(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월19일
(11) 등록번호 10-2744314
(24) 등록일자 2024년12월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 36/04 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08F 8/08 (2006.01) *C08F 8/32* (2006.01)
C08F 8/42 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08L 15/00* (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 36/04 (2013.01)
B60C 1/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0053949
(22) 출원일자 2019년05월08일
심사청구일자 2021년11월15일
(65) 공개번호 10-2019-0128599
(43) 공개일자 2019년11월18일
(30) 우선권주장
1020180052379 2018년05월08일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160067489 A*
KR1020170124897 A*
KR1020180018175 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
최홍열
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김유진
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

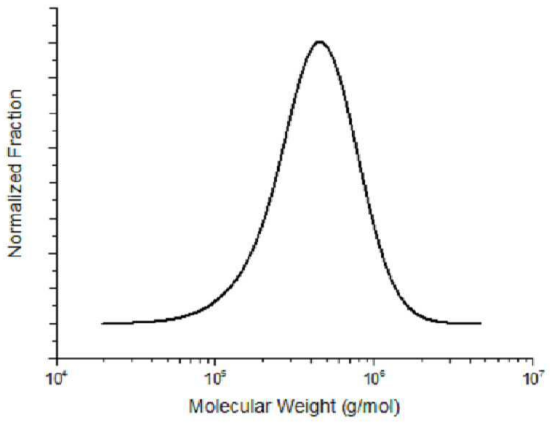
전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 이현준

(54) 발명의 명칭 **변성 공액디엔계 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 변성 공액디엔계 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물에 관한 것으로, 이에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 겔 투과 크로마토그래피에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달 형태를 가지면서 분자량 분포가 좁고, 화학식 1로 표시되는 변성 단량체 유래 작용기 및 변성제 유래 작용기를 포함함으로써 가공성이 뛰어나면서도, 인장 특성 및 점탄성 특성이 뛰어난 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 8/08 (2013.01)
C08F 8/32 (2013.01)
C08F 8/42 (2013.01)
C08K 3/04 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08L 15/00 (2013.01)
C08L 9/00 (2013.01)
C08F 2500/06 (2021.01)
(72) 발명자
이호영
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김노마
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명 세 서

청구범위

청구항 1

겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달(unimodal) 형태를 갖고,

분자량 분포(PDI; MWD)가 1.0 이상 1.7 미만이며,

하기 화학식 1로 표시되는 변성 단량체 유래 작용기를 포함하고, 적어도 일 말단에 피페라진계 변성제 유래 작용기를 포함하고,

커플링 수(C.N.)는 1<C.N.<F이며, 여기에서 F는 변성제의 관능기 수인 것이고,

상기 화학식 1로 표시되는 변성 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이고,

상기 피페라진계 변성제는 하기 화학식 4 내지 화학식 6으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 것인 변성 공액디엔계 중합체:

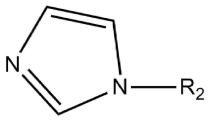
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

F_1은 아민 함유 기능기이고, R_1은 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이고,

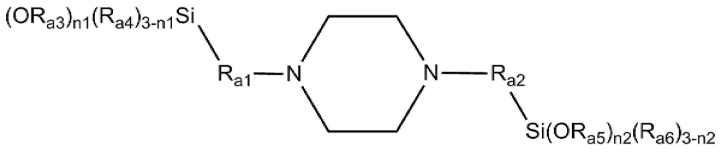
[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R_2는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이고,

[화학식 4]



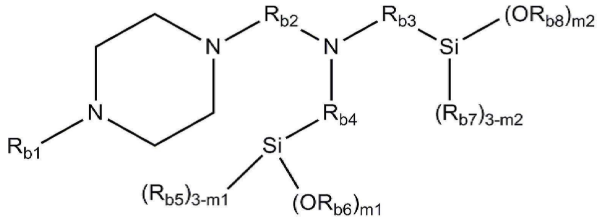
상기 화학식 4에서,

R_{a1} 및 R_{a2}는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기 또는 $-R_{a7}[OR_{a8}]_{n3}-$이고, 여기에서 R_{a7} 및 R_{a8}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고, n_3는 1 내지 30의 정수이며,

R_{a3} 내지 R_{a6}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,

n_1 및 n_2는 서로 독립적으로 0 내지 3에서 선택된 정수이되, n_1+n_2는 1 이상의 정수이며,

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

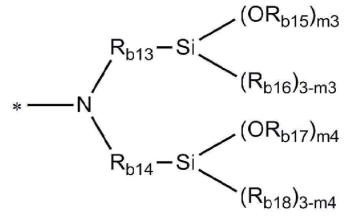
R_{b1}은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, $-R_{b19}SiR_{b9}R_{b10}R_{b11}$ 또는 $-R_{b12}A$이고, 여기에서 상기 R_{b9} 내지 R_{b11}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 상기 R_{b12}는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며, R_{b19}는 단일결합 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며, 상기 A는 하기 화학식 5a로 표시되는 치환기이고,

R_{b2} 내지 R_{b4}는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

R_{b5} 내지 R_{b8}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,

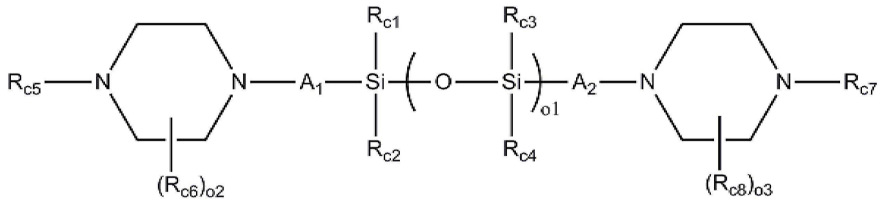
m_1 및 m_2는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수이고,

[화학식 5a]



상기 화학식 5a에서, R_{b13} 및 R_{b14}는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{b15} 내지 R_{b18}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, m_3 및 m_4는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수이며,

[화학식 6]



상기 화학식 6에서,

A_1 및 A_2는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 치환되거나 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고,

R_{c1} 내지 R_{c4}는 서로 독립적으로 할로겐기이거나 탄소수 1 내지 6의 알콕시기이며,

R_{c5} 내지 R_{c8}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

o_1은 1 내지 5의 정수이고, o_2 및 o_3는 서로 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

청구항 2

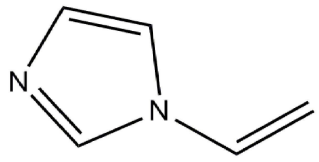
삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 변성 단량체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

[화학식 3]



청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 4에서, R_{a1} 및 R_{a2}는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기 또는 $-R_{a7}[OR_{a8}]_{n3}-$이고, 여기에서 R_{a7} 및 R_{a8}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, n_3는 1 내지 30의 정수이며, R_{a3} 내지 R_{a6}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있으며, n_1 및 n_2는 서로 독립적으로 0 내지 3에서 선택된 정수이되, n_1+n_2는 1 이상의 정수인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 5에서, R_{b1}은 탄소수 1 내지 6의 알킬기, $-R_{b19}SiR_{b9}R_{b10}R_{b11}$ 또는 $-R_{b12}A$이고, 여기에서 상기 R_{b9} 내지 R_{b11}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, 상기 R_{b12}는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이며, R_{b19}는 단일결합 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이며, 상기 A는 화학식 5a로 표시되는 치환기이고, R_{b2} 내지 R_{b4}는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_{b5} 내지 R_{b8}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, m_1 및 m_2는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수이고, 화학식 3a에서 R_{b13} 및 R_{b14}는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_{b15} 내지 R_{b18}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, m_3 및 m_4는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 6에서, A_1 및 A_2는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 치환되거나 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_{c1} 내지 R_{c4}는 서로 독립적으로 할로겐기이거나 탄소수 1 내지 4의 알콕시기이며, R_{c5} 내지 R_{c8}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, o_1은 1 또는 2의 정수이고, o_2 및 o_3는 서로 독립적으로 0 내지 4의 정수인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 변성 공액디엔계 중합체는 수평균 분자량(Mn)이 1,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol이고, 중량평균 분자량(Mw)이 1,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol이고, 피크평균 분자량(Mp)이 1,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 변성 공액디엔계 중합체는 Si 함량 및 N 함량 각각 중량을 기준으로 50 ppm 이상인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 변성 공액디엔계 중합체는 100℃에 측정된 무니 완화율이 0.7 이상 3.0이하인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 변성 공액디엔계 중합체는 점도 검출기를 구비한 겔 투과 크로마토그래피-광산란법 측정에 의해 구해지는 수축인자가 0.8 내지 3.0인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 12

삭제

청구항 13

청구항 1에 기재된 변성 공액디엔계 중합체 및 충진제를 포함하는 고무 조성물.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 고무 조성물은 상기 변성 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여, 0.1 중량부 내지 200 중량부의 충진제를 포함하는 것인 고무 조성물.

청구항 15

청구항 13에 있어서,

상기 충진제는 실리카계 충진제 또는 카본블랙계 충진제인 고무 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 가공성이 뛰어나면서도 인장강도 및 점탄성 특성이 우수한 변성 공액디엔계 중합체 및 이를 포함하는

고무 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 자동차에 대한 저연비화의 요구에 따라, 타이어용 고무 재료로서 구름 저항이 적고, 내마모성, 인장 특성이 우수하며, 젖은 노면 저항성으로 대표되는 조정 안정성도 겸비한 공액디엔계 중합체가 요구되고 있다.

[0004] 타이어의 구름 저항을 감소시키기 위해서는 가황 고무의 히스테리시스 손실을 작게 하는 방안이 있으며, 이러한 가황 고무의 평가 지표로서는 50℃ 내지 80℃의 반발탄성, tan δ, 굿리치 발열 등이 이용된다. 즉, 상기 온도에서의 반발탄성이 크거나 tan δ, 굿리치 발열이 작은 고무 재료가 바람직하다.

[0005] 히스테리시스 손실이 작은 고무 재료로서는, 천연 고무, 폴리이소프렌 고무 또는 폴리부타디엔 고무 등이 알려져 있지만, 이들은 젖은 노면 저항성이 작은 문제가 있다. 이에 최근에는 스티렌-부타디엔 고무(이하, SBR이라 함) 또는 부타디엔 고무(이하, BR이라 함)와 같은 공액디엔계 중합체 또는 공중합체가 유화중합이나 용액중합에 의해 제조되어 타이어용 고무로서 이용되고 있다. 이 중, 유화중합에 비해 용액중합이 갖는 최대의 장점은 고무 물성을 규정하는 비닐 구조 함량 및 스티렌 함량을 임의로 조절할 수 있고, 커플링(coupling)이나, 변성(modification) 등에 의해 분자량 및 물성 등을 조절할 수 있다는 점이다. 따라서, 최종 제조된 SBR 이나 BR의 구조 변화가 용이하고, 사슬 말단의 결합이나 변성으로 사슬 말단의 움직임을 줄이고 실리카 또는 카본블랙 등의 충진제와의 결합력을 증가시킬 수 있어 용액중합에 의한 SBR이 타이어용 고무 재료로 많이 사용된다.

[0006] 이러한 용액중합 SBR이 타이어용 고무 재료로 사용되는 경우, 상기 SBR 내의 비닐 함량을 증가시킴으로써 고무의 유리전이온도를 상승시켜 주행저항 및 제동력과 같은 타이어 요구 물성을 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 유리전이온도를 적절히 조절함으로써 연료소모를 줄일 수 있다. 상기 용액중합 SBR은 음이온 중합 개시제를 사용하여 제조하며, 형성된 중합체의 사슬 말단을 여러 가지 변성제를 이용하여 결합시키거나, 변성시켜 사용되고 있다. 예를 들어, 미국특허 제4,397,994호에는 일관능성 개시제인 알킬리튬을 이용하여 비극성 용매 하에서 스티렌-부타디엔을 중합하여 얻어진 중합체의 사슬 말단의 활성 음이온을 주석화합물과 같은 결합제를 사용하여 결합시킨 기술을 제시하였다.

[0007] 한편, 상기 SBR 또는 BR의 중합은 회분식(batch) 또는 연속식 중합에 의해 실시될 수 있는데, 회분식 중합에 의하는 경우, 제조된 중합체의 분자량 분포가 좁아 물성 개선 측면에서 장점이 있으나, 생산성이 낮고, 가공성이 열악한 문제점이 있고, 연속식 중합에 의하는 경우, 중합이 연속적으로 이루어져 생산성이 뛰어나고, 가공성 개선 측면에서 장점이 있으나, 분자량 분포가 넓어 물성이 열악한 문제점이 있다. 이에, SBR 또는 BR 제조 시, 생산성, 가공성 및 물성을 모두 동시에 개선시키기 위한 연구가 지속적으로 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) US 4397994 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 연속식 중합에 의해 제조되어 가공성이 뛰어나면서도, 인장 특성 등의 물성이 우수하고, 점탄성 특성이 뛰어난 변성 공액디엔계 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명은 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달(unimodal) 형태를 갖고, 분자량 분포(PDI; MWD)가 1.0 이상 1.7 미만이며, 하기 화학식 1로 표시되는 변성 단량체 유래 작용기를 포함하고, 적어도 일 말단에 피페라진계 변성제 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다:

[0013] [화학식 1]

[0014] F_1——R_1

[0015] 상기 화학식 1에서,

[0016] F_1은 아민 함유 기능기이고, R_1은 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체 및 충진제를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 겔 투과 크로마토그래피에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달 형태를 가지면서 1.7 미만의 좁은 분자량 분포를 가지고, 가공성이 뛰어나면서도 인장특성 및 점탄성 특성이 우수할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 변성 단량체 유래 작용기를 포함하고, 적어도 일 말단에 변성제 유래 작용기를 포함함으로써 인장특성 및 점탄성 특성이 더욱 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 구체적인 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 안된다.

도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1의 변성 공액디엔계 중합체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선을 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른 비교예 1의 변성 공액디엔계 중합체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선을 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른 비교예 2의 변성 공액디엔계 중합체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선을 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따른 비교예 3의 변성 공액디엔계 중합체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0024] 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.

[0025] 본 발명에서 용어 '치환'은 작용기, 원자단, 또는 화합물의 수소가 특정 치환기로 치환된 것을 의미할 수 있고, 작용기, 원자단 또는 화합물의 수소가 특정 치환기로 치환되는 경우에는 상기 작용기, 원자단 또는 화합물 내에 존재하는 수소의 개수에 따라 1개 또는 2개 이상의 복수의 치환기가 존재할 수 있으며, 복수의 치환기가 존재하는 경우 각각의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0026] 본 발명에서 용어 '알킬기(alkyl group)'는 1가의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있고, 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 등의 선형 알킬기; 이소프로필(isopropyl), 세크부틸(sec-butyl), 터셔리부틸(tert-butyl) 및 네오펜틸(neo-pentyl) 등의 분지형 알킬기; 및 환형의 포화 탄화수소, 또는 불포화 결합을 1개 또는 2개 이상 포함하는 환형의 불포화 탄화수소를 모두 포함하는 의미일 수 있다.

[0027] 본 발명에서 용어 '알킬렌기(alkylene group)'는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 등과 같은 2가의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있다.

[0028] 본 발명에서 용어 '시클로알킬기(cycloalkyl group)'는 환형의 포화 탄화수소를 의미할 수 있다.

[0029] 본 발명에서 용어 '아릴기(aryl group)'는 환형의 방향족 탄화수소를 의미할 수 있고, 또한 1개의 환이 형성된

단환 방향족 탄화수소(monocyclic aromatic hydrocarbon), 또는 2개 이상의 환이 결합된 다환 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon)을 모두 포함하는 의미일 수 있다.

[0030] 본 발명에서 용어 '헤테로고리기'는 환형의 포화 탄화수소, 또는 불포화 결합을 1개 이상 포함하는 환형의 불포화 탄화수소이되, 탄화수소 내의 탄소 원자가 1개 이상의 헤테로원자로 치환된 것일 수 있고, 여기에서 헤테로원자는 N, O 및 S에서 선택된 것일 수 있다.

[0031] 본 발명에서 용어 '1가 탄화수소기'는 탄화수소기로부터 유도된 1가 치환기를 나타내는 것으로, 예컨대 알킬기, 알케닐기, 알카이닐기, 시클로알킬기, 불포화 결합을 1개 이상 포함하는 시클로알킬기 및 아릴기 등의 탄소와 수소가 결합된 1가의 원자단을 나타낼 수 있으며, 상기 1가의 원자단은 그 결합의 구조에 따라 선형 또는 분지형 구조를 가지는 것일 수 있다.

[0032] 본 발명에서 용어 '2가 탄화수소기'는 탄화수소기로부터 유도된 2가 치환기를 나타내는 것으로, 예컨대 알킬렌기, 알케닐렌기, 알카이닐렌기, 사이클로알킬렌기, 불포화 결합을 1개 이상 포함하는 사이클로알킬렌기 및 아릴렌기 등의 탄소와 수소가 결합된 2가의 원자단을 나타낼 수 있으며, 상기 2가의 원자단은 그 결합의 구조에 따라 선형 또는 분지형 구조를 가지는 것일 수 있다.

[0033] 본 발명에서 용어 '단일결합'은 별도의 원자 또는 분자단을 포함하지 않는 단일 공유결합 자체를 의미할 수 있다.

[0034] 본 발명에서 용어 '유래 단위' 및 '유래 작용기'는 어떤 물질로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 의미할 수 있다.

[0036] 본 발명은 가공성이 우수하면서도 인장특성 및 점탄성 특성이 우수한 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달(unimodal) 형태를 갖고, 분자량 분포(PDI; MWD)가 1.0 이상 1.7 미만이며, 하기 화학식 1로 표시되는 변성 단량체 유래 작용기를 포함하고, 적어도 일 말단에 피페라진계 변성제 유래 작용기를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0038] [화학식 1]

[0039] 

[0040] 상기 화학식 1에서,

[0041] F_1은 아민 함유 기능기이고, R_1은 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위, 변성 단량체 유래 작용기 및 변성제 유래 작용기를 포함하는 것일 수 있다. 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위는 공액디엔계 단량체가 중합 시 이루는 반복 단위를 의미할 수 있고, 상기 변성 단량체 유래 작용기 및 변성제 유래 작용기는 각각 중합체 사슬에 존재하는 변성 단량체로부터 유래된 작용기 및 변성제로부터 유래된 작용기를 의미할 수 있다.

[0044] 또한, 상기 변성 단량체 유래 작용기는 중합체 사슬 내에 존재하거나, 중합체 사슬의 적어도 일 말단에 존재하는 것일 수 있고, 상기 변성 단량체 유래 작용기가 중합체 사슬의 일 말단에 존재하는 경우에는 중합체 사슬의 일 말단에는 변성 단량체 유래 작용기가, 다른 일 말단에는 변성제 유래 작용기가 존재하는 것일 수 있다. 즉, 이 경우 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 양 말단이 변성되어 있는 양말단 변성 공액디엔계 중합체일 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위, 방향족 비닐계 단량체 유래 반복 단위, 변성 단량체 유래 작용기 및 변성제 유래 작용기를 포함하는 공중합체일 수 있다. 여기에서, 상기 방향족 비닐계 단량체 유래 반복 단위는 방향족 비닐계 단량체가 중합시 이루는 반복 단위를 의미할 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌, 2-페닐-1,3-부타디엔 및 2-할로-1,3-부타디엔(할로는 할로겐 원자를 의미한

다)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0048] 상기 방향족 비닐계 단량체는 일례로 스티렌, α-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-시클로헥실스티렌, 4-(p-메틸페닐)스티렌, 1-비닐-5-헥실나프탈렌, 3-(2-피롤리디노 에틸)스티렌(3-(2-pyrrolidino ethyl)styrene), 4-(2-피롤리디노 에틸)스티렌(4-(2-pyrrolidino ethyl)styrene) 및 3-(2-피롤리디노-1-메틸 에틸)-α-메틸스티렌(3-(2-pyrrolidino-1-methyl ethyl)styrene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0049] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는, 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위와 함께 탄소수 1 내지 10의 디엔계 단량체 유래 반복 단위를 더 포함하는 공중합체일 수 있다. 상기 디엔계 단량체 유래 반복 단위는 상기 공액디엔계 단량체와는 상이한 디엔계 단량체로부터 유래된 반복 단위일 수 있고, 상기 공액디엔계 단량체와는 상이한 디엔계 단량체는 일례로 1,2-부타디엔일 수 있다. 상기 변성 공액디엔계 중합체가 디엔계 단량체를 더 포함하는 공중합체인 경우, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 디엔계 단량체 유래 반복 단위를 0 초과 중량% 내지 1 중량%, 0 초과 중량% 내지 0.1 중량%, 0 초과 중량% 내지 0.01 중량%, 또는 0 초과 중량% 내지 0.001 중량%로 포함할 수 있고, 이 범위 내에서 겔 생성을 방지하는 효과가 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공중합체는 랜덤 공중합체일 수 있고, 이 경우 각 물성 간의 밸런스가 우수한 효과가 있다. 상기 랜덤 공중합체는 공중합체를 이루는 반복 단위가 무질서하게 배열된 것을 의미할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 수평균 분자량(Mn)이 1,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 10,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 또는 100,000 g/mol 내지 800,000 g/mol일 수 있고, 중량평균 분자량(Mw)가 1,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol, 10,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 또는 100,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol일 수 있으며, 피크평균 분자량(Mp)가 1,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol, 10,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 또는 100,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol일 수 있다. 이 범위 내에서 구름 저항 및 젖은 노면 저항성이 우수한 효과가 있다. 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 분자량 분포(PDI; MWD; Mw/Mn)가 1.0 이상 내지 1.7 미만, 또는 1.1 이상 내지 1.7 미만일 수 있고, 이 범위 내에서 인장특성 및 점탄성 특성이 우수하고, 각 물성 간의 밸런스가 뛰어난 효과가 있다. 이와 동시에, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달(unimodal) 형태를 갖는 것으로, 이는 연속식 중합에 의해 중합된 중합체에서 나타나는 분자량 분포로써, 변성 공액디엔계 중합체가 균일할 특성을 갖는 것을 의미할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 연속식 중합에 의해 제조되어, 유니모달 형태의 분자량 분포 곡선을 가지면서도, 분자량 분포가 1.0 이상 1.7 미만인 것일 수 있다.

[0052] 일반적으로, 공액디엔계 중합체를 회분식 중합방법으로 제조하고 변성반응을 시킬 경우 제조된 변성 공액디엔계 중합체의 분자량 분포 곡선은 바이모달(bimodal) 이상의 다봉의 분자량 분포곡선을 가진다. 구체적으로, 회분식 중합의 경우 원료들이 모두 투입된 이후에 중합 반응이 개시되어 다수의 개시제에 의해 발생되는 개시점으로부터 사슬의 성장이 동시에 일어날 수 있기 때문에 각 사슬의 성장이 대체로 균일할 수 있고, 이에 따라 제조된 중합체 사슬들의 분자량이 일정하여 분자량 분포가 상당히 좁은 유니모달 형태일 수 있다. 그러나, 변성제를 투입하여 변성반응을 시키는 경우에는 '변성이 되지 않는 경우'와 '변성 및 커플링 되는 경우', 2가지 경우의 수가 발생할 수 있고, 이에 따라 중합체 사슬들 사이에서 분자량의 차이가 큰 2개의 그룹이 형성될 수 있으며, 결국 분자량 분포 곡선의 피크가 2개 이상인 다봉의 분자량 분포 곡선을 형성하게 된다. 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 연속식 중합방법의 경우, 회분식 중합과 달리 반응의 개시와 원료의 투입이 연속적으로 수행되고, 반응이 개시되는 개시점이 생성되는 시점이 상이하며, 이에 따라 중합 개시가 반응 초기부터 시작된 것, 반응 중간에 시작된 것, 반응 말기에 시작된 것 등 다양하기 때문에 중합 반응을 완료하였을 때에는 다양한 분자량을 갖는 중합체 사슬들이 제조된다. 이에 따라 분자량의 분포를 나타내는 곡선에서 특정 피크가 우세하게 나타나지 않아 단일한 피크로서 분자량 분포 곡선이 넓게 나타나며, 반응 말기에 중합이 개시된 사슬이 커플링되어도 반응 초기에 중합이 개시된 사슬의 분자량과 유사할 수 있어 분자량 분포의 다양성은 동일하게 유지될 수 있으므로 여전히 유니모달의 분포 곡선이 유지되는 것이 일반적인 경우다.

[0053] 다만, 회분식 중합방법으로 중합체를 제조하고 변성하는 경우에도 유니모달의 형태를 가지도록 변성 조건을 조절할 수는 있으나, 이 경우에는 중합체 전체가 커플링되지 않은 것이거나, 중합체 전체가 커플링된 것이어야 하고, 그 이외의 경우에는 유니모달의 분자량 분포 곡선을 나타낼 수 없다.

[0054] 또한, 전술한 것과 같이 회분식 중합방법으로 제조되었음에도 변성 공액디엔계 중합체의 분자량 분포 곡선이 유

니모달의 분포를 나타내는 경우로서 중합체 전부가 커플링된 경우에는 모두 동등 수준의 분자량을 갖는 중합체들만 존재함으로써 가공성이 열악할 수 있고, 실리카 또는 카본블랙 등의 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기가 커플링으로 인하여 감소함으로 인해 배합물성이 열악할 수 있으며, 반대의 경우로서, 중합체 전부가 커플링되지 않은 경우에는 가공시 실리카 또는 카본블랙 등의 충전제와 상호작용을 하여야 하는 중합체 말단의 관능기가 충전제 보다 중합체 말단 관능기 서로간 상호작용이 우세하게 되어 충전제와의 상호작용을 방해하는 현상이 발생될 수 있고 이에 가공성이 상당히 열악해질 수 있으므로, 결국 회분식 중합방법으로 중합체를 제조하면서 유니모달의 분자량 분포 곡선을 갖도록 조절하는 경우 제조된 변성 공액디엔계 중합체의 가공성 및 배합물성이 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 특히 가공성이 현저하게 떨어질 수 있다.

[0055] 한편, 변성 공액디엔계 중합체의 커플링 여부는 커플링 수(Coupling Number, C.N)로 확인할 수 있으며, 여기에서 커플링 수는 중합체의 변성 후, 변성제에 존재하는 중합체가 결합할 수 있는 관능기 수에 의존적인 수치이다. 즉, 중합체 사슬 간 커플링이 없고 말단 변성만 이루어진 중합체와 하나의 변성제에 다수의 중합체 사슬이 커플링된 중합체의 비율을 나타내는 것으로 $1 \leq C.N \leq F$의 범위를 가질 수 있으며, 이 때 F는 변성제에서, 활성중합체 말단과 반응할 수 있는 관능기 수를 의미하는 것이다. 다시 말해, 커플링 수가 1인 변성 공액디엔계 중합체는 중합체 사슬 모두가 커플링되지 않은 것을 의미하고, 커플링 수가 F인 변성 공액디엔계 중합체는 중합체 사슬 모두가 커플링된 것을 의미한다.

[0056] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 분자량 분포 곡선이 유니모달 형태이면서도 커플링수가 1 보다는 크고 사용된 변성제의 관능기 수보다는 작은 것일 수 있다($1 < C.N < F$).

[0057] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 Si 함량이 중량을 기준으로, 50 ppm 이상, 100 ppm 이상, 100 ppm 내지 10,000 ppm, 또는 100 ppm 내지 5,000 ppm일 수 있고, 이 범위 내에서 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물의 인장 특성 및 점탄성 특성 등의 기계적 물성이 뛰어난 효과가 있다. 상기 Si 함량은 상기 변성 공액디엔계 중합체 내에 존재하는 Si 원자의 함량을 의미할 수 있다. 한편, 상기 Si 원자는 변성제 유래 작용기로부터 유래된 것일 수 있다.

[0058] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 총 중량을 기준으로 N 함량이 50 ppm 이상, 100 ppm 이상, 100 ppm 내지 10,000 ppm 또는 100 ppm 내지 5,000 ppm일 수 있고, 이 범위 내에서 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물의 인장 특성 및 점탄성 특성 등의 기계적 물성이 뛰어난 효과가 있다. 상기 N 함량은 상기 변성 공액디엔계 중합체 내에 존재하는 N 원자의 함량을 의미할 수 있고, 이때 상기 N 원자는 변성제 유래 작용기로부터 유래된 것일 수 있다.

[0059] 상기 Si 함량은 일례로 ICP 분석 방법을 통해 측정된 것일 수 있고, 상기 ICP 분석 방법은 유도 결합 플라즈마 발광 분석기(ICP-OES; Optima 7300DV)를 이용하여 측정된 것일 수 있다. 상기 유도 결합 플라즈마 발광 분석기를 이용하는 경우, 시료 약 0.7 g을 백금 도가니(Pt crucible)에 넣고, 진한 황산(98 중량%, Electronic grade) 약 1 mL를 넣어, 300℃에서 3시간 동안 가열하고, 시료를 전기로(Thermo Scientific, Lindberg Blue M)에서, 하기 스텝(step) 1 내지 3의 프로그램으로 회화를 진행한 후,

[0060] 1) step 1: initial temp 0℃, rate (temp/hr) 180 ℃/hr, temp(holdtime) 180 ℃ (1hr)

[0061] 2) step 2: initial temp 180℃, rate (temp/hr) 85 ℃/hr, temp(holdtime) 370 ℃ (2hr)

[0062] 3) step 3: initial temp 370℃, rate (temp/hr) 47 ℃/hr, temp(holdtime) 510 ℃ (3hr)

[0063] 잔류물에 진한 질산(48 중량%) 1 mL, 진한 불산(50 중량%) 20 ㎕를 가하고, 백금 도가니를 밀봉하여 30분 이상 흔들어(shaking)준 후, 시료에 붕산(boric acid) 1 mL를 넣고 0℃에서 2시간 이상 보관한 후, 초순수(ultrapure water) 30 mL에 희석하여, 회화를 진행하여 측정한 것일 수 있다.

[0064] 이때, 시료는 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 변성 공액디엔계 중합체로, 잔류 단량체, 잔류 변성제 및 오일이 제거된 것이다.

[0066] 또한, 상기 N 함량은 일례로 NSX 분석 방법을 통해 측정된 것일 수 있고, 상기 NSX 분석 방법은 극미량 질소 정량분석기 (NSX-2100H)를 이용하여 측정된 것일 수 있다.

[0067] 예시적으로, 상기 극미량 질소 정량분석기를 이용하는 경우, 극미량 질소 정량분석기(Auto sampler, Horizontal furnace, PMT & Nitrogen detector)를 켜고 Ar을 250 ml/min, O_2를 350 ml/min, ozonizer 300 ml/min으로 캐리어 가스 유량을 설정하고, heater를 800℃로 설정한 후 약 3시간 동안 대기하여 분석기를 안정화시켰다. 분석기

가 안정화된 후 Nitrogen standard(AccuStandard S-22750-01-5 ml)를 이용하여 검량선 범위 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm 및 500 ppm의 검량선을 작성하고 각 농도에 해당하는 Area를 얻은 후 농도 대 Area의 비율을 이용하여 직선을 작성하였다. 이후, 시료 20 mg가 담긴 세라믹 보트를 상기 분석기의 Auto sampler에 놓고 측정하여 area를 얻었다. 얻어진 시료의 area와 상기 검량선을 이용하여 N 함량을 계산하였다.

[0068] 이 때 상기의 NSX 분석 방법에 사용되는 시료는 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 변성 공액 디엔계 중합체 시료로서, 잔류 모노머 및 잔류 변성제를 제거한 시료일 수 있다. 또한, 상기의 시료에 오일이 첨가되어 있다면, 오일이 추출(제거)된 후의 시료일 수 있다.

[0070] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 100℃에서 측정된 무니 완화율이 0.7 이상, 0.7 이상 3.0 이하, 0.7 이상 2.5 이하, 또는 0.7 이상 2.0 이하인 것일 수 있다.

[0071] 여기에서, 상기 무니 완화율은 동일 양의 변성(strain)에 대한 반응으로 나타나는 스트레스(stress)의 변화를 나타내는 것으로, 무니점도계를 사용하여 측정한 것일 수 있다. 구체적으로 상기 무니 완화율은 Monsanto社 MV2000E의 Large Rotor를 사용하여 100℃ 및 Rotor Speed 2±0.02 rpm의 조건에서, 중합체를 실온(23±5℃)에서 30분이상 방치한 후 27±3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 플래턴(platen)을 작동시켜 토크(torque)를 인가하면서 무니점도를 측정하고, 이후 토크가 풀리면서 나타나는 무니점도 변화의 기울기 값을 측정하여 얻었다.

[0072] 한편, 무니 완화율은 해당 중합체의 분지구조의 지표로서 사용할 수 있으며, 예컨대 무니점도가 동등한 중합체를 비교하는 경우 분지가 많을수록 무니 완화율이 작아지기 때문에 분지도의 지표로서 사용할 수 있다.

[0073] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 무니점도(Mooney viscosity)가 100℃에서, 30 이상, 40 내지 150, 또는 40 내지 140일 수 있고, 이 범위 내에서 가공성 및 생산성이 우수한 효과가 있다.

[0074] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 점도 검출기를 구비한 겔 투과 크로마토그래피-광산란법 측정에 의해 구해지는 수축인자(g')가 0.8 이상, 구체적으로는 0.8 이상 3.0 이하, 더 구체적으로는 0.8 이상 1.3 이하인 것일 수 있다.

[0075] 여기에서, 상기 겔 투과 크로마토그래피-광산랍법 측정에 의해 구해지는 수축인자(g')는 동일한 절대 분자량을 갖는 선형의 중합체의 고유점도에 대한 분지를 갖는 중합체의 고유점도의 비율로, 분지를 갖는 중합체의 분지구조의 지표, 즉 분지가 차지하는 비율의 지표로서 사용할 수 있으며, 예를 들어 상기 수축인자가 감소함에 따라 해당 중합체의 분지수는 증가하는 경향이 있으며, 따라서 절대 분자량이 동등한 중합체를 비교하는 경우 분지가 많을수록 수축인자가 작아지기 때문에 분지도의 지표로서 사용할 수 있다.

[0076] 또한, 상기 수축인자는 점도 검출기를 구비한 겔 크로마토그래피-광산란 측정장치를 사용하여 크로마토그램을 측정하고, 용액점도 및 광산란법에 기초하여 산출한 것으로, 구체적으로는 폴리스티렌계 겔을 충전제로 한 컬럼 2자루가 연결된 광산란 검출기 및 점도 검출기가 구비된 GPC-광산란 측정장치를 사용하여 절대 분자량과, 각 절대 분자량에 해당하는 고유점도를 얻고, 상기 절대 분자량에 해당하는 선형 중합체의 고유점도를 산출한 후, 각 절대 분자량에 대응하는 고유점도의 비로써 수축인자를 구하였다. 예시적으로, 상기 수축인자는 광산란 검출기 및 점도 검출기가 구비된 GPC-광산란 측정장치(Viscotek TDAmax, Malvern 社)에 시료를 주입해서 광산란 검출기로부터 절대 분자량을 얻고, 광산란 검출기와 점도 검출기로부터 절대 분자량에 대한 고유점도[η]를 얻은 후, 하기 수학식 2를 통하여 상기 절대 분자량에 대한 선형 중합체의 고유점도$[\eta]_0$를 산출하여, 각 절대 분자량에 대응하는 고유점도의 비($[\eta]/[\eta]_0$)의 평균값을 수축인자로 나타내었다. 이때, 용리액은 테트라히드로푸란과 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민의 혼합 용액(N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 20 mL를 테트라히드로푸란 1L에 혼합시켜 조정함)을 사용하고, 칼럼은 PL Olexix(Agilent 社)사용하였으며, 오븐 온도 40℃, THF 유량 1.0 mL/분의 조건에서 측정하였으며, 시료는 10 mL의 THF에 중합체 15 mg을 용해시켜 준비하였다.

[0077] [수학식 2]

[0078] $$[\eta]_0=10^{-3.883}M^{0.771}$$

[0079] 상기 수학식 2에서 M은 절대 분자량이다.

[0081] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 비닐 함량이 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 또는 10 중량% 내지 60 중량%일 수 있다. 여기에서, 상기 비닐 함량은 비닐기를 갖는 단량체와 방향족 비닐계 단량체로 이루어진 공액디엔계

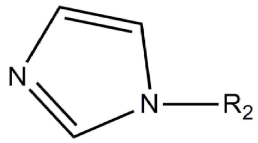
공중합체 100 중량%에 대하여 1,4-첨가가 아닌 1,2-첨가된 공액디엔계 단량체의 함량을 의미할 수 있다.

[0083] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 변성 단량체는 다른 단량체와 중합되어 중합체 사슬을 구성하면서 중합체 사슬에 작용기를 도입시킬 수 있는 것일 수 있다.

[0084] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, F_1은 N, O 및 S 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 4의 5원 헤테로고리기일 수 있다.

[0085] 더 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 변성 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

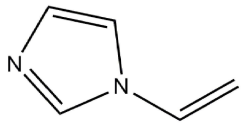
[0086] [화학식 2]

[0087] 

[0088] 상기 화학식 2에서, R_2는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이다.

[0089] 더 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 변성 단량체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 즉 1-비닐이미다졸(1-vinyl imidazole; 1-vinyl-1H-imidazole)일 수 있다.

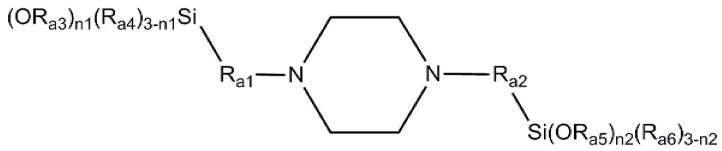
[0090] [화학식 3]

[0091] 

[0093] 또한, 본 발명에 따른 상기 변성제는 공액디엔계 중합체의 적어도 일 말단을 변성시키기 위한 변성제일 수 있고, 구체적인 예로 실리카 친화성 변성제일 수 있다. 상기 실리카 친화성 변성제는 변성제로 이용되는 화합물 내에 실리카 친화성 작용기를 함유하는 변성제를 의미하는 것일 수 있고, 상기 실리카 친화성 작용기는 충진제, 특히 실리카계 충진제와 친화성이 우수하여, 실리카계 충진제와 변성제 유래 작용기 간의 상호작용이 가능한 작용기를 의미하는 것일 수 있다.

[0094] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 피페라진계 변성제는 하기화학식 4 내지 화학식 6로 표시되는 화합물 중에서 선택된 것일 수 있다.

[0095] [화학식 4]

[0096] 

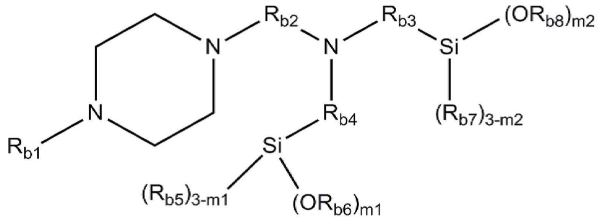
[0097] 상기 화학식 4에서,

[0098] R_{a1} 및 R_{a2}는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기 또는 $-R_{a7}[OR_{a8}]_{n3}-$이고, 여기에서 R_{a7} 및 R_{a8}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고, n_3는 1 내지 30의 정수이며,

[0099] R_{a3} 내지 R_{a6}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,

[0100] n_1 및 n_2는 서로 독립적으로 0 내지 3에서 선택된 정수이되, n_1+n_2는 1 이상의 정수이며,

[0101] [화학식 5]



[0102]

[0103] 상기 화학식 5에서,

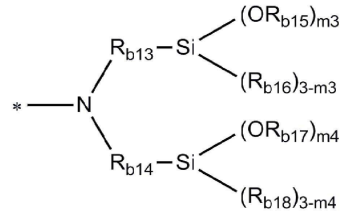
[0104] R_{b1}은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, $-R_{b19}SiR_{b9}R_{b10}R_{b11}$ 또는 $-R_{b12}A$이고, 여기에서 상기 R_{b9} 내지 R_{b11}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 상기 R_{b12}는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며, R_{b19}는 단일결합 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며, 상기 A는 하기 화학식 5a로 표시되는 치환기이고,

[0105] R_{b2} 내지 R_{b4}는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

[0106] R_{b5} 내지 R_{b8}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,

[0107] m_1 및 m_2는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수이고,

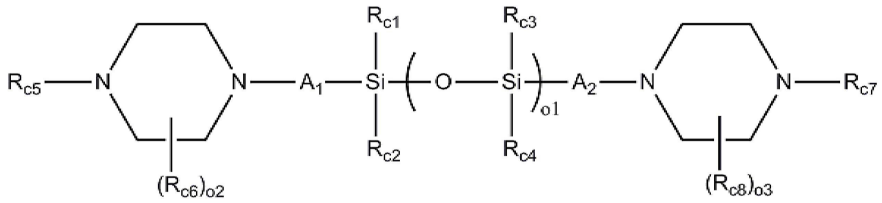
[0108] [화학식 5a]



[0109]

[0110] 상기 화학식 5a에서, R_{b13} 및 R_{b14}는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{b15} 내지 R_{b18}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, m_3 및 m_4는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수이며,

[0111] [화학식 6]



[0112]

[0113] 상기 화학식 6에서,

[0114] A_1 및 A_2는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 치환되거나 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고,

[0115] R_{c1} 내지 R_{c4}는 서로 독립적으로 할로겐기이거나 탄소수 1 내지 6의 알콕시기이며,

[0116] R_{c5} 내지 R_{c8}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

[0117] o_1은 1 내지 5의 정수이고, o_2 및 o_3는 서로 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

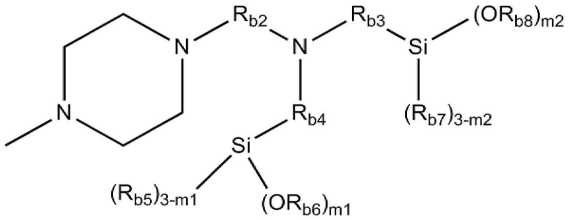
[0118] 구체적으로, 상기 화학식 4에서 R_{a1} 및 R_{a2}는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기 또는 $-R_{a7}[OR_{a8}]_{n3}-$이고, 여기에서 R_{a7} 및 R_{a8}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, n_3는 1 내지 30의 정수이며, R_{a3} 내지 R_{a6}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있으며, n_1 및 n_2는 서로 독립적으로 0 내지 3에서 선택된 정수이되, n_1+n_2는 1 이상의 정수일 수 있다.

[0119] 더 구체적으로, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 1,4-비스(3-(3-(트리에톡시실릴)프로폭시)프로필)피페라진(1,4-bis(3-(3-(triethoxysilyl)propoxy)propyl)piperazine), 1,4-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진(1,4-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine), 1,4-비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)피페라진(1,4-bis(3-(trimethoxysilyl)propyl)piperazine), 1,4-비스(3-(디메톡시메틸실릴)프로필)피페라진(1,4-bis(3-(dimethoxymethylsilyl)propyl)piperazine), 1-(3-(에톡시디메틸실릴)프로필)-4-(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진(1-3-(ethoxydimethylsilyl)propyl)-4-(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine), 1-(3-(에톡시디메틸)프로필)-4-(3-(트리에톡시실릴)메틸)피페라진(1-(3-(ethoxydimethyl)propyl)-4-(3-(triethoxysilyl)methyl)piperazine) 및 1-(3-(에톡시디메틸)메틸)-4-(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진1-(3-(ethoxydimethyl)methyl)-4-(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[0120] 또한, 상기 화학식 5에서, R_{b1}은 탄소수 1 내지 6의 알킬기, $-R_{19}SiR_{b9}R_{b10}R_{b11}$ 또는 $-R_{b12}A$이고, 여기에서 상기 R_{b9} 내지 R_{b11}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, 상기 R_{b12}는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이며, R_{b19}는 단일결합 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이며, 상기 A는 화학식 5a로 표시되는 치환기이고, R_{b2} 내지 R_{b4}는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_{b5} 내지 R_{b8}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, m_1 및 m_2는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수이고, 화학식 5a에서 R_{b13} 및 R_{b14}는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_{b15} 내지 R_{b18}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, m_3 및 m_4는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수인 것일 수 있다.

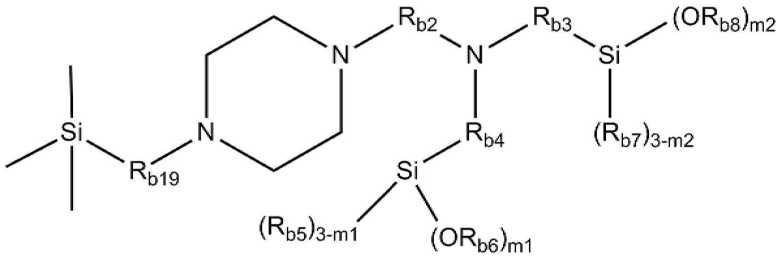
[0121] 더 구체적으로, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 하기 화학식 5-1 내지 화학식 5-3으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[0122] [화학식 5-1]



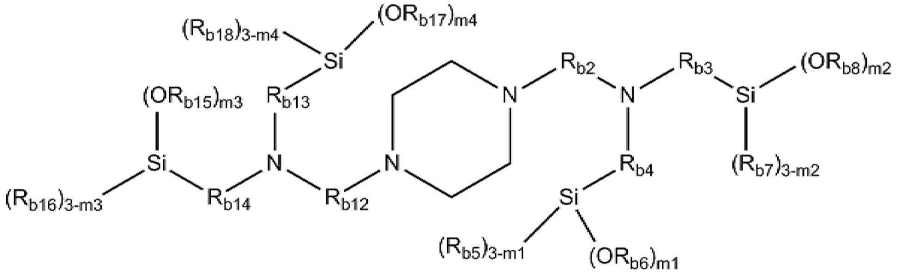
[0123]

[0124] [화학식 5-2]



[0126]

[0127] [화학식 5-3]



[0128]

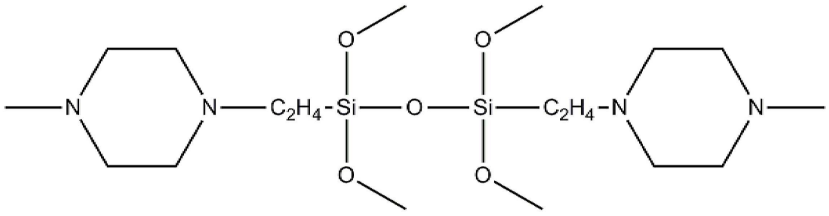
[0129] 상기 화학식 5-1 내지 화학식 5-3에서, R_{b2} 내지 R_{b8}, R_{b12} 내지 R_{b19} 및 m_1 내지 m_4는 상기 화학식 5에서 정의한

바와 같다.

[0130] 또한, 상기 화학식 6에서 A_1 및 A_2는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 치환되거나 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_{c1} 내지 R_{c4}는 서로 독립적으로 할로겐기이거나 탄소수 1 내지 4의 알콕시기이며, R_{c5} 내지 R_{c8}은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, o_1은 1 또는 2의 정수이고, o_2 및 o_3는 서로 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0131] 더 구체적으로, 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물은 하기 화학식 6-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0132] [화학식 6-1]



[0133]

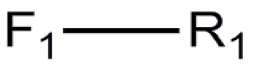
[0135] 전술한 것과 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 중합체가 특정 구조를 가지며, 특유의 분자량 분포도 및 형태를 가질 수 있다. 이러한 중합체의 구조는 수축인자, 무니 완화율, 커플링 수와 같은 물성으로 표현될 수 있으며, 상기 분자량 분포도와 그 형태는 분자량 분포 값과 분자량 분포 곡선의 형태, 그리고 커플링 수로 발현될 수 있고, 변성제와 변성 단량체에 의한 양말단 변성은 구조 및 분자량 분포도와 그 형태에 영향을 줄 수 있다. 이러한 중합체의 구조를 표현해 주는 파라미터들과 분자량 분포와 관련된 특징은 후술하는 제조방법에 의해 만족될 수 있다.

[0136] 또한, 이러한 제조방법을 통해 제조되는 것이 상기한 특징을 만족시키는 데에 바람직하지만, 상기한 특징을 모두 만족하는 경우에는 본 발명에서 구현하고자 하는 효과를 달성할 수 있다.

[0138] 또한, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 후술하는 제조방법에 의하여 제조됨으로써 겔 투과 크로마토그래피에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달 형태이면서, 분자량 분포가 1.0 이상 1.7 미만으로 좁을 수 있다. 이에, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 가공성이 뛰어나면서도 인장특성 및 점탄성 특성이 모두 균형있게 우수할 수 있다.

[0139] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법은 탄화수소 용매 중에서, 중합 개시제 존재 하에 하기 화학식 1로 표시되는 변성 단량체와 공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 중합하여 상기 변성 단량체 유래 작용기가 도입된 활성 중합체를 제조하는 단계(S1); 및 상기 (S1) 단계에서 제조된 활성 중합체와 피페라진계 변성제를 반응 또는 커플링시키는 단계(S2)를 포함하고, 상기 (S1) 단계는 2기 이상의 중합 반응기에서 연속적으로 실시되며, 상기 중합 반응기 중 제1 반응기에서의 중합 전환율은 50% 이하인 것일 수 있다.

[0140] [화학식 1]



[0141]

[0142] 상기 화학식 1에서, F_1 및 R_1은 앞서 정의한 바와 같고, 상기 피페라진계 변성제는 앞서 설명한 바와 같다.

[0144] 상기 탄화수소 용매는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, 이소옥탄, 시클로 헥산, 톨루엔, 벤젠 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[0145] 상기 중합 개시제는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, 이소프로필리튬, n-부틸리튬, s-부틸리튬, t-부틸리튬, 헥실리튬, n-데실리튬, t-옥틸리튬, 페닐리튬, 1-나프틸리튬, n-에이코실리튬, 4-부틸페닐리튬, 4-톨릴리튬, 사이클로헥실리튬, 3,5-디-n-헵틸사이클로헥실리튬, 4-사이클로펜틸리튬, 나프틸나트륨, 나프틸칼륨, 리튬알콕사이드, 나트륨 알콕사이드, 칼륨 알콕사이드, 리튬 술포네이트, 나트륨 술포네이트, 칼륨 술포네이트, 리튬 아미드, 나트륨 아미드, 칼륨아미드 및 리튬 이소프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0146] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합 개시제는 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10 mmol, 0.05 mmol 내지 5 mmol, 0.1 mmol 내지 2 mmol, 0.1 mmol 내지 1 mmol, 또는 0.15 내지 0.8 mmol로 사용할 수 있다. 여기에서, 상기 단량체 총 100 g은 변성 단량체와 공액디엔계 단량체의 합계량이거나, 또는 변성 단량체, 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체의 합계량을 나타내는 것일 수 있다.

[0147] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성 단량체는 공액디엔계 단량체 100 g 대비 0.001 g 내지 10 g, 바람직하게는 0.01 g 내지 10 g, 보다 바람직하게는 0.1 g 내지 10 g 사용할 수 있다.

[0149] 상기 (S1) 단계의 중합은 일례로 음이온 중합일 수 있고, 구체적인 예로 음이온에 의한 성장 중합 반응에 의해 중합 말단에 음이온 활성 부위를 갖는 리빙 음이온 중합일 수 있다. 또한, 상기 (S1) 단계의 중합은 승온 중합, 등온 중합 또는 정온 중합(단열 중합)일 수 있고, 상기 정온 중합은 중합 개시제를 투입한 이후 임의로 열을 가하지 않고 자체 반응열로 중합시키는 단계를 포함하는 중합방법을 의미할 수 있고, 상기 승온 중합은 상기 중합 개시제를 투입한 이후 임의로 열을 가하여 온도를 증가시키는 중합방법을 의미할 수 있으며, 상기 등온 중합은 상기 중합 개시제를 투입한 이후 열을 가하여 열을 증가시키거나 열을 빼어 중합물의 온도를 일정하게 유지하는 중합방법을 의미할 수 있다.

[0150] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S1) 단계의 중합은 상기 공액디엔계 단량체 이외에 탄소수 1 내지 10의 디엔계 화합물 더 포함하여 실시될 수 있고, 이 경우 장시간 운전 시 반응기 벽면에 겔이 형성되는 것을 방지하는 효과가 있다. 상기 디엔계 화합물 일례로 1,2-부타디엔일 수 있다.

[0151] 상기 (S1) 단계의 중합은 일례로 80℃ 이하, -20℃ 내지 80℃, 0℃ 내지 80℃, 0℃ 내지 70℃, 또는 10℃ 내지 70℃의 온도범위에서 실시될 수 있고, 이 범위 내에서 중합체의 분자량 분포를 좁게 조절하여, 물성 개선이 뛰어난 효과가 있다.

[0152] 상기 (S1) 단계에 의해 제조된 활성 중합체는 중합체 음이온과 유기 금속 양이온이 결합된 중합체를 의미할 수 있다.

[0154] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성 공액디엔계 중합체 제조방법은 2기 이상의 중합 반응기 및 변성 반응기를 포함하는 복수의 반응기에서 연속식 중합방법에 의해 실시될 수 있다. 구체적인 예로, 상기 (S1) 단계는 제1 반응기를 포함하여 2기 이상의 중합 반응기에서 연속적으로 실시될 수 있고, 상기 중합 반응기의 수는 반응 조건 및 환경에 따라 탄력적으로 결정될 수 있다. 상기 연속식 중합방법은 반응기에 반응물을 연속적으로 공급하고, 생성된 반응 생성물을 연속적으로 배출하는 반응 공정을 의미할 수 있다. 상기 연속식 중합방법에 의하는 경우, 생산성 및 가공성이 우수하고, 제조되는 중합체의 균일성이 뛰어난 효과가 있다.

[0155] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합 반응기에서 연속적으로 활성 중합체 제조 시, 제1 반응기에서의 중합 전환율은 50% 이하, 10% 내지 50%, 또는 20% 내지 50% 일 수 있고, 이 범위 내에서 중합 반응기 개시된 후, 중합체가 형성되면서 발생되는 부반응을 억제하여 중합 시, 선형(linear) 구조의 중합체를 유도할 수 있으며, 이에 따라 중합체의 분자량 분포를 좁게 조절하는 것이 가능하여, 물성 개선이 뛰어난 효과가 있다.

[0156] 이때, 상기 중합 전환율은 반응온도, 반응기 체류시간 등에 따라 조절될 수 있다.

[0157] 상기 중합 전환율은 일례로 중합체의 중합 시, 중합체를 포함하는 중합체 용액 상의 고체 농도를 측정하여 결정될 수 있고, 구체적인 예로, 상기 중합체 용액을 확보하기 위해 각 중합 반응기의 출구에 실린더형 용기를 장착하여 일정양의 중합체 용액을 실린더형 용기에 채우고, 상기 실린더형 용기를 반응기로부터 분리하여 중합체 용액이 충진되어 있는 실린더의 무게(A)를 측정한 후, 실린더형 용기에 충진되어 있는 중합체 용액을 알루미늄 용기, 일례로 알루미늄 디쉬에 옮기고 중합체 용액이 제거된 실린더형 용기의 무게(B)를 측정하고, 중합체 용액이 담긴 알루미늄 용기를 140℃의 오븐에서 30분 간 건조시키고, 건조된 중합체의 무게(C)를 측정한 뒤, 하기 수학식 1에 따라 계산한 것일 수 있다.

[0158] [수학식 1]

[0159]
$$\text{중합 전환율(\%)} = \frac{\text{무게}(C)}{[(\text{무게}(A) - \text{무게}(B)) \times \text{각 반응기의 총 고형분 함량(중량\%, } TSC)]}$$

[0160] 한편, 상기 제1 반응기에서 중합된 중합물은 변성 반응기 전의 중합 반응기까지 순차적으로 이송되어 최종적으로 중합 전환율이 95% 이상이 될 때까지 중합이 진행될 수 있고, 제1 반응기에서 중합된 이후, 제2 반응기, 또는 제2 반응기 내지 변성 반응기 전의 중합 반응기까지 각 반응기별 중합 전환율은 분자량 분포의 조절을 위해

각 반응기 별로 적절히 조절하여 실시될 수 있다.

[0161] 한편, 상기 (S1) 단계에서, 활성 중합체 제조 시, 제1 반응기에서의 중합물 체류 시간은 1분 내지 40분, 1분 내지 30분, 또는 5분 내지 30분일 수 있고, 이 범위 내에서, 중합 전환율의 조절이 용이하고, 이에 따라 중합체의 분자량 분포를 좁게 조절하는 것이 가능하고, 이에 따라, 물성 개선이 뛰어난 효과가 있다.

[0162] 본 발명에서 용어 '중합물'은 (S1) 단계 또는 (S2) 단계가 완료되어, 활성 중합체, 또는 변성 공액디엔계 중합체를 수득하기에 앞서, (S1) 단계 실시 중, 각 반응기 내에서 중합이 실시되고 있는 중합체 형태의 중간체를 의미할 수 있고, 반응기 내에서 중합이 실시되고 있는 중합 전환율 95% 미만의 중합체를 의미할 수 있다.

[0163] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S1) 단계에서 제조된 활성 중합체의 분자량 분포(PDI, polydispersed index; MWD, molecular weight distribution; Mw/Mn)는 1.5 미만, 1.0 이상 내지 1.5 미만, 또는 1.1 이상 내지 1.5 미만일 수 있고, 이 범위 내에서 변성제와의 변성 반응 또는 커플링을 통해 제조되는 변성 공액디엔계 중합체의 분자량 분포가 좁아, 물성 개선이 뛰어난 효과가 있다.

[0165] 한편, 상기 (S1) 단계의 중합은 극성 첨가제를 포함하여 실시될 수 있고, 상기 극성 첨가제는 단량체 총 100g을 기준으로 0.001g 내지 50g, 0.001g 내지 10g, 또는 0.005g 내지 0.1g의 비율로 첨가할 수 있다. 또 다른 예로, 상기 극성첨가제는 중합 개시제 총 1 mmol을 기준으로 0.001g 내지 10g, 0.005g 내지 5g, 0.005g 내지 4g의 비율로 첨가할 수 있다.

[0166] 상기 극성 첨가제는 일례로 테트라하이드로퓨란, 2,2-디(2-테트라하이드로퓨릴)프로판, 디에틸에테르, 시클로아밀에테르, 디프로필에테르, 에틸렌메틸에테르, 에틸렌디메틸에테르, 디에틸글리콜, 디메틸에테르, 3차 부톡시에톡시에탄, 비스(3-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸)에틸에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 소듐멘톨레이트(sodium mentholate) 및 2-에틸테트라하이드로퍼푸릴 에테르(2-ethyl tetrahydrofurfuryl ether) 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 2,2-디(2-테트라하이드로퓨릴)프로판, 트리에틸아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 소듐멘톨레이트(sodium mentholate) 또는 2-에틸테트라하이드로퍼푸릴 에테르(2-ethyl tetrahydrofurfuryl ether)일 수 있으며, 상기 극성 첨가제를 포함하는 경우 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 공중합시키는 경우 이들의 반응 속도 차이를 보완해줌으로써 랜덤 공중합체를 용이하게 형성할 수 있도록 유도하는 효과가 있다.

[0168] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S2) 단계의 반응 또는 커플링은 변성 반응기에서 실시될 수 있고, 이때, 상기 변성제는 단량체 총 100g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10 mmol의 양으로 사용할 수 있다. 또 다른 예로, 상기 변성제는 상기 (S1) 단계의 중합 개시제 1몰을 기준으로, 1:0.1 내지 10, 1:0.1 내지 5, 또는 1:0.1 내지 1:3의 몰비로 사용할 수 있다.

[0169] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성제는 변성 반응기에 투입될 수 있고, 상기 (S2) 단계는 변성 반응기에서 실시될 수 있다. 또 다른 예로, 상기 변성제는 상기 (S1) 단계에서 제조된 활성 중합체를 (S2) 단계를 실시하기 위한 변성 반응기로 이송하기 위한 이송부에 투입될 수 있고, 상기 이송부 내에서 활성 중합체와 변성제의 혼합에 의해 반응 또는 커플링이 진행될 수 있다.

[0170] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법은, 전술한 변성 공액디엔계 중합체의 특성을 만족시킬 수 있는 방법이며, 상기한 것과 같이 본 발명에서 달성하고자 하는 효과는 위 특징을 만족하였을 경우 달성될 수 있지만, 적어도 상기 제조방법에 있어서 연속식 공정 하에서 제1 반응기에서 제2 반응기로 이송할 때의 중합 전환율은 만족할 필요가 있고, 이 외의 중합 조건들의 경우 다양하게 제어됨으로써, 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체가 갖는 물성을 구현할 수 있다.

[0172] 아울러, 본 발명은 상기의 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.

[0173] 상기 고무 조성물은 상기 변성 공액디엔계 중합체를 10 중량% 이상, 10 중량% 내지 100 중량%, 또는 20 중량% 내지 90 중량%의 양으로 포함하는 것일 수 있고, 이 범위 내에서 인장 강도, 내마모성 등의 기계적 물성이 우수하고, 각 물성 간의 밸런스가 뛰어난 효과가 있다.

[0174] 또한, 상기 고무 조성물은 상기 변성 공액디엔계 중합체 외에 필요에 따라 다른 고무 성분을 더 포함할 수 있고, 이 때 상기 고무 성분은 고무 조성물 총 중량에 대하여 90 중량% 이하의 함량으로 포함될 수 있다. 구체적인 예로 상기 다른 고무 성분은 상기 변성 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 900 중량부로 포함되는 것일 수 있다.

[0175] 상기 고무 성분은 일례로 천연고무 또는 합성고무일 수 있으며, 구체적인 예로 시스-1,4-폴리이소프렌을 포함하

는 천연고무(NR); 상기 일반적인 천연고무를 변성 또는 정제한, 에폭시화 천연고무(ENR), 탈단백 천연고무(DPNR), 수소화 천연고무 등의 변성 천연고무; 스티렌-부타디엔 공중합체(SBR), 폴리부타디엔(BR), 폴리이소프렌(IR), 부틸고무(IIR), 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리이소부틸렌-코-이소프렌, 네오프렌, 폴리(에틸렌-코-프로필렌), 폴리(스티렌-코-부타디엔), 폴리(스티렌-코-이소프렌), 폴리(스티렌-코-이소프렌-코-부타디엔), 폴리(이소프렌-코-부타디엔), 폴리(에틸렌-코-프로필렌-코-디엔), 폴리설파이드 고무, 아크릴 고무, 우레탄 고무, 실리콘 고무, 에피클로로히드린 고무, 할로겐화 부틸 고무 등과 같은 합성고무일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0176] 상기 고무 조성물은 일례로 본 발명의 변성 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 200 중량부, 또는 10 중량부 내지 120 중량부의 충진제를 포함하는 것일 수 있다. 상기 충진제는 일례로 실리카계 충진제일 수 있고, 구체적인 예로 습식 실리카(함수규산), 건식 실리카(무수규산), 규산칼슘, 규산알루미늄 또는 콜로이드 실리카 등일 수 있으며, 바람직하게는 파괴 특성의 개량 효과 및 웨트 그립성(wet grip)의 양립 효과가 가장 뛰어난 습식 실리카일 수 있다. 또한, 상기 고무 조성물은 필요에 따라 카본블랙계 충진제를 더 포함할 수 있다.

[0177] 또 다른 예로, 상기 충전제로 실리카가 사용되는 경우 보강성 및 저발열성 개선을 위한 실란 커플링제가 함께 사용될 수 있고, 구체적인 예로 상기 실란 커플링제는 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라술피드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)트리술피드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디술피드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라술피드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라술피드, 비스(2-트리메톡시실릴에틸)테트라술피드, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 2-머캅토에틸트리메톡시실란, 2-머캅토에틸트리에톡시실란, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술피드, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술피드, 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술피드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술피드, 3-트리에톡시실릴프로필벤졸릴테트라술피드, 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술피드, 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술피드, 비스(3-디에톡시메틸실릴프로필)테트라술피드, 3-머캅토프로필디메톡시메틸실란, 디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술피드 또는 디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴테트라술피드 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직하게는 보강성 개선 효과를 고려할 때 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리술피드 또는 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아질테트라술피드일 수 있다.

[0178] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은, 고무 성분으로서 활성 부위에 실리카와의 친화성이 높은 작용기가 도입된 변성 공액디엔계 중합체가 사용되고 있기 때문에, 실란 커플링제의 배합량은 통상의 경우보다 저감될 수 있고, 이에 따라, 상기 실란 커플링제는 실리카 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 20 중량부, 또는 5 중량부 내지 15 중량부로 사용될 수 있으며, 이 범위 내에서 커플링제로서의 효과가 충분히 발휘되면서도 고무 성분의 겔화를 방지하는 효과가 있다.

[0179] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 황 가교성일 수 있고, 가황제를 더 포함할 수 있다. 상기 가황제는 구체적으로 황 분말일 수 있고, 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부로 포함될 수 있으며, 이 범위 내에서 가황 고무 조성물의 필요한 탄성률 및 강도를 확보함과 동시에 저연비성이 뛰어난 효과가 있다.

[0180] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 상기한 성분들 외에, 통상 고무 공업계에서 사용되는 각종 첨가제, 구체적으로는 가황 촉진제, 공정유, 산화방지제, 가소제, 노화 방지제, 스코치 방지제, 아연화(zinc white), 스테아르산, 열경화성 수지, 또는 열가소성 수지 등을 더 포함할 수 있다.

[0181] 상기 가황 촉진제는 일례로 M(2-머캅토벤조티아졸), DM(디벤조티아질디술피드), CZ(N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드) 등의 티아졸계 화합물, 혹은 DPG(디페닐구아니딘) 등의 구아니딘계 화합물이 사용될 수 있고, 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.

[0182] 상기 공정유는 고무 조성물 내에서 연화제로서 작용하는 것으로, 일례로 파라핀계, 나프텐계, 또는 방향족계 화합물일 수 있고, 인장 강도 및 내마모성을 고려할 때 방향족계 공정유가, 히스테리시스 손실 및 저온 특성을 고려할 때 나프텐계 또는 파라핀계 공정유가 사용될 수 있다. 상기 공정유는 일례로 고무 성분 100 중량부에 대하여 100 중량부 이하의 함량으로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 가황 고무의 인장 강도, 저발열성(저연비성)의 저하를 방지하는 효과가 있다.

[0183] 상기 산화방지제는 일례로 2,6-디-t-부틸파라크레졸, 디부틸히드록시톨루엔일, 2,6-비스((도데실티오)메틸)-

4-노닐페놀(2,6-bis((dodecylthio)methyl)-4-nonylphenol) 또는 2-메틸-4,6-비스((옥틸티오)메틸)페놀(2-methyl-4,6-bis((octylthio)methyl)phenol)일 수 있고, 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 6 중량부로 사용될 수 있다.

[0184] 상기 노화방지제는 일례로 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 축합물 등일 수 있고, 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 6 중량부로 사용될 수 있다.

[0185] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 상기 배합 처방에 의해 밴버리 믹서, 롤, 인터널 믹서 등의 혼련기를 사용하여 혼련함으로써 수득될 수 있고, 성형 가공 후 가황 공정에 의해 저발열성이며 내마모성이 우수한 고무 조성물이 수득될 수 있다.

[0186] 이에 따라 상기 고무 조성물은 타이어 트레드, 언더 트레드, 사이드 월, 카카스 코팅 고무, 벨트 코팅 고무, 비드 필러, 췌이퍼, 또는 비드 코팅 고무 등의 타이어의 각 부재나, 방진고무, 벨트 컨베이어, 호스 등의 각종 공업용 고무 제품의 제조에 유용할 수 있다.

[0188] 아울러, 본 발명은 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 타이어를 제공한다.

[0189] 상기 타이어는 타이어 또는 타이어 트레드를 포함하는 것일 수 있다.

[0191] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0193] **실시예 1**

[0194] 3기의 반응기가 직렬로 연결된 연속 반응기 중 제1기 반응기에, n-헥산에 스티렌이 60 중량%로 용해된 스티렌 용액을 1.85 kg/h, n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 1,3-부타디엔 용액을 11.9 kg/h, n-헥산에 1-비닐 이미다졸이 15 중량%]로 용해된 변성 단량체 용액 30 g/h, n-헥산 48.0 kg/h, n-헥산에 1,2-부타디엔이 2.0 중량%로 용해된 1,2-부타디엔 용액을 40 g/h, 극성첨가제로 n-헥산에 2,2-(디-2(테트라하이드로퓨릴)프로판이 10 중량%로 용해된 용액을 61.0 g/h, n-헥산에 n-부틸리튬이 6.6 중량%로 용해된 n-부틸리튬 용액을 106.1 g/h의 속도로 주입하였다. 이 때, 제1기 반응기의 온도는 50℃가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 40%가 되었을 때, 이송 배관을 통해, 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하였다.

[0195] 이어서, 제2 반응기에 n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 1,3-부타디엔 용액을 2.96 kg/h의 속도로 주입하였다. 이때, 제2기 반응기의 온도는 65℃가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 95% 이상이 되었을 때, 이송 배관을 통해, 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하였다.

[0196] 상기 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물 이송하여, 변성제로 1,4-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진)(1,4-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine)이 20 중량%로 용해된 용액을 64.0 g/h의 속도로 제 3반응기에 투입하였다. 제3 반응기의 온도는 65℃가 되도록 유지하였다.

[0197] 이 후, 제3 반응기에서 배출된 중합 용액에 산화방지제로 30 중량%로 용해된 IR1520(BASF社) 용액을 167 g/h의 속도로 주입하여 교반하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[0199] **실시예 2**

[0200] 실시예 1에 있어서, 중합 전환율이 38%가 되었을 때, 이송 배관을 통해, 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하고, 변성제로 1,4-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진)(1,4-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine) 대신에 1-(3-(에톡시디메틸실릴)프로필-4-(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진(1-(3-(ethoxydimethylsilyl)propyl)-4-(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine)이 20 중량%로 용해된 용액을 116.0 g/h의 속도로 제3 반응기에 연속적으로 공급한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[0202] **실시예 3**

[0203] 실시예 1에 있어서, 중합 전환율이 41%가 되었을 때, 이송 배관을 통해, 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을

이송하고, 변성제로 1,4-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진)(1,4-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine) 대신에 1-(3-(에톡시디메틸실릴)프로필-4-(3-(트리에톡시실릴)메틸)피페라진(1-(3-(ethoxydimethylsilyl)propyl)-4-((triethoxysilyl)methyl)piperazine)이 20 중량%로 용해된 용액을 103.5 g/h의 속도로 제3 반응기에 연속적으로 공급한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[0205] **실시예 4**

[0206] 실시예 1에 있어서, 변성제로 1,4-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진)(1,4-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine) 대신에 1,1,1-트리메톡시-N-((트리에톡시실릴)메틸)-N-((4-((트리메틸실릴)메틸)피페라진-1-일)메틸)실란아민(1,1,1-trimethoxy-N-((triethoxysilyl)methyl)-N-((4-((trimethylsilyl)methyl)piperazine-1-yl)methyl)silanamine)이 20 중량%로 용해된 용액을 103.5 g/h의 속도로 제3 반응기에 연속적으로 공급한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[0208] **실시예 5**

[0209] 실시예 1에 있어서, 변성제로 1,4-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진)(1,4-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine) 대신에 1,1,3,3-테트라메톡시-1,3-비스(2-(4-메틸피페라진-1-일)에틸)디실록산(1,1,3,3-tetramethoxy-1,3-bis(2-(4-methylpiperazine-1-yl)ethyl)disiloxane)이 20 중량%로 용해된 용액을 103.5 g/h의 속도로 제3 반응기에 연속적으로 공급한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[0211] **비교예 1**

[0212] 20 L 오토클레이브 반응기에 스티렌 110 g, 1,3-부타디엔 870 g, 1-비닐 이미다졸 0.54 g, n-헥산 5000 g 및 극성첨가제로 2,2-디(2-테트라하이드로퓨릴)프로판 1.13 g을 넣은 후 반응기 내부 온도를 50℃로 승온하였다. 반응기 내부 온도가 50℃에 도달했을 때, n-부틸리튬 5.5 mmol을 투입하여 단열 승온 반응을 진행시켰다. 20 여분 경과 후 1,3-부타디엔 20 g을 투입하여 중합체 사슬 말단을 부타디엔으로 캡핑(capping)하였다. 5분 후, 변성제로 3-(디메톡시(메틸)실릴)-N,N-디에틸프로판-1-아민(3-(dimethoxy(methyl)silyl)-N,N-diethylpropan-1-amine) 5.5 mmol을 투입하여 15분 간 반응시켰다. 이후 에탄올을 이용하여 중합반응을 정지시키고, 산화방지제인 IR1520(BASF社)가 n-헥산에 0.3 중량% 녹아있는 용액 45 ml를 첨가하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[0214] **비교예 2**

[0215] 비교예 1에 있어서, 3-(디메톡시(메틸)실릴)-N,N-디에틸프로판-1-아민을 16.5 mmol로 투입한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 실시하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[0217] **비교예 3**

[0218] 비교예 1에 있어서, 3-(디메톡시(메틸)실릴)-N,N-디에틸프로판-1-아민을 2.5 mmol로 투입한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 실시하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[0220] **비교예 4**

[0221] 2기의 반응기가 직렬로 연결된 연속 반응기 중 제1기 반응기에, n-헥산에 스티렌이 60 중량%로 용해된 스티렌 용액을 1.85 kg/h, n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 1,3-부타디엔 용액을 11.9 kg/h, n-헥산 48.0 kg/h, n-헥산에 1,2-부타디엔이 2.0 중량%로 용해된 1,2-부타디엔 용액을 40.0 g/h, 극성첨가제로 n-헥산에 2,2-(디-2(테트라하이드로퓨릴)프로판이 10 중량%로 용해된 용액을 61.0 g/h, n-헥산에 n-부틸리튬이 6.6 중량%로 용해된 n-부틸리튬 용액을 106.1 g/h의 속도로 주입하였다. 이 때, 제1기 반응기의 온도는 55℃가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 48%가 되었을 때, 이송 배관을 통해, 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하였다.

[0222] 이어서, 제2 반응기에 n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 1,3-부타디엔 용액을 2.96 kg/h의 속도로 주입하였다. 이때, 제2기 반응기의 온도는 65℃가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 95% 이상이 되었을 때, 반응을 종료하였다.

[0223] 이 후, 제2 반응기에서 배출된 중합 용액에 산화방지제로 30 중량%로 용해된 IR1520(BASF社) 용액을 167 g/h의

속도로 주입하여 교반하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거하여 미변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[0225] **비교예 5**

[0226] 3기의 반응기가 직렬로 연결된 연속 반응기 중 제1기 반응기에, n-헥산에 스티렌이 60 중량%로 용해된 스티렌 용액을 1.85 kg/h, n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 1,3-부타디엔 용액을 11.9 kg/h, n-헥산 48.0 kg/h, n-헥산에 1,2-부타디엔이 2.0 중량%로 용해된 1,2-부타디엔 용액을 40 g/h, 극성첨가제로 n-헥산에 2,2-(디-2(테트라하이드로퓨릴)프로판이 10 중량%로 용해된 용액을 61.0 g/h, n-헥산에 n-부틸리튬이 6.6 중량%로 용해된 n-부틸리튬 용액을 106.1 g/h의 속도로 주입하였다. 이 때, 제1기 반응기의 온도는 50℃가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 39%가 되었을 때, 이송 배관을 통해, 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하였다.

[0227] 이어서, 제2 반응기에 n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 1,3-부타디엔 용액을 2.96 kg/h의 속도로 주입하였다. 이때, 제2기 반응기의 온도는 65℃가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 95% 이상이 되었을 때, 이송 배관을 통해, 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하였다.

[0228] 상기 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물 이송하여, 변성제로 1,4-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진)(1,4-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine)이 20 중량%로 용해된 용액을 64.0 g/h의 속도로 제 3반응기에 투입하였다. 제3 반응기의 온도는 65℃가 되도록 유지하였다.

[0229] 이 후, 제3 반응기에서 배출된 중합 용액에 산화방지제로 30 중량%로 용해된 IR1520(BASF社) 용액을 167 g/h의 속도로 주입하여 교반하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[0231] **비교예 6**

[0232] 실시예 1에 있어서, 중합 전환율이 47%가 되었을 때, 이송 배관을 통해, 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하고, 변성제로 1,4-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진)(1,4-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine) 대신에 n-헥산에 디클로로디메틸실란이 2 중량%로 용해된 용액을 40 g/h의 속도로 제3 반응기에 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[0234] **비교예 7**

[0235] 실시예 1에 있어서, 반응온도를 제1 반응기에서는 75℃, 제 2 반응기에서는 80℃, 제3 반응기에서는 80℃로 유지하고, 제1 반응기에서 중합 전환율이 55%가 되었을 때, 이송 배관을 통해, 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하여 중합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[0237] **실험예 1**

[0238] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 변성 또는 미변성 공액디엔계 중합체에 대하여 각각 중합체 내 스티렌 단위 함량 및 비닐 함량과 중량평균분자량(Mw, $X10^3$ g/mol), 수평균분자량(Mn, $X10^3$ g/mol), 분자량 분포(PDI, MWD), 커플링 수, 무니점도(MV), 무니완화율, 수축인자 및 Si 함량 및 N 함량을 각각 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0239] 1) 스티렌 단위 및 비닐 함량(중량%)

[0240] 상기 각 중합체 내 스티렌 단위(SM) 및 비닐(Vinyl) 함량은 Varian VNMRS 500 MHz NMR을 이용하여 측정 및 분석하였다.

[0241] NMR 측정 시 용매는 1,1,2,2-테트라클로로에탄을 사용하였으며, solvent peak는 5.97 ppm으로 계산하고, 7.2~6.9 ppm은 랜덤 스티렌, 6.9~6.2 ppm은 블록 스티렌, 5.8~5.1 ppm은 1,4-비닐, 5.1~4.5 ppm은 1,2-비닐의 피크로 하여 스티렌 단위 및 비닐 함량을 계산하였다.

[0243] 2) 중량평균분자량(Mw, $X10^3$ g/mol), 수평균분자량(Mn, $X10^3$ g/mol), 분자량 분포(PDI, MWD) 및 커플링 수(coupling number, C.N)

[0244] GPC(Gel permeation Chromatography) 분석을 통하여 상기 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn)을 측정하였으며, 분자량 분포 곡선을 얻었다. 또한, 분자량 분포(PDI, MWD, Mw/Mn)는 측정된 상기 각 분자량으로부터 계산하여 얻었다. 구체적으로, 상기 GPC는 PLgel Olexis(Polymer Laboratories 社) 컬럼 두 자루와 PLgel mixed-C(Polymer Laboratories 社) 컬럼 한 자루를 조합하여 사용하고 분자량 계산시 GPC 기준물질 (Standard material)은 PS(polystyrene)을 사용하여 실시하였다. GPC 측정 용매는 테트라하이드로퓨란에 2 중량%의 아민 화합물을 섞어서 제조하였다. 이때, 얻어진 분자량 분포 곡선은 도 1 내지 도 4에 나타내었다.

[0245] 또한, 커플링 수는 각 실시예 및 비교예에서 변성제 또는 커플링제를 투입하기 전에 일부 중합물을 채취하여 중합체의 피크 분자량(Mp_1)을 얻고, 이후 각 변성 공액디엔계 중합체의 피크 분자량(Mp_2)을 얻어, 하기 수학식 3으로 계산하였다.

[0246] [수학식 3]

[0247] 커플링 수(C.N)=Mp_2/Mp_1

[0249] 3) 무니점도 및 무니완화율

[0250] 상기 무니점도(MV, (ML1+4, @100℃) MU)는 MV-2000(ALPHA Technologies 社)를 이용하여 100℃에서 Rotor Speed 2±0.02 rpm, Large Rotor를 사용하여 측정하였으며, 이때 사용된 시료는 실온(23±3℃)에서 30분 이상 방치한 후 27±3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 Platen을 작동시켜 4분 동안 측정하였다.

[0251] 무니점도 측정 후, 토크가 풀리면서 나타나는 무니점도 변화의 기울기 값을 측정하여 이의 절대값인 무니완화율을 얻었다.

[0253] 4) Si 함량

[0254] 상기 Si 함량은 ICP 분석 방법으로 유도 결합 플라즈마 발광 분석기(ICP-OES; Optima 7300DV)를 이용하여 측정하였다. 구체적으로, 시료 약 0.7 g을 백금 도가니(Pt crucible)에 넣고, 진한 황산(98 중량%, Electronic grade) 약 1 mL를 넣어, 300℃에서 3시간 동안 가열하고, 시료를 전기로(Thermo Scientific, Lindberg Blue M)에서, 하기 스텝(step) 1 내지 3의 프로그램으로 회화를 진행한 후,

[0255] 1) step 1: initial temp 0℃, rate (temp/hr) 180 ℃/hr, temp(holdtime) 180℃ (1hr)

[0256] 2) step 2: initial temp 180℃, rate (temp/hr) 85 ℃/hr, temp(holdtime) 370℃ (2hr)

[0257] 3) step 3: initial temp 370℃, rate (temp/hr) 47 ℃/hr, temp(holdtime) 510℃ (3hr)

[0258] 잔류물에 진한 질산(48 중량%) 1 mL, 진한 불산(50 중량%) 20 ㎕를 가하고, 백금 도가니를 밀봉하여 30분 이상 흔들어(shaking)준 후, 시료에 붕산(boric acid) 1 mL를 넣고 0℃에서 2시간 이상 보관한 후, 초순수(ultrapure water) 30 mL에 희석하여, 회화를 진행하여 측정하였다.

[0260] 5) N 함량

[0261] N 함량은 NSX 분석 방법으로, 극미량 질소 정량분석기 (NSX-2100H)를 이용하여 측정하였다. 구체적으로, 극미량 질소 정량분석기(Auto sampler, Horizontal furnace, PMT & Nitrogen detector)를 켜고 Ar을 250 ml/min, O_2를 350 ml/min, ozonizer 300 ml/min으로 캐리어 가스 유량을 설정하고, heater를 800℃로 설정한 후 약 3시간 동안 대기하여 분석기를 안정화시켰다. 분석기가 안정화된 후 Nitrogen standard(AccuStandard S-22750-01-5 ml)를 이용하여 검량선 범위 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm 및 500 ppm의 검량선을 작성하고 각 농도에 해당하는 Area를 얻은 후 농도 대 Area의 비율을 이용하여 직선을 작성하였다. 이후, 시료 20 mg가 담긴 세라믹 보트를 상기 분석기의 Auto sampler에 놓고 측정하여 area를 얻었다. 얻어진 시료의 area와 상기 검량선을 이용하여 N 함량을 계산하였다.

[0263] 6) 수축인자(g')

[0264] 수축인자는 광산란 검출기 및 점도 검출기가 구비된 GPC-광산란 측정장치(Viscotek TDAmax, Malvern 社)에 시료를 주입해서 광산란 검출기로부터 절대 분자량을 얻고, 광산란 검출기와 점도 검출기로부터 절대 분자량에 대한 고유점도[η]를 얻은 후, 하기 수학식 2를 통하여 상기 절대 분자량에 대한 선형 중합체의 고유점도$[\eta]_0$를 산출하여, 각 절대 분자량에 대응하는 고유점도의 비($[\eta]/[\eta]_0$)의 평균값을 수축인자로 나타내었다. 이때, 용리액은 테트라히드로푸란과 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민의 혼합 용액(N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 20

mL를 테트라히드로푸란 1L에 혼합시켜 조정함)을 사용하고, 칼럼은 PL Olexix(Agilent 社)사용하였으며, 오븐 온도 40℃, THF 유량 1.0 mL/분의 조건에서 측정하였으며, 시료는 10 mL의 THF에 중합체 15 mg을 용해시켜 준비하였다.

[0265] [수학식 2]

[0266] $[\eta]_0=10^{-3.883}M^{0.771}$

[0267] 상기 수학식 2에서 M은 절대 분자량이다.

표 1

[0269]

구분		실시예					비교예						
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
반응조건	변성 단량체	M1	M1	M1	M1	M1	M1	M1	M1	-	-	M1	M1
	변성제 또는 커플링제	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F6	F6	-	F1	C1	F1
	제1 반응기 온도(℃)	50	50	50	50	50	50->80	50->80	50->80	55	50	50	75
	제1 반응기 중합 전환율(%)	40	38	41	40	40	-	-	-	48	39	47	55
NMR (중량%)	SM	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	Vinyl	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38
GPC	Mw($X10^3$ g/mol)	521	474	482	483	477	361	374	428	448	521	514	575
	Mn($X10^3$ g/mol)	310	308	311	310	309	298	325	310	320	312	325	301
	PDI	1.68	1.54	1.55	1.56	1.54	1.21	1.15	1.38	1.40	1.67	1.58	1.91
	C.N.	2.19	1.80	1.82	1.79	1.81	1.40	1.00	2.00	-	2.17	2.90	2.12
분자량 분포 곡선		유니모달	유니모달	유니모달	유니모달	유니모달	바이모달	유니모달	유니모달	유니모달	유니모달	유니모달	유니모달
무니점도(MV)		60	57	58	58	57	50	51	54	55	60	60	68
무니완화율		0.7167	0.9299	0.9212	0.9233	0.9241	1.1346	1.3462	0.8172	0.8440	0.7273	0.4543	0.4850
수축인자 (g')		0.811	1.010	0.999	0.982	0.979	1.214	1.417	0.908	0.918	0.821	0.449	0.473
Si 함량(ppm)		218	215	216	212	214	91	120	79	-	189	20	148
N 함량(ppm)		220	214	219	215	218	120	60	60	-	150	110	152

[0270] 상기 표 1에서, 개시제, 변성제 및 커플링제의 구체적인 물질은 하기와 같다.

[0271] * 변성 단량체 M1: 1-비닐 이미다졸

[0272] * 변성제 F1: 1,4-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진)(1,4-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine)

[0273] * 변성제 F2: 1-(3-(에톡시디메틸실릴)프로필-4-(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진(1-(3-(ethoxydimethylsilyl)propyl)-4-(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine)

[0274] * 변성제 F3: 1-(3-(에톡시디메틸실릴)프로필-4-(3-(트리에톡시실릴)메틸)피페라진(1-(3-(ethoxydimethylsilyl)propyl)-4-((triethoxysilyl)methyl)piperazine)

[0275] * 변성제 F4: 1,1,1-트리메톡시-N-((트리에톡시실릴)메틸)-N-((4-((트리메틸실릴)메틸)피페라진-1-일)메틸)실란아민 (1,1,1-trimethoxy-N-((triethoxysilyl)methyl)-N-((4-((trimethylsilyl)methyl)piperazine-1-

yl)methyl)silanamine)

[0276] * 변성제 F5: 1,1,3,3-테트라메톡시-1,3-비스(2-(4-메틸피페라진-1-일)에틸)디실록산 (1,1,3,3-tetramethoxy-1,3-bis(2-(4-methylpiperazine-1-yl)ethyl)disiloxane)

[0277] * 변성제 F6: 3-(디메톡시(메틸)실릴)-N,N-디에틸프로판-1-아민 (3-(dimethoxy(methyl)silyl)-N,N-diethylpropane-1-amine)

[0278] * 커플링제 C1: 디클로로디메틸실란

[0280] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1 내지 5의 변성 공액디엔계 중합체는 겔 투과 크로마토그래피에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달(unimodal) 형태를 가지면서(도 1 참고) PDI(분자량 분포)가 1.0 이상 1.7 미만이고, 무니완화율이 0.7 이상이고, 수축인자가 0.8 이상인 것을 확인할 수 있다. 반면에, 비교예 1 내지 비교예 7의 미변성 또는 변성 공액디엔계 중합체는 겔 투과 크로마토그래피에 의한 분자량 분포 곡선이 바이모달 형태를 가지거나(도 2 참고), 무니완화율이 0.7 미만 또는 수축인자가 0.8 미만의 값을 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 특히 연속중합으로 제조되되 제1 반응기에서의 중합 전환율이 본 발명의 범위를 벗어나는 비교예 7은 PDI 값이 1.7을 초과하고 무니 완화율 및 수축인자가 각각 0.7 및 0.8 미만으로 실시예 대비 현저하게 감소된 것을 확인할 수 있다.

[0281] 또한, 본 발명의 회분식 중합방법으로 중합체를 제조한 비교예 1의 경우 겔 투과 크로마토그래피에 의한 분자량 분포 곡선이 바이모달(bimodal) 형태를 나타내었다(도 2 참고). 한편, 비교예 2 및 비교예 3에서와 같이 회분식 중합방법을 적용하였음에도 분자량 분포 곡선이 유니모달(unimoda) 형태를 가지도록 조절할 수는 있으나(도 3 및 4 참고), 이 경우에는 중합체의 커플링수가 각각 1.0 또는 2.0으로, 중합체 전부가 변성제에 의해 커플링이 되지 않은 것(비교예 2)과 중합체 대부분이 변성제에 의해 커플링이 된 것(비교예 3)만이 존재할 수 있으므로 본 발명의 연속식 중합방법에 따른 유니모달의 중합체와는 구조 및 성질에 차이가 있으며, 이에 후술하는 표 3을 통해서 가공성, 인장특성 및 점탄성 특성이 실시예 대비 현저하게 감소된 것을 확인할 수 있다.

[0282] 한편, 비교예 5 및 6의 변성 공액디엔계 중합체는 중합시 변성 단량체의 적용 여부 및 변성제의 종류를 제외하고는 본 발명에 따른 실시예와 동등한 수준에서 제조된 것으로, 분자량 분포, 커플링 수, 무니완화율 및 수축인자와 같은 중합체 물성은 실시예와 유사한 수준을 나타내었으나 본 발명에서 제시하는 변성 단량체 또는 변성제 유래 작용기를 포함하지 않아 충진제와의 친화성이 열악하며, 이는 후술하는 표 3에서 비교예 5 및 6의 인장특성 및 점탄성 특성이 실시예 대비 현저히 감소된 것을 통해 을 통해 확인할 수 있다.

[0284] **실험예 2**

[0285] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 변성 또는 미변성 공액디엔계 공중합체를 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 성형품의 물성을 비교분석하기 위하여, 인장특성, 점탄성 특성을 각각 측정하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0287] 1) 고무 시편의 제조

[0288] 실시예 및 비교예의 각 변성 또는 미변성 공액디엔계 중합체를 원료 고무로 하여 하기 표 2에 나타낸 배합 조건으로 배합하였다. 표 2 내의 원료의 함량은 원료 고무 100 중량부 기준에 대한 각 중량부이다.

표 2

구분	원료	함량(중량부)
제1단 혼련	고무	100
	실리카	70
	커플링제(X50S)	11.2
	공정유	37.5
	아연화제	3
	스테아르산	2
	산화 방지제	2
	노화 방지제	2
	왁스	1
제2단 혼련	황	1.5
	고무촉진제	1.75
	가황촉진제	2

[0289]

[0291] 구체적으로 상기 고무시편은 제1단 혼련 및 제2단 혼련을 통해 혼련된다. 제1단 혼련에서는 온도제어장치를 부속한 반바리 믹서를 사용하여 원료 고무, 실리카(충진제), 유기실란 커플링제(X50S, Evonik), 공정유(TDAE oil), 아연화제(ZnO), 스테아르산, 산화 방지제(TMQ(RD)(2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린 폴리머), 노화 방지제(6PPD((디메틸부틸)-N-페닐-페닐렌디아민) 및 왁스(Microcrystaline Wax)를 혼련하였다. 이때, 혼련기의 초기 온도를 70℃로 제어하고, 배합 완료 후 145℃ 내지 155℃의 배출온도에서 1차 배합물을 얻었다. 제2단 혼련에서는 상기 1차 배합물을 실온까지 냉각한 후, 혼련기에 1차 배합물, 황, 고무촉진제(DPD(디페닐구아닌)) 및 가황촉진제(CZ(N-시틀로헥실-2-벤조티아질술펜아미드))를 가하고, 100℃ 이하의 온도에서 믹싱하여 2차 배합물을 얻었다. 이후, 160℃에서 20분간 큐어링 공정을 거쳐 고무시편을 제조하였다.

[0293] 2) 인장특성

[0294] 인장특성은 ASTM 412의 인장 시험법에 준하여 각 시험편을 제조하고 상기 시험편의 절단시의 인장강도 및 300% 신장시의 인장응력(300% 모듈러스)를 측정하였다. 구체적으로, 인장특성은 Universal Test Machin 4204(Instron 社) 인장 시험기를 이용하여 실온에서 50 cm/min의 속도로 측정하였다.

[0296] 3) 점탄성 특성

[0297] 점탄성 특성은 동적 기계 분석기(GABO 社)를 이용하여 Film Tension 모드로 주파수 10 Hz, 각 측정온도(-60℃~60℃)에서 동적 변형에 대한 점탄성 거동을 측정하여 tan δ값을 확인하였다. 측정 값에서 저온 0℃ tan δ값이 높은 것일 수록 젖은 노면저항성이 우수하고, 고온 60℃ tan δ 값이 낮은 것일 수록 히스테리시스 손실이 적고, 저주행저항성(연비성)이 우수함을 나타내는 것이나, 하기 표 3에서는 점탄성 특성을 기준 값을 특정한 후 지수화(%)하여 나타내어, 수치가 높을수록 우수한 것을 의미한다.

[0299] 4) 가공성 특성

[0300] 상기 1) 고무 시편 제조 시 얻어진 2차 배합물의 무니 점도(MV, (ML1+4, @100℃) MU)를 측정하여 각 중합체의 가공성 특성을 비교분석하였으며, 이때 무니점도 측정값이 낮은 것일수록 가공성 특성이 우수함을 나타낸다.

[0301] 구체적으로, MV-2000(ALPHA Technologies 社)를 이용하여 100℃에서 Rotor Speed 2±0.02 rpm, Large Rotor를 사용하여, 각 2차 배합물은 실온(23±3℃)에서 30분 이상 방치한 후 27±3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 Platen을 작동시켜 4분 동안 측정하였다.

표 3

[0303]

구분		실시예					비교예						
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
인장특성	인장강도(kgf/cm²)	166	163	165	161	163	160	154	166	160	161	155	155
	300% 모듈러스(kgf/cm²)	110	113	111	112	110	108	87	92	83	90	89	94
점탄성 특성 (INDEX)	tan δ (at 0℃)	103	101	102	101	101	100	100	99	100	100	98	98
	tan δ (at 60℃)	128	123	125	124	122	119	110	105	100	115	103	117
가공성 특성		79	78	80	78	78	90	100	95	69	80	78	95

[0305] 상기 표 3에서, 실시예 1 내지 실시예 5, 비교예 1 내지 비교예 3 및 비교예 5 내지 비교예 7의 점탄성 특성 결과값은 비교예 4의 측정값을 기준으로 지수화(%)하여 나타내었다.

[0307] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1 내지 실시예 5는 비교예 1 내지 비교예 7 대비 인장특성, 점탄성 특성 및 가공성 특성이 개선되었다.

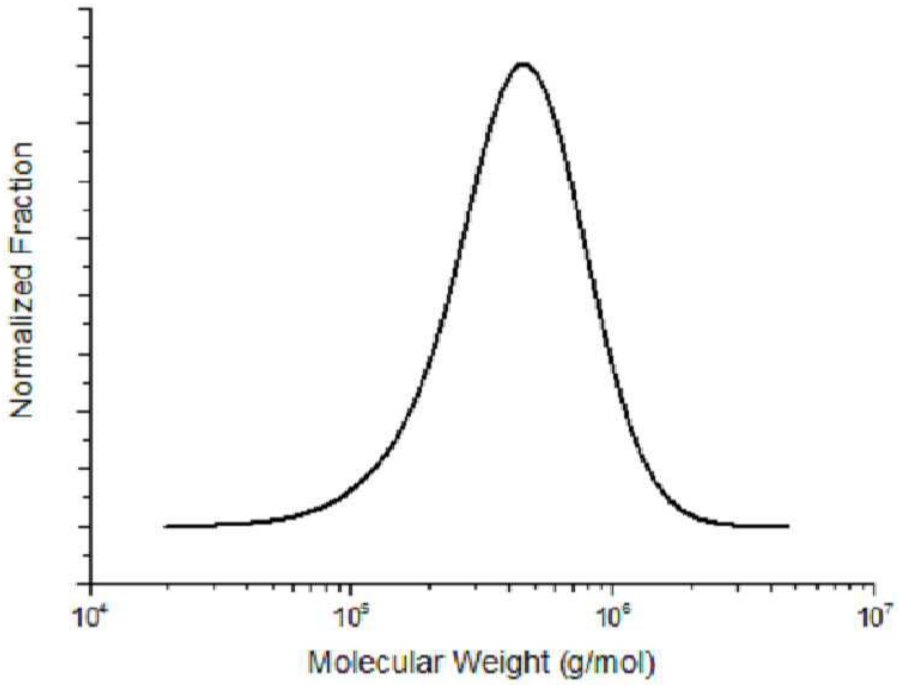
[0308] 한편, 점탄성 특성에 있어서 통상 0℃에서의 tan δ 값이 향상되면서 동시에 60℃에서의 tan δ 값이 개선되는 특성을 갖는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 따라서, 비교예 대비 0℃에서의 tan δ 값은 동등 이상의 우수한 수준을 나타내면서 동시에 60℃에서의 tan δ 값에서 현저한 개선효과를 나타내는 실시예 1 내지 실시예

4는 점탄성 특성이 매우 우수한 것임을 알 수 있다.

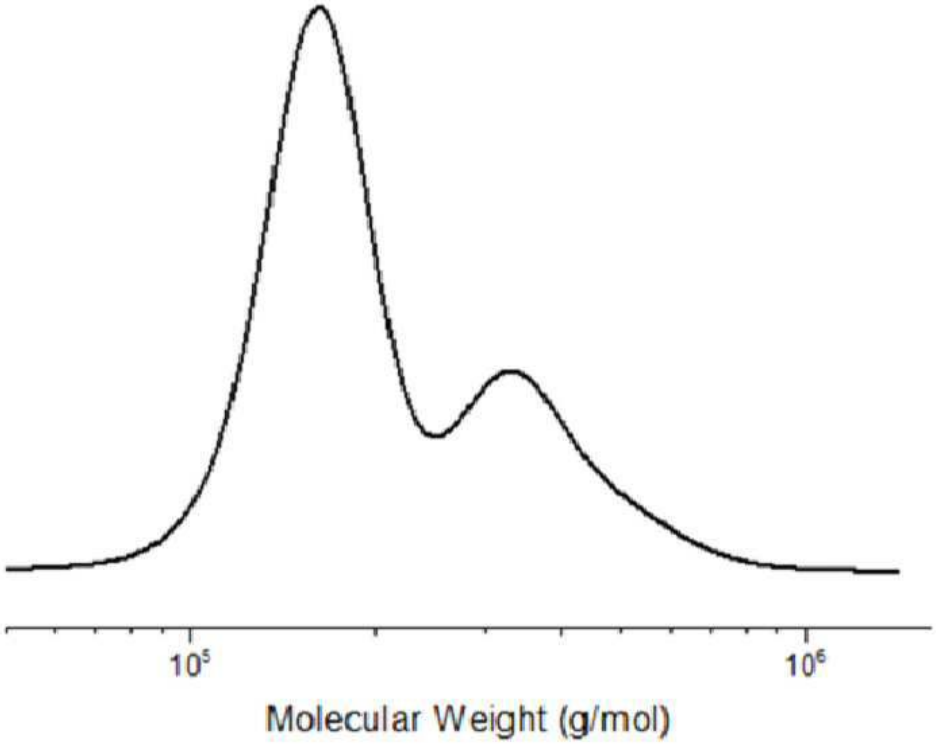
[0309] 또한, 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 비교예 2 및 3에서와 같이 배치중합을 통해 제조되었으나 유니모달 형태의 분자량 분포 곡선을 갖는 경우에 있어서, 배치중합 고유의 열악한 가공성이 개선되지 못하였을 뿐 아니라 통상의 배치중합으로 구현되는 인장특성 및 점탄성 특성과 같은 배합물성도 실시예 대비 현저히 좋지 못하였다. 여기에서, 배치중합 고유의 열악한 가공성은 통상의 배치중합으로 제조되어 바이모달 형태의 분자량 분포 곡선을 갖는 비교예 1의 결과를 통해 확인할 수 있다.

도면

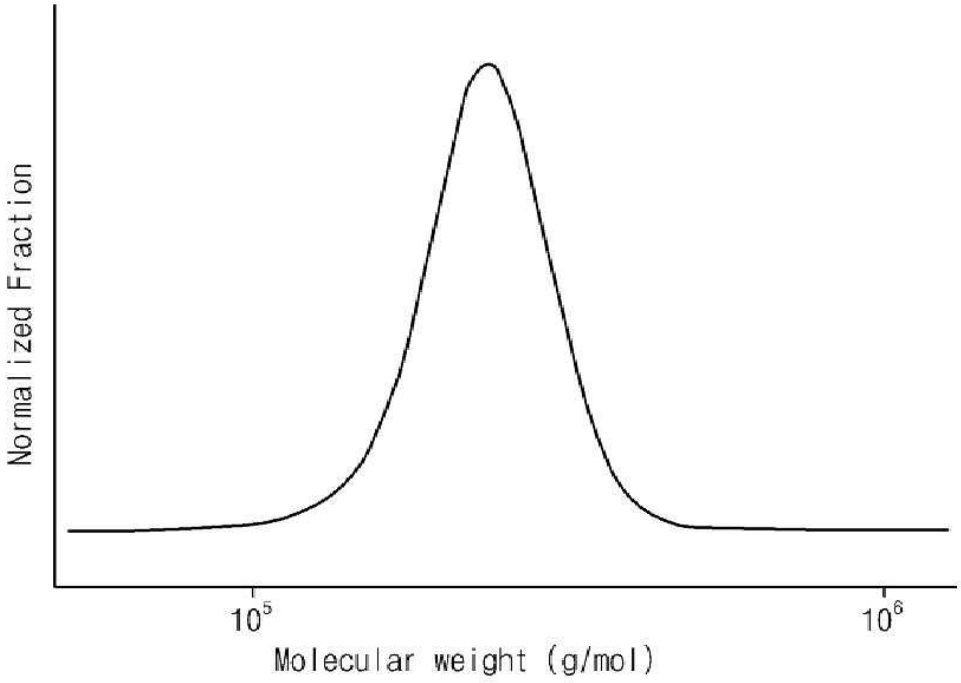
도면1



도면2


10^5
10^6
Molecular Weight (g/mol)

도면3


Normalized Fraction
10^5
10^6
Molecular weight (g/mol)

도면4

