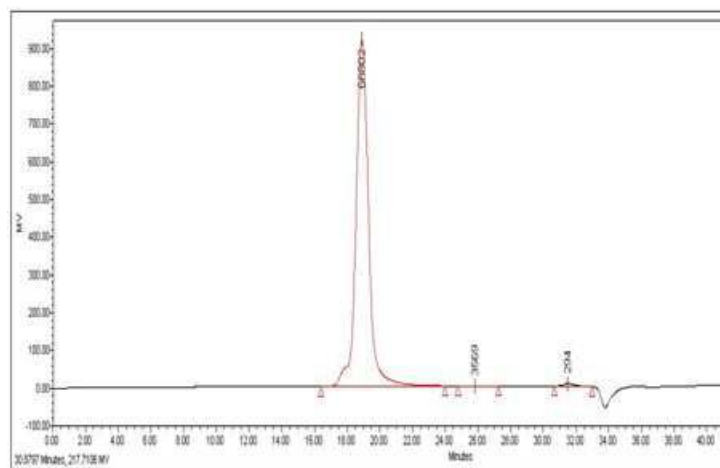
도면7



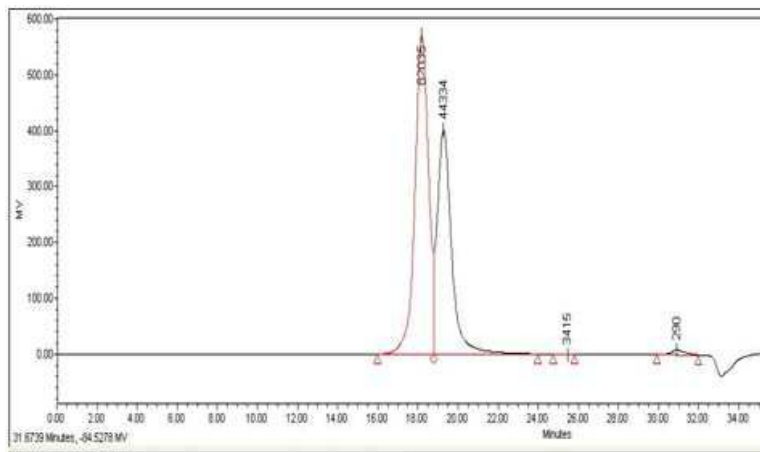
도면8



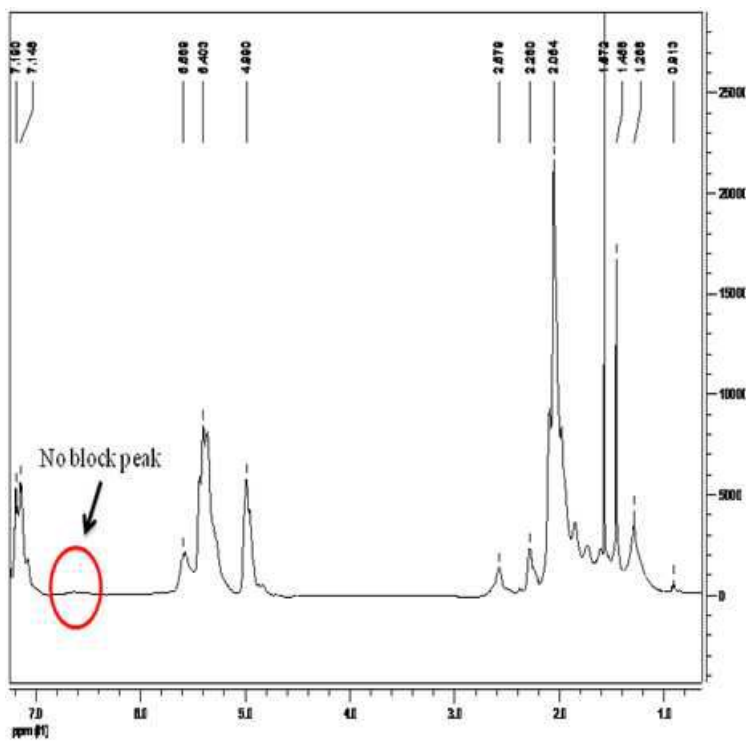
도면9



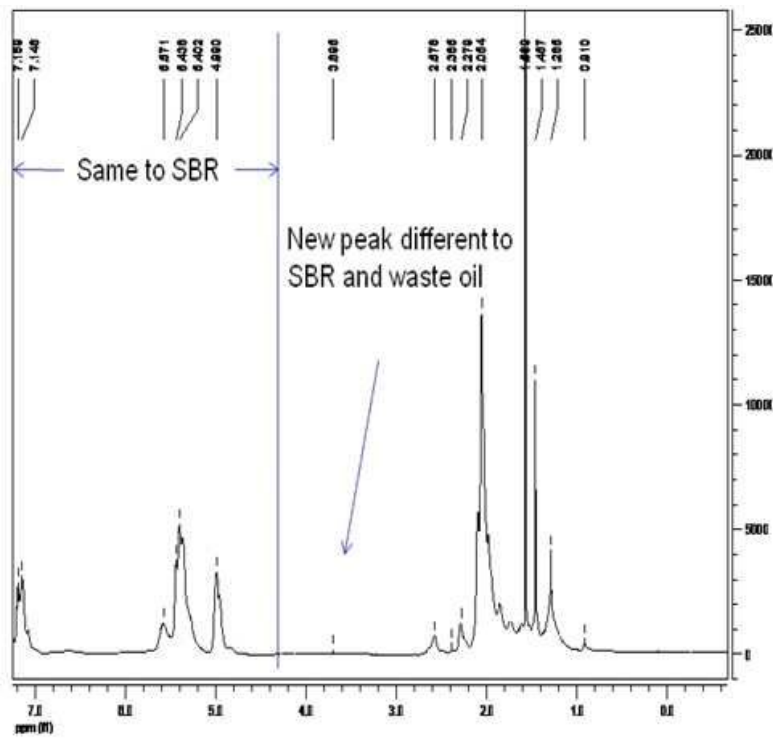
도면10



도면11



도면12



도면13

