(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0028887
(43) 공개일자 2025년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C08F 236/04* (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
*C08F 2/24* (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
*C08F 212/08* (2006.01) *C08F 6/22* (2006.01)
*C08K 3/04* (2006.01) *C08K 3/06* (2006.01)
*C08L 9/06* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C08F 236/045* (2013.01)
*B60C 1/00* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0110079
(22) 출원일자 2023년08월22일
심사청구일자 2023년08월22일

(71) 출원인
**경상국립대학교산학협력단**
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
**오정석**
경상남도 진주시 새평거로 25, 101동 604호(평거동, 더 퀸즈웰가)
**프라나베쉬 사후**
경상남도 진주시 내동면 신율길 9, 204호
(74) 대리인
**특허법인충현**

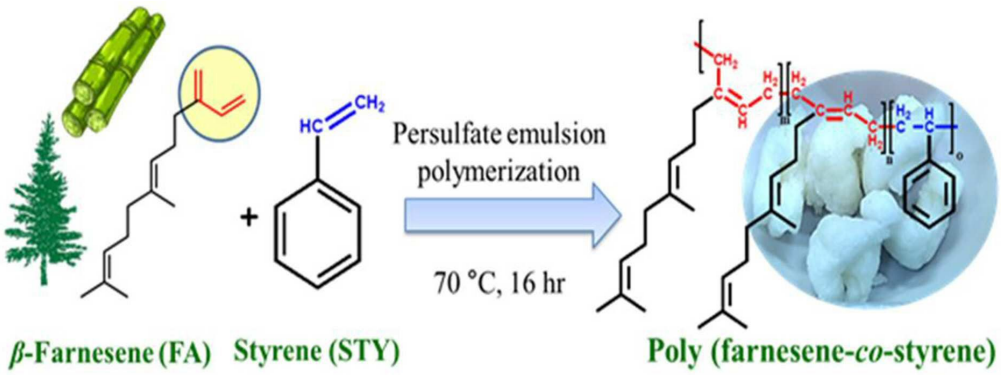
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **파르네센과 스티렌을 이용한 바이오기반 공중합체의 제조방법 및 이의 용도**

## (57) 요 약

본 발명은 파르네센-스티렌 공중합체의 제조방법.에 관한 것으로서, 본 발명은 천연 공급원으로부터 수득할 수 있는 파르네센과 생분해성이나 재활용이 가능한 스티렌 소재를 이용하여 지속가능성을 가지면서도, 고유한 물리적 성질을 갖는 내열성 및 습식 미끄럼 저항성이 우수한 파르네센-스티렌 공중합체을 합성하기 위해, 용매없이 고온 과황산염 유화 중합을 통해 친환경적이면서도 높은 수율로 공중합체를 얻을 수 있다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
*C08F 2/24* (2013.01)
*C08F 2/44* (2013.01)
*C08F 212/08* (2013.01)
*C08F 6/22* (2013.01)
*C08K 3/04* (2013.01)
*C08K 3/06* (2013.01)
*C08L 9/06* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | 1415179015 |
| 과제번호 | 20015122 |
| 부처명 | 산업통상자원부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국산업기술평가관리원 |
| 연구사업명 | 소재부품기술개발사업 |
| 연구과제명 | 바이오 및 재활용 소재 활용 친환경 탄성체 기술개발 |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 과제수행기관명 | 경상국립대학교 산학협력단 |
| 연구기간 | 2021.04.01 ~ 2024.12.31 |

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

1) 유화제, 완충액 및 친수성 용매를 혼합하는 단계;

2) 상기 1 단계의 혼합액에 파르네센(farnesene) 단량체, 스티렌(styrene) 단량체를 혼합하는 단계; 및

3) 상기 2 단계의 혼합물에 포타슘퍼설페이트(potassium persulfate; KPS) 개시제를 첨가하여 중합을 개시하여, 파르네센-스티렌 공중합체를 수득하는 단계;를 포함하는 파르네센-스티렌 공중합체의 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유화제는 SDS(sodium dodecyl sulfate), SLS(sodium lauryl sulfate), SDBS(sodium dodecylbenzene sulfonate), CTAB(cetyltrimethyl ammonium bromide), ODPB(octadecylpyridinium bromide), 폴리(에틸렌 옥사이드) 유도체(poly(ethylene oxide) derivatives), NP-40(nonylphenol polyethoxylate), PVOH(polyvinyl alcohol), 및 터지톨(tergitol)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이상이고;

상기 친수성 용매는 탈이온수인 것을 특징으로 하는 파르네센-스티렌 공중합체의 제조방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 2) 단계에서 단량체 전체에 대해서 스티렌 단량체가 10 내지 50 중량% 및 잔량의 파르네센 단량체가 혼합되는 것을 특징으로 하는 파르네센-스티렌 공중합체의 제조방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 2) 단계에서 단량체 전체에 대해서 스티렌 단량체가 20 내지 30 중량% 및 β-파르네센 단량체가 70 내지 80 중량% 혼합되는 것을 특징으로 하는 파르네센-스티렌 공중합체의 제조방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 3) 단계의 중합 반응은 70 ℃에서 16 시간동안 수행되는 것을 특징으로 하는 파르네센-스티렌 공중합체의 제조방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 3) 단계 이후,

4) 상기 3) 단계로부터 수득한 파르네센-스티렌 공중합체를 황산으로 산성화된 에탄올을 첨가하여 응고시켜 분리하는 것을 특징으로 하는 파르네센-스티렌 공중합체의 제조방법.

### 청구항 7

제1항에 따라 제조된 파르네센-스티렌 공중합체.

### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 파르네센-스티렌 공중합체는 수평균분자량 25,000 내지 50,000 Da 및 중량평균분자량 50,000 내지 200,000 Da를 가지는 것을 특징으로 하는 파르네센-스티렌 공중합체.

**청구항 9**

제7항에 있어서,

상기 파르네센-스티렌 공중합체는 유리전이온도($T_g$)가 -58 내지 -38 ℃인 것을 특징으로 하는 파르네센-스티렌 공중합체.

**청구항 10**

제1항에 따른 제조방법으로 제조된 파르네센-스티렌 공중합체;

카본블랙; 및

황(sulfur);을 포함하는 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 파르네센-스티렌 공중합체 100 중량부를 기준으로 카본블랙은 25 내지 35 중량부, 황은 1 내지 3 중량부 포함되는 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

**청구항 12**

제10항에 있어서,

상기 조성물은 산화방지제, 산화아연, 스테아르산 및 촉진제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

**청구항 13**

제10항에 따른 고무 조성물을 이용하여 제조된 타이어.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 파르네센과 스티렌을 이용한 바이오기반 공중합체의 제조방법, 이로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체 및 이의 용도에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 고무 또는 탄성체(elastomer)는 뛰어난 기계적 특성과 우수한 점탄성을 가지고 있어 자동차, 방위산업, 항공 및 우주, 그리고 일상생활에서 광범위하게 사용된다. 그러나 대부분의 고무는 석유 기반의 합성고무로 생산되며, 이로 인해 석유 자원 소모와 환경오염의 문제가 발생하고 있다.

[0003] 이에 따라 전세계적으로 환경오염을 최소화하기 위해 석유로 대표되는 유한자원으로부터 재생가능한 순환형 자원인 바이오매스로 원료를 전환하는 기술 개발이 크게 요구되고 있다.

[0004] 합성고무의 재이용이나 재활용이 시도되고 있으나, 문제해결에는 크게 기여하지 못하고 있다. 현실적인 대응책의 하나로서 생분해성 고분자가 주목 받았으며, 여기에 추가하여 지구 온난화 가스대책과 자원 지속가능성의 관점에서 바이오매스에서 유래하는 탄성체용 고분자에 대한 관심이 집중되고 있다.

[0005] 이러한 맥락에서 침엽수, 식물성 오일 또는 비식용작물에서 추출한 바이오 기반 테르펜(β-pinene, β-myrcene, β-farnesene, alloocimene, ocimene, 및 limonene)이 개발되었다. 그러나 이들을 사용하여 탄성체를 제조한 것은 극히 일부이며, 제조되었다하더라도 매우 낮은 기계적 특성을 보여 타이어와 같은 용도로는 사용이 불가하다는 한계점이 존재하였다.

### *선행기술문헌*

### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 대한민국 공개특허공보 제10-2021-0075577호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 무용매기반의 고온 과황산염 유화중합을 통해 지속가능한 파르네센-스티렌 공중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조되는 친환경 파르네센-스티렌 공중합체 및 이의 용도를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기 목적을 이루기 위하여, 1) 유화제, 완충액 및 친수성 용매를 혼합하는 단계; 2) 상기 1 단계의 혼합액에 β-파르네센(β-farnesene) 단량체, 스티렌 단량체를 혼합하는 단계; 및 3) 상기 2 단계의 혼합물에 포타슘퍼설페이트(potassium persulfate; KPS) 개시제를 첨가하여 중합을 개시하여, 파르네센-스티렌 공중합체를 수득하는 단계;를 포함하는 파르네센-스티렌 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0010] 상기 유화제는 SDS(sodium dodecyl sulfate), SLS(sodium lauryl sulfate), SDBS(sodium dodecylbenzene sulfonate), CTAB(cetyltrimethyl ammonium bromide), ODPB(octadecylpyridinium bromide), 폴리(에틸렌 옥사이드) 유도체(poly(ethylene oxide) derivatives), NP-40(nonylphenol polyethoxylate), PVOH(polyvinyl alcohol), 및 터지톨(tergitol)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이상이고; 상기 친수성 용매는 탈이온수일 수 있다.

[0011] 상기 2) 단계에서 단량체 전체에 대해서 스티렌 단량체가 10 내지 50 중량% 및 잔량의 β-파르네센(β-farnesene) 단량체가 혼합되는 것일 수 있다.

[0012] 상기 2) 단계에서 단량체 전체에 대해서 스티렌 단량체가 20 내지 30 중량% 및 β-파르네센 단량체가 70 내지 80 중량% 혼합되는 것일 수 있다.

[0013] 상기 3) 단계의 중합 반응은 70 ℃에서 16 시간동안 수행되는 것일 수 있다.

[0014] 상기 3) 단계 이후, 4) 상기 3) 단계로부터 수득한 파르네센-스티렌 공중합체를 황산으로 산성화된 에탄올을 첨가하여 응고시켜 분리하는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명은 상기 목적을 이루기 위하여, 상기 제조방법으로 제조된 파르네센-스티렌 공중합체을 제공한다.

[0016] 상기 파르네센-스티렌 공중합체는 수평균분자량 25,000 내지 50,000 Da 및 중량평균분자량 50,000 내지 200,000 Da를 가지는 것일 수 있다.

[0017] 상기 파르네센-스티렌 공중합체는 유리전이온도($T_g$)가 - 58 내지 - 38 ℃인 것일 수 있다.

[0018] 본 발명은 상기 또 다른 목적을 이루기 위하여, 상기 제조방법으로 제조된 파르네센-스티렌 공중합체; 카본블랙; 및 황(sulfur);을 포함하는 것을 특징으로 하는 고무 조성물을 제공한다.

[0019] 상기 파르네센-스티렌 공중합체 100 중량부를 기준으로 카본블랙은 25 내지 35 중량부, 황은 1 내지 3 중량부 포함되는 것일 수 있다.

[0020] 상기 조성물은 산화방지제, 산화아연, 스테아르산 및 촉진제를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명은 상기 또 다른 목적을 이루기 위하여, 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 타이어를 제공한다.

### 발명의 효과

[0022] 본 발명은 천연 공급원으로부터 수득할 수 있는 파르네센과 생분해성이나 재활용이 가능한 스티렌 소재를 이용하여 지속가능성을 가지면서도, 고유한 물리적 성질을 갖는 내열성 및 습식 미끄럼 저항성이 우수한 파르네센-

스티렌 공중합체을 합성하기 위해, 용매없이 고온 과황산염 유화 중합을 통해 친환경적이면서도 높은 수율로 공중합체를 얻을 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 친환경 기반의 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS)의 과황산염 에멀젼 중합반응을 통해 합성되는 과정을 도시한 도면이다.

도 2는 제조예 2, 3, 4 및 5로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS)의 실제 모습을 촬영한 사진이다.

도 3은 반응시간에 따른 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS)의 전체 변환율(overall conversion)을 분석하여 나타낸 그래프이다.

도 4는 70 ℃에서 β-파르네센(farnesene)과 스티렌(styrene)를 다양한 혼합비로 제조한 파르네센-스티렌 공중합체(제조예 1 내지 7)에 대한 Kelen-Tudos(b)와 Fineman-Ross(a) 그래프이다.

도 5는 단량체(β-파르네센(FA)과 스티렌(STY)) 및 비교제조예 1, 2로부터 제조된 중합체(homopolymer)(PFA, PSTY)의 FTIR 그래프이다.

도 6은 단량체(β-파르네센(FA)과 스티렌(STY)) 및 제조예 2, 3으로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-20, 30)의 FTIR 그래프이다.

도 7은 β-파르네센(FA) 단량체와 비교제조예 1로부터 제조된 중합체(homopolymer)(PFA)의 $^{1}$H NMR 그래프이다.

도 8은 스티렌(STY) 단량체와 비교제조예 2로부터 제조된 중합체(homopolymer)(PSTY)의 $^{1}$H NMR 그래프이다.

도 9는 β-파르네센(FA) 단량체와 스티렌 단량체(STY) 및 제조예 2, 3으로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-20, 30)에 대한 $^{1}$H NMR 그래프이다.

도 10은 제조예 5로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-50)의 $^{1}$H NMR 그래프이다.

도 11은 제조예 5로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-50)의 $^{13}$C NMR 그래프이다.

도 12는 제조예 1 내지 3로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-10, -20, -30) 및 비교제조예 1, 2로부터 제조된 중합체(PFA, PSTY)에 대한 DSC 그래프이다.

도 13은 제조예 1 내지 5로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS) 및 비교제조예 1로부터 제조된 중합체(PFA)의 열분해 거동을 분석한 그래프이다.

도 14는 비교실시예 1 및 실시예 2, 3 및 5로부터 제조된 고무 가황물의 고무화 곡선(Vulcanization curve)으로, 도 14a에는 실시예 3의 고무 배합물(PFS-30 CB) 대표 사진이, 도 14b에는 실시예 3의 덤벨 형태로 절단된 고무 가황물의 대표 사진이 표시되어 있다.

도 15는 비교실시예 1 및 실시예 2, 3으로부터 제조된 고무 가황물의 온도에 따른 저장 탄성률(storage modulus)(E')(a) 및 손실 계수(loss factor)(tan δ)(b) 그래프이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

[0025] 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0026] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0027] 본 명세서에 있어서, 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 또한 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0028] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0029] 본 발명은 타이어에도 응용이 가능한, 고온 과황산염 에멀젼 공정에 기반한 β-파르네센(FA), 스티렌(STY)을 이용한 바이오 기반 엘라스토머를 합성하는 간단하고 지속가능한 방법에 관한 것이다.

[0030] 본 발명의 일 측면은 다음 단계를 포함하는 파르네센-스티렌 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

[0031] (1) 유화제, 완충액 및 친수성 용매를 혼합하는 단계; 및

[0032] (2) 상기 1 단계의 혼합액에 β-파르네센(β-farnesene) 단량체, 스티렌 단량체를 혼합하는 단계;

[0033] (3) 상기 2 단계의 혼합물에 포타슘퍼설페이트(potassium persulfate; KPS) 개시제를 첨가하여 중합을 개시하여, 파르네센-스티렌 공중합체를 수득하는 단계.

[0034] <1 단계>

[0035] 가장 먼저, 유화제, 완충액 및 친수성 용매를 혼합하여 혼합액을 준비한다. 상기 혼합액은 반응기 내에서 혼합되는 것일 수 있다. 상기 반응기는 유화중합에 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 필요에 따라 1개 또는 2개 이상의 연결된 반응기일 수 있다.

[0036] 상기 유화제는 소수성 부분과 친수성 부분을 모두 가지는 것으로, SDS(sodium dodecyl sulfate), SLS(sodium lauryl sulfate), SDBS(sodium dodecylbenzene sulfonate), CTAB(cetyltrimethyl ammonium bromide), ODPB(octadecylpyridinium bromide), 폴리(에틸렌 옥사이드) 유도체(poly(ethylene oxide) derivatives), NP-40(nonylphenol polyethoxylate), PVOH(polyvinyl alcohol), 및 터지톨(tergitol)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 SDS일 수 있다.

[0037] 상기 완충액은 혼합물의 pH를 적절히 조절하기 위한 것으로, 중합 효율을 높여 본 발명의 단량체 전환율이 높아지도록 한다. 상기 완충액은 유화 중합에 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 암모늄 카보네이트, 소듐 카보네이트, 소듐 비카보네이트, 모노소듐디하이드로젠 포스페이트, 디소듐하이드로젠 포스페이트 및 이들의 혼합물로부터 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 소듐 비카보네이트($NaHCO_3$) 등을 들 수 있다. 상기 완충액의 사용량은 중합 용액의 pH가 2 내지 5가 되도록 조절할 수 있다면 특별히 제한되지 않으나, 본 발명에서 언급한 혼합중량 범위 내에서 사용되는 것이 바람직하다.

[0038] 상기 친수성 용매는 탈이온수일 수 있다.

[0039] 상기 유화제, 완충액 및 탈이온수는 다음 (2) 단계에서 첨가되는 단량체 전체 100 중량부를 기준으로 순서대로 1 내지 5 중량부, 1 내지 3 중량부 및 200 내지 300 중량부로 혼합될 수 있으며, 바람직하게는 3 중량부, 2 중량부 및 250 중량부일 수 있다.

[0040] 이때, 단량체 전체란 '파르네센 단량체와 스티렌 단량체의 혼합물 전체'를 의미한다.

[0041] 상기 유화제가 과도하게 첨가되면 유화제 자체가 핵생성을 일으키는 것이 아니라 불순물이 되어 엉기어 역으로 라텍스 입자의 크기를 크게 만드므로, 상기 혼합 중량부로 첨가되는 것이 바람직하다.

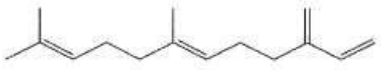
[0042] <2 단계>

[0043] 상기 1 단계의 혼합액에 파르네센(farnesene) 단량체, 스티렌 단량체를 혼합하여 혼합물을 형성한다.

[0044] 상기 단량체는 소수성이므로, 상기 유화제에 의해 상기 친수성 용매 내에 미세한 드랍렛(droplet)이 형성되도록 서서히 투여하는 것이 바람직하다. 상기 과정은 단량체 간의 중합이 일어나지 않는 조건에서 수행되는 것이 바람직하며, 예를 들어 0 내지 25 ℃에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0045] 상기 단량체 중에서 파르네센은 α-파르네센((3E,7E)-3,7,11-트리메틸-1,3,6,10-도데카테트라엔) 및 β-파르네센(7,11-디메틸-3-메틸렌-1,6,10-도데카트리엔)일 수 있으나, 본 발명에서는 β-파르네센인 것이 바람직하며, 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

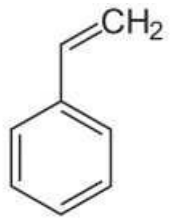
[0046] [화학식 1]

[0047] 

[0048] 상기 파르네센 단량체는 알피디다에(Aphididae)와 같은 곤충 또는 식물로부터 추출된 자원으로부터의 화학적 합성에 의해 제조되거나, 당류로부터 유도된 탄소 공급원을 사용하여 미생물을 배양함으로써 제조된 것일 수 있다. 따라서 본 발명의 파르네센-스티렌 공중합체는 재생가능한 자원을 통해 얻어진 단량체를 사용하고 있다는 점에서, 지속가능성을 갖는다.

[0049] 상기 스티렌 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 비닐 방향족 단량체일 수 있다.

[0050] [화학식 2]

[0051] 


[0052] 상기 제조방법을 통해 제조된 파르네센-스티렌 공중합체는 랜덤 공중합체인 것이 바람직하고, 고무상 중합체로 되기 위해서는 상기 2) 단계에서 단량체 전체에 대해서 스티렌 단량체가 10 내지 50 중량% 및 잔량의 파르네센 단량체가 사용되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 20 내지 30 중량%일 수 있으며, 가장 바람직하게는 20 중량% 스티렌 단량체와 잔량(80 중량%)의 파르네센 단량체가 혼합되는 것일 수 있다.

[0053] <3 단계>

[0054] 상기 2 단계의 혼합물에 포타슘퍼설페이트(potassium persulfate; KPS) 개시제를 첨가하여 중합을 개시하여, 파르네센-스티렌 공중합체를 수득한다.

[0055] 상기 3) 단계는 질소 분위기 하에서 수행되는 것이 바람직하다. 이를 위해 3) 단계를 수행하기 전에 상기 2) 단계의 혼합물에 질소 가스를 퍼징하는 단계를 더 수행할 수 있다.

[0056] 상기 3) 단계에서 가열 방법은 특별히 제한되지 않으며 통상의 방법이라면 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어 핫플레이트를 이용하여 열처리를 수행할 수 있고, 공장 스케일의 경우 온도조절기, 온도계 및 유량계 등으로 열처리를 진행할 수 있다.

[0057] 상기 3) 단계에서 개시제는 상기 2) 단계에서 단량체 전체 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 1 중량부 첨가되는 것이 바람직하다.

[0058] 본 발명에서는 수용성 중합개시제인 포타슘퍼설페이트(KPS)를 사용하는데, 이는 개시제의 분해에 의해 생성된 과황산 자유라디칼이 올리고머릭라디칼을 형성하기 위하여 수용액상에 용해된 수용성 단량체와 반응하여 자유라디칼 흡착의 메커니즘이 성립된다. 상기 개시제의 함량이 상기 2) 단계에서 단량체 전체 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 미만이면 중합반응의 속도가 감소하고 1 중량부를 초과하면 자체촉진반응으로 인하여 겔화가 발생하는 문제점이 있다. 본 발명에는 기재하지 않았으나, 본 발명의 제조방법을 위한 사전 실험에서 개시제의 함량이 0.4 중량부 혼합되는 것이 고분자량을 가지며 낮은 다분산지수를 갖는 파르네센-스티렌 공중합체를 제조하는데 바람직하였다(1.2~1.5배 차이).

[0059] 상기 3) 단계의 중합 온도는 과황산염 유화중합이 진행되기 적합한 고온의 온도인 것이 바람직한데, 구체적으로 60 ℃ 이상 80 ℃ 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 65 ℃ 이상 75 ℃ 이하이며, 가장 바람직하게는 70 ℃일 수 있다. 상기 온도범위 미만이거나 초과할 경우에는 수율이 현저히 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0060] 또한 상기 3) 단계의 중합 시간은 과황산염 유화중합이 진행되기 적합한 시간이라면 특별히 제한되지 않으나,

구체적으로 12 내지 20 시간일 수 있고, 보다 바람직하게는 14 내지 18 시간일 수 있으며, 가장 바람직하게는 16 시간일 수 있다. 중합 시간이 12 시간 미만이거나 20 시간을 초과하면 수율이 80% 이하로 급감하는 문제가 있으며, 16 시간인 경우가 최고 수율로 파르네센-스티렌 공중합체를 얻을 수 있다.

[0061] 본 발명에서의 제조과정은, 회분식 또는 연속식일 수 있다. 연속식 제조공정의 경우에는 1개 또는 2개 이상의 연결된 반응기를 사용할 수 있다. 회분식의 경우에는 필요에 따라 단량체나 개시제 등이 중합 중에 연속적 또는 단속적으로 추가되어, 해당 반응기 내에서 중합체를 포함하는 혼합물이 얻어지고, 중합 종료 후에 파르네센-스티렌 공중합체로 배출된다,

[0062] 본 발명의 일 실시예에서는, 높은 비율로 파르네센-스티렌 공중합체를 얻기 위하여 단시간에 중합반응을 제공하는 회분식이 바람직하다.

[0063] 상기 제조방법은 수상을 매질로 하는 유화중합으로, 수용성 개시제가 사용되며 용매를 사용하지 않는 무용매 공정이므로, 지속가능성을 갖는다는 점에서 친환경 고무 조성물에 적용하기에 바람직하다.

[0064] 또한, 상기 제조방법은 환경에 유해한 용매를 포함하지 않고, 81 내지 87%로 높은 수율을 나타낸다는 장점을 갖는다.

[0065] 상기 제조방법을 통해 제조된 파르네산-스티렌 공중합체는 황산으로 산성화된 에탄올을 첨가하여 응고시켜 최종 고분자 라텍스를 수득할 수 있다. 상기 응고는 응집 또는 재결정화와 상호교환하여 사용할 수 있다.

[0066] 상기 고분자 라텍스를 수집한 이후에 건조 단계를 더 포함하는 것일 수 있고, 상기 건조는 특별히 제한되지 않고 통상적으로 공지된 방법이라면 특별히 제한되지 않는다.

[0067] 상기 제조방법을 통해 제조된 파르네센-스티렌 공중합체는 공중합체쇄 중의 각 단량체의 조성분포로서는 특별히 한정되지 않으나, 통계적 랜덤한 조성에 가까운 완전 랜덤 공중합체일 수 있다.

[0068] 상기 제조방법을 통해 제조된 파르네센-스티렌 공중합체는 톨루엔(toluene), 테트라히드로푸란(THF), 클로로포름(chloroform), 크실렌(xylene)에 부분적으로 용해되며, 아세톤(acetone)에는 용해되지 않으나 팽창하고, 에탄올에는 용해되지 않는다.

[0069] 본 발명의 다른 측면은 상기 제조방법에 의해 제조된 파르네센-스티렌 공중합체에 관한 것이다.

[0070] 상기 파르네센-스티렌 공중합체는 수평균분자량 25,000 내지 50,000 Da 및 중량평균분자량 50,000 내지 200,000 Da를 가지며, 분자량 분포가 1.8 내지 3.3 인 것일 수 있다.

[0071] 수평균분자량은 동일한 길이를 갖는 고분자사슬의 수가 전체사슬의 수에 대비한 산술적인 평균값을 의미하고, 중량평균분자량은 동일한 길이를 갖는 고분자사슬들을 합한 무게가 전체무게에서 차지하는 평균값을 의미한다. 상기 중량평균분자량이 크다는 것은 그만큼 큰 평균 분자량을 필요로 하는 고무 소재를 활용하는 분야에 사용하기 용이함을 나타낸다. 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 파르네센-스티렌 공중합체는 무용매 기반의 과황산염 유화중합으로 제조되므로, 친환경 제조공정으로 쉽고 빠르게 제조됨에도 수십만의 높은 분자량을 가지도록 제조될 수 있다.

[0072] 본 발명의 분자량 분포(다분산지수)가 1.8 내지 3.3이므로, 반응의 개시와 종결이 반응매체 내에서 넓게 존재하여, 고무 재료로써 충분한 강도와 기계적 물성을 확인할 수 있다.

[0073] 상기 파르네센-스티렌 공중합체는 평균 입자 크기가 60 내지 95 nm, 또는 65 내지 90 nm, 또는 65 내지 75 nm일 수 있다. 상기 파르네센-스티렌 공중합체의 입자 크기가 상기 범위에 속하는 것이 기계적 성능 및 열 안정성이 뛰어나다.

[0074] 상기 파르네센-스티렌 공중합체는 파르네센 단량체 단위(A) 및 스티렌계 단량체 단위(A)를 함유하는 것을 특징으로 하며, 상기 파르네센 단량체 단위(A) 및 스티렌계 단량체 단위(B)의 함유량의 합계를 100 질량%로 한 경우, 상기 스티렌계 단량체 단위(B)의 함유량은, 10 내지 50 질량% 또는 20 내지 30 질량%인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0075] 본 발명에 따른 고무 조성물은 상기 제조방법으로 제조된 파르네센-스티렌 공중합체; 카본블랙; 및 황(sulfur);를 포함한다.

[0076] 본 발명에 따른 고무 조성물은 가황물로서 적합하게 사용될 수 있고, 가황물로 타이어, 호스, 신발창, 방진 고무, 자동차 부품, 면진 고무 등에 활용될 수 있으며, 특히 타이어용 트레드 고무 조성물로 적합하게 사용될 수

있다.

[0077] 상기 조성물에서 파르네센-스티렌 공중합체 100 중량부를 기준으로 카본블랙은 25 내지 35 중량부, 황은 1 내지 3 중량부 포함된다.

[0078] 상기 파르네센-스티렌 공중합체는 결합 스티렌 함량이 10 내지 50 중량%일 경우 스코치(scorch) 안정성, 인장강도 및 연신율과 같은 물리적 특성과 경도뿐만 아니라 성형 및 가공성이 우수한 고무 조성물이 얻어질 수 있고, 20 중량% 내지 30 중량%인 경우에는 저장탄성율과 손실계수가 우수하여, 습식 미끄럼 저항성을 갖는 타이어용 고무 조성물을 얻을 수 있으며, 20 중량%인 경우에는 유리전이온도가 0 ℃이하인 ??10℃이면서 저장탄성율과 손실계수가 우수하고 파단연신율이 192%로 높으므로 습식 미끄럼 저항성을 갖는 타이어용 고무 조성물로 가장 바람직하다.

[0079] 본 발명에서, '결합 스티렌 함량'은, 전체 단량체 성분 중의 스티렌 중량%을 의미한다.

[0080] 상기 파르네센-스티렌 공중합체의 유리 전이 온도($T_g$)는 연비 절약성과 웨트 그립성에 크게 영향을 미치며, 타이어의 원료고무로써 바람직한 $T_g$는 25 ℃ 미만인 것으로, 이 경우 저온 성능성 및 내마모성이 매우 양호한 것이 된다. 이를 비춰보면 상기 파르네센-스티렌 공중합체의 유리 전이 온도($T_g$)는 - 58 내지 - 38 ℃에 해당하므로 타이어 소재로 매우 유용하다는 것을 알 수 있다.

[0081] 구체적으로, 상기 파르네센-스티렌 공중합체를 GPC로 분석한 경우, 중량 평균 분자량은 51,900~162,100 Da인 것으로 확인되었고 분자량 분포 역시 1.88-3.33으로 넓게 형성되어 충분한 강도와 기계적 물성을 확보할 수 있음을 확인할 수 있다. 또한, 전체 파르네센-스티렌 공중합체에 대하여 겔 함량은 7-14%이며, 이 경우, 가공성과 유연성이 우수한 타이어용의 고무 조성물을 얻을 수 있다.

[0082] 상기 파르네센-스티렌 공중합체의 겔 함량이 상기 범위보다 낮으면 고무 탄성이 저하되어 성형품의 내충격성이 저하될 수 있고, 겔 함량이 과도하게 높으면 고무 탄성이 높아져 유동성이 저하될 수 있다.

[0083] 상기 카본블랙은 일반적으로 고무 조성물에 첨가되는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, SRF, FEF, HAF, ISAF, SAF 등의 각 클래스의 카본 블랙을 사용할 수 있다.

[0084] 상기 조성물에서 카본 블랙의 함유량은, 파르네센-스티렌 공중합체 100 중량부에 대하여 25 내지 35 중량부가 바람직하고, 가장 바람직하게는 30 중량부일 수 있다. 카본 블랙은 드라이 그립 성능, 도전성 등의 타이어 등의 용도에 요구되는 성능을 향상시키므로, 25 중량부 이상으로 하는 것이 바람직하고, 분산성의 관점에서 35 중량부 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0085] 상기 조성물은 산화방지제, 산화아연, 스테아르산 및 촉진제를 더 포함할 수 있고, 상기 파르네센-스티렌 공중합체 100 중량부를 기준으로 상기 산화방지제, 산화아연, 스테아르산 및 촉진제는 순서대로 0.5 내지 1.5 중량부, 3.5 내지 4.5 중량부, 1 내지 3 중량부 및 0.5 내지 1.5 중량부 포함될 수 있으며, 가장 바람직하게는 1 중량부, 4 중량부, 2 중량부 및 1 중량부 포함하는 것일 수 있다. 상기 범위를 초과하는 경우 스코치 현상이 발생하여 물성이 저하될 수 있고, 상기 범위 미만인 경우 생산성이 저하될 수 있다.

[0086] 상기 범위 내에 산화아연이 첨가되면, 내열성 특성이 향상되나, 과량 또는 미량의 산화아연이 첨가되는 경우에는 고무 조성물의 물성(경도 및 내구성)이 감소할 우려가 있다.

[0087] 상기 산화방지제는 고무 조성물의 산화를 억제하는 역할을 하는데, 고무 조성물의 산화를 방지하는 효과를 나타내는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 구체적으로 p-페닐렌디아민, N-알킬-N'-페닐-파라페닐렌디아민, 4,4'-비스(알킬아미노)트리페닐아민, N-이소프로필-N'-페닐-파라-페닐렌디아민, N-1,3-디메틸부틸-N'-페닐-파라-페닐렌디아민, 4,4'-비스(이소프로필아미노)-트리페닐아민, 4,4'-비스(1,3-디메틸부틸아미노)-트리페닐아민, 4,4'-비스(1,4-디메틸펜틸아미노)-트리페닐아민, N-알킬-N'-페닐-파라-페닐렌디아민 및 4,4'-비스(알킬아미노)트리페닐아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0088] 상기 스테아르산은 식물성 기름 지방산으로, 고무 조성물의 점도를 줄이고 가소성을 향상시키는 역할을 수행하는 것으로, 종래 공지된 것이라면 특별히 이에 제한되지 않고 사용할 수 있다. 상기 스테아르산은 산화아연과 함께 사용하는 경우, 산화아연이 상기 스테아르산에 녹아 가황촉진제와 유요한 복합체를 형성하여 가황 반응 중 유리한 황을 만들어냄으로써 고무의 가교 반응을 용이하게 한다.

[0089] 상기 촉진제는 가황촉진제로, 가황 속도를 촉진하여 초기 가황 단계에서 지연작용을 촉진하는 촉진제

(accelerator)를 의미한다.

[0090] 상기 촉진제로는 고무 조성물의 가황촉진제라면 특별히 제한되지 않으나, N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드(CBS), N-tert-부틸-2-벤조티아질술펜아미드(TBBS), N,N-디시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드, N-옥시디에틸렌-2-벤조티아질술펜아미드, N,N-디이소프로필-2-벤조티아졸술펜아미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 술펜아미드계 화합물을 사용할 수 있다.

[0091] 상기 고무 조성물은 타이어 트레드용 고무 조성물로 사용될 수 있으며, 타이어 트레드(트레드 캡 및 트레드 베이스)에 한정되지 않고, 타이어를 구성하는 다양한 고무 구성 요소에 포함될 수 있다. 상기 고무 구성 요소로는 사이드월, 사이드월 삽입물, 에이펙스(apex), 채퍼(chafer), 와이어 코트 또는 이너라이너 등을 들 수 있다.

[0092] 상기 고무 조성물은 인장강도가 0.8 내지 4.5 MPa이고, 파단 연신율은 180 내지 195%이며, 저장 탄성율(E')은 4.8 내지 11이며, 손실 계수(tan δ)는 0.3 내지 0.5로 현저히 높은 수준임을 확인할 수 있고, 이는 습식 미끄럼 저항성이 높은 고무 조성물을 얻을 수 있다.

[0093] 즉 본 발명의 고무 조성물은 습식 미끄럼 저항성이 높으므로, 타이어 트레드 재료로 매우 용이하다는 것을 알 수 있다.

[0094] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 타이어에 관한 것이다. 상기 타이어는 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 것일 수 있다. 상기 고무 조성물을 이용하여 타이어를 제조하는 방법은 종래에 타이어의 제조에 이용되는 방법이면 어느 것이든 적용이 가능한 바, 본 명세서에서 상세한 설명은 생략한다.

[0095] 상기 타이어는 승용차용 타이어, 경주용 타이어, 비행기 타이어, 농기계용 타이어, 오프로드(off-the-road) 타이어, 트럭 타이어 또는 버스 타이어 등일 수 있다. 또한, 상기 타이어는 레디얼(radial) 타이어 또는 바이어스(bias) 타이어로 사용할 수 있다.

[0096] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

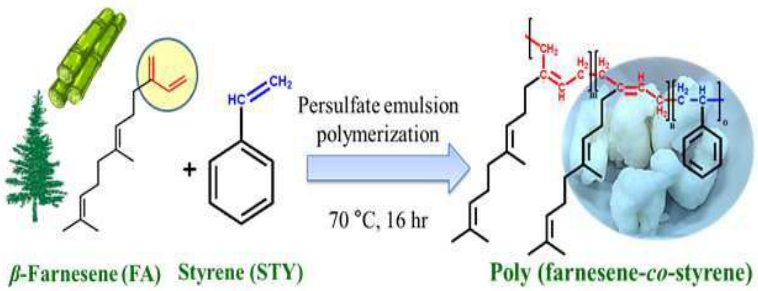
[0097] **<실험재료 및 방법>**

[0098] β-farnesene(FA, Purity ≥ 95%)은 미국 BOC Sciences로부터 구입하였다. Styrene(ReagentPlus®, ≥99%)은 Sigma-Aldrich로부터 구입하였고, inhibitor remover prepacked $Al_2O_3$ column을 사용하여 inhibitor을 제거하였다. $K_2S_2O_8$(Potassium persulfate, KPS)(ACS reagent, ≥ 99.0%), $NaHCO_3$(sodium bicarbonate)(ReagentPlus®, ≥ 99.5%), 및 SDS(sodium dodecyl sulfate, ≥ 90%)는 Sigma-Aldrich, Korea로부터 입수하였다. 모든 시약은 분석 등급 품질인 것을 사용하였다.

[0099] 카본블랙 N990은 한국의 Orion Engineered Carbons에서 제공받아 사용하였다. 황(Sulfur), 항산화제인 PPD(p-phenylenediamine) 및 촉진제인 TBBS(N-tert-butyl-benzothiazole sulfonamide)는 Sigma-Aldrich로부터 구입하였다. ZnO(Zinc oxide) 및 스테아린산(stearic acid)은 Daejung Chemical( Korea)로부터 구입하였다.

[0100] **<제조예 및 비교제조예> 친환경 기반의 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS) 합성**

[0101] [반응식 1]




[0102]

[0103] β-파르네센(β-farnesene, FA)과 스티렌(styrene, STY)의 공중합체는 표 1에 표시된 비율에 따라 고온에서 퍼설페이트 개시 에멀젼 기술(persulfate-initiated emulsion technique)로 합성하였다. 유사성을 위해 β-파르

네센(β-farnesene, FA)과 스티렌(styrene, STY)도 동일한 레시피를 사용하여 개별적으로 중합하였다.

[0104] 먼저, 유화제(emulsifier)로 SDS, 완충액으로 $NaHCO_3$ 및 탈이온수(deionized water)를 kettle 반응기에 넣고, 300 rpm에서 20분 동안 교반하였다. 다음, β-파르네센(β-farnesene, FA) 단량체와 스티렌 단량체를 반응기에 서서히 혼합한 후, 10분 동안 교반하여, 프리-에멀젼(pre-emulsion)을 얻었다. 반응기를 밀봉하고, 반응기내에 질소 가스를 흘려보내 공기를 배출하고, 질소 가스를 채우고, 열 개시제인 포타슘퍼설페이트(potassium persulfate; KPS) 용액을 첨가하였다. 70 ℃에서 16 시간동안 중합반응을 수행하였다.

[0105] 중합이 완료된 후, 안정된 공중합체 라텍스(latex)를 얻고, 상기 라텍스를 산성화된 에탄올(1000~1500 mM HSO4 (2~3 % of ethanol solution)을 함유하는 산성화된 에탄올)에서 계속 교반하면서 응고시켜 고무 중합체(gum polymer)를 분리하였다. 고무 중합체는 탈이온수로 철저하게 세척한 후, 60 ℃ 오븐에서 48 시간동안 진공 건조하여 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS)을 얻었다. 이때 공중합체 전환율은 80-91% 사이인 것으로 확인되었다(반응식 1). 본 제조예에서 PFS-30은 스티렌 30 중량%, β-파르네센 70 중량%를 사용한 것이고, 나머지도 동일하게 표기한다.

*표 1*

[0106]

| 성분 | 혼합 중량, g[a](mol)[b] | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 비교제조예 1 (PFA) | 제조예 1 (PFS-10) | 제조예 2 (PFS-20) | 제조예 3 (PFS-30) | 제조예 4 (PFS-40) | 제조예 5 (PFS-50) | 제조예 6 (PFS-60) | 제조예 7 (PFS-70) | 비교제조예 2 (PSTY) |
| β-farnesene | 10.0 (0.049) | 9.0 (0.044) | 8.0 (0.039) | 7.0 (0.034) | 6.0 (0.029) | 5.0 (0.024) | 4.0 (0.019) | 3.0 (0.014) | 0.0 (-) |
| Styrene | 0.0 (-) | 1.0 (0.010) | 2.0 (0.019) | 3.0 (0.029) | 4.0 (0.038) | 5.0 (0.048) | 6.0 (0.058) | 7.0 (0.068) | 10.0 (0.097) |
| Sodium dodecyl sulfate (SDS) | 0.3 (0.001) | 0.3 (0.001) | 0.3 (0.001) | 0.3 (0.001) | 0.3 (0.001) | 0.3 (0.001) | 0.3 (0.001) | 0.3 (0.001) | 0.3 (0.001) |
| Sodium bicarbonate ($NaHCO_3$) | 0.2 (0.0023) | 0.2 (0.0023) | 0.2 (0.0023) | 0.2 (0.0023) | 0.2 (0.0023) | 0.2 (0.0023) | 0.2 (0.0023) | 0.2 (0.0023) | 0.2 (0.0023) |
| Potassium persulfate (KPS) | 0.04 (0.0001) | 0.04 (0.0001) | 0.04 (0.0001) | 0.04 (0.0001) | 0.04 (0.0001) | 0.04 (0.0001) | 0.04 (0.0001) | 0.04 (0.0001) | 0.04 (0.0001) |
| DI Water | 25.0 (1.388) | 25.0 (1.388) | 25.0 (1.388) | 25.0 (1.388) | 25.0 (1.388) | 25.0 (1.388) | 25.0 (1.388) | 25.0 (1.388) | 25.0 (1.388) |

[0107] 표 1에서, [a] 혼합양은 phr(Parts per hundred parts of monomer)을 기준으로 한다는 것을 의미하고, [b] 괄호 안의 숫자는 몰 단위라는 것을 의미한다.

[0108] **<실시예 및 비교예> 고무 배합물(Elastomer Compounds) 및 고무 가황물(rubber vulcanizate)의 제조**

[0109] 고무 조성물의 구체적은 혼합 중량은 표 2와 같다. 상업용 SBR(styrene-butadiene rubber)과 유사한 스티렌 함량을 고려하여 고무 조성물을 선택하였다.

[0110] 먼저, 제조예 1 내지 5 및 비교제조예 1, 2로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS)를 준비하고, 이들 각각을 N990 카본블랙과 혼합한 후, 실험실용 투롤밀(two-roll mill, 6-inch/12-inch size, DAECHANG Corp. Korea)을 사용하여 25 ℃에서, 10-15 분 동안 교반하고, 시트를 형성하였다. 그 다음 산화아연(zinc oxide), 스테아르산(stearic acid), 산화방지제, 촉진제 및 황(sulfur)을 순서대로 첨가하고 15 분 동안 혼합하여 균일한 고무 배합물(Elastomer Compounds)을 얻었다.

[0111] 실제 타이어 제조에서 사용하는 가교 온도 범위 160~180 ℃ 중에서, 상기 고무 혼합물의 경화시간(cure time)을 MDR(moving die rheometer)을 사용하여 최적화한 결과, 150 ℃인 것을 확인하였다. 이에 150 ℃를 가교 온도로 설정하였다. 5 MPa 압력 하에서 150 ℃의 핫 프레스에서 성형 및 경화하여 고무 가황물(rubber vulcanizate)을 제조하였다.

표 2

[0112]

| Ingredients | Quantity[a] (in phr) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 비교예 1 | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 실시예 5 | 비교예 2 |
| Rubber(PFS) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 비교제조예 1 PFA | 제조예 1 (PFS-10) | 제조예 2 (PFS-20) | 제조예 3 (PFS-30) | 제조예 4 (PFS-40) | 제조예 5 (PFS-50) | 비교제조예 2 (PSTY) |
| Zinc oxide | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| N 990 carbon black | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 |
| Stearic acid | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| N-tert-butyl-benzothiazole sulfonamide (TBBS) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| p-Phenylenediamine (PPD) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| Sulfur | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |

[0113] 표 1에서 [a] Parts per hundred parts of rubber by weight

[0114] **<실험예 1> 본 발명에 따른 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS)의 합성**

[0115] 제조예 1 내지 5 및 비교제조예 1, 2로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS)는 70 ℃의 고온에서 과황산염 개시제로 촉진된 유화 중합 반응을 통해 합성되었고, 건조된 파르네센-스티렌 공중합체의 모습을 도 2에 나타내었다.

[0116] 도 2에 나타난 바와 같이, 스티렌의 함량이 증가함에 따라 파르네센-스티렌 공중합체(PFS 고분자)의 상태가 끈적끈적한 상태(sticky)에서 부드럽고 탄성이 있는 성질(soft elastic)로 변화하였다. 즉 용매없이 진행되는 자유 라디칼 유화 중합(free-radical emulsion polymerization)을 사용하였음에도 탄성있는 소재의 파르네센-스티렌 공중합체를 성공적으로 제조할 수 있다는 점에서, 환경 친화적이고 지속 가능한 고분자를 합성한다는 것을 알 수 있다.

[0117] **<실험예 2> 반응온도별 수율 분석**

[0118] 본 발명은 고온 중합을 선택함으로써 수용성 KPS 개시제의 열 분해를 통한 중합 반응이 가능해졌다. 이에 고온(70 ℃)에서 반응시간을 달리 하였을 때, 수율을 분석하여 반응 시간의 최적화를 수행하였다.

[0119] 제조예 1 내지 5 및 비교제조예 1, 2의 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS) 합성조건 중에서, KPS 용액을 첨가한 후 70 ℃에서 다양한 시간(4, 8, 12, 16 및 20시간)으로 중합한 것을 제외하고 모두 동일하게 하여 시료들을 제조하고, 이들 각각에 대한 수율을 하기 식을 통해 분석하여 도 3에 나타내었다.

[0120] [식 1]

[0121] $$수율(\%)=\frac{건조고분자의무게}{총단량체의무게}\times 100$$

[0122] 도 3은 반응시간에 따른 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS)의 전체 변환율(overall conversion)을 분석하여 나타낸 그래프로, 이에 따르면 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS)의 합성을 위해서는 중합 반응시간이 16 시간인 것이 최대 수율을 얻기 위해 가장 바람직하다는 것을 확인하였다. 상기 시간을 초과하거나 미만인 경우 수율이 10% 이상 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0123] **<실험예 3> 본 발명에 따른 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS)의 특성 분석**

[0124] 제조예 1 내지 5 및 비교제조예 1, 2로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS)에 대한 전환율(conversion), 평균 분자량($M_w$), 겔 농도(gel content), 분산도 및 라텍스 입자 크기 등의

특성을 분석하여 표 3에 나타내었고, 각각의 측정방법은 하기에 구체적으로 기술하였다.

[0125] **(1) 평균 분자량 및 분자량 분포**

[0126] 제조예 1 내지 5 및 비교제조예 1, 2로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS)에 대한 평균 분자량(average molecular weight) 및 분자량 분포(molecular weight distribution)를 측정하기 위하여, Waters 2414 RI 검출기, 1515 Isocratic HPLC 펌프 및 7.8 × 300 mm Styragel HR4 5 μm 컬럼이 장착된 Waters Breeze GPC 장치를 사용하였다.

[0127] 이때 이동상으로 THF(tetrahydrofuran)을 사용하였고, 1 mℓ/min의 유속으로 처리하였으며, 시료 농도는 1-2 mg/mℓ로 유지하였다. 파르네센-스티렌 공중합체에서 가용성 부분(soluble portion)을 사용하여, 파르네센-스티렌 공중합체의 분자량을 결정하였다. 또한 Shodex™ standard S-series commercial polystyrene(Mw range: 1.37 × $10^3$ to 2.58×$10^6$ g/mol)을 보정 표준(calibration standards)로 사용하였다.

[0128] 25 ℃, 20 시간 THF 용매에서 추출하여, 파르네센-스티렌 공중합체의 겔 백분율을 평가하였고, 초기 파르네센-스티렌 공중합체 무게에 대한 건조된 파르네센-스티렌 공중합체의 비율을 계산에 사용하였다.

[0129] **(2) 입자크기와 크기 분포**

[0130] Nano ZS Malvern Zetasizer를 사용한 DLS(Dynamic light scattering) 기술을 사용하여 파르네센-스티렌 공중합체(제조예 1-5 및 비교제조예 1-2)의 입자 크기와 크기 분포를 측정하였다. He-Ne 레이저(4 mW, λ=642.8 nm), 산란각(scattering angle)은 90° 로 사용하였다. 입자크기는 총 3회 반복측정한 평균 값이다.

[0131] **(3) 결과**

[0132] 표 3은 제조예 1 내지 5 및 비교제조예 1, 2로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS)에 대한 특성이 요약되어 있다.

*표 3*

[0133]

| Sample (FA:STY) | Time (hr.) | Mn (Da) | Mw (Da) | Dispersity (Đ) | Particle Size (nm) | Gel (%) | Yield (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 비교제조예 1 PFA (100:0) | 16 | 29,900 | 64,700 | 2.16 | 102.7 | 24 | 80 |
| 제조예 1 PFS-10(90:10) | 16 | 27,600 | 51,900 | 1.88 | 92.3 | 14 | 81 |
| 제조예 2 PFS-20(80:20) | 16 | 42,300 | 90,200 | 2.13 | 61.0 | 10 | 84 |
| 제조예 3 PFS-30(70:30) | 16 | 47,900 | 108,500 | 2.26 | 70.0 | 8 | 86 |
| 제조예 4 PFS-40(60:40) | 16 | 35,600 | 93,000 | 2.61 | 76.5 | 6 | 85 |
| 제조예 5 PFS-50(50:50) | 16 | 48,600 | 162,100 | 3.33 | 81.2 | 7 | 87 |
| 비교제조예 2 PSTY(0:100) | 16 | 112,500 | 236,200 | 2.10 | 74.5 | 0 | 91 |

[0134] 표 3에 나타난 바와 같이, 비교제조예 1의 중합체(PFA)의 중량 평균 분자량($M_w$)은 64,700 Da인 것으로 확인되었다. 스티렌의 함량이 증가함에 따라 중량 평균 분자량($M_w$)은 51,900~162,100 Da의 범위인 것으로 확인되었고, 제조예 5의 중량 평균 분자량이 162,100 Da로 최대값임을 확인하였다.

[0135] 본 발명에 따른 파르네센-스티렌 공중합체(PFS)의 수율은 80-90%로 우수하였고, 분산도(Đ) 역시 1.88-3.33으로 넓은 분자량 분포를 나타내어 고무 재료로 사용하기에 충분한 강도와 기계적 물성을 확보할 수 있음을 확인하였다.

[0136] 폴리파르네센(비교제조예 1)의 겔 함량은 24%인 것으로 가장 높게 나타났고 폴리스티렌(비교제조예 2)의 겔 함량은 0%로 가장 낮게 나타났다. 폴리파르네센은 공중합체 내에 있는 사슬에 부착된 불포화 결합 때문에 교차 링

크가 형성되었기 때문에 겔 함량이 높은 것으로 여겨진다. 반면, 본 발명에 따른 파르네센-스티렌 공중합체(PFS)는 스티렌의 함유로 겔 함량(gel content)이 7-14%로 감소하였고, 이는 탄성체의 가공성을 향상시키고 유연성을 유지할 수 있다는 장점을 갖는다.

[0137] 또한 본 발명에 따른 파르네센-스티렌 공중합체(PFS)는 Z-평균 직경이 100 ㎚ 미만인 것으로 확인된다.

[0138] **<실험예 4> 본 발명에 따른 파르네센-스티렌 공중합체(PFS)의 조성과 반응성비 분석**

[0139] 본 발명에 따른 파르네센-스티렌 공중합체(PFS)의 합성시, 조성별 중합에 관여하는 단량체의 '반응성 비율'을 분석하였다.

[0140] β-파르네센과 스티렌의 반응성비(reactivity ratio)를 산출하기 위하여 Fineman-Ross(FR) 및 Lelen-Tudos(KT)에 확립된 고전적인 선형 방법을 사용하였다(Herk, Alex van. Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization, 1st ed.; Blackwell Publishing Ltd.: UK, 2005; Chapter 2.). 중합하는 동안 두가지 유형의 번식 종 FA*, STY*의 형성을 고려하면 공단량체 반응성비(*rFA, rSTY*)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

[0141] [식 1]

[0142] $$r_{FA}=\frac{k_{FA\text{-}FA}}{k_{FA\text{-}STY}}$$

[0143] [식 2]

[0144] $$r_{STY}=\frac{k_{STY\text{-}STY}}{k_{STY\text{-}FA}}$$

[0145] 상기 식 1 및 2에서, $k_{FA\text{-}FA}$, $k_{STY\text{-}STY}$, $k_{FA\text{-}STY}$, $k_{STY\text{-}FA}$는 단일중합체와 공중합체 전파 분자(propagating molecule)의 반응 속도 상수이다.

[0146] 공중합체 반응에서 $M_{FA}$, $M_{STY}$는 반응 초기에 공급된 단량체의 몰 농도를 의미하고, 순간적인 공중합체(낮은 전환율에서)에서의 단량체의 몰 농도는 $m_{FA}$, $m_{STY}$로 표기하였다.

[0147] FR 방법에 따라 공중합체 조성 방정식은 다음과 같다:

[0148] [식 3]

[0149] $$\frac{F(f-1)}{f}=r_{FA}\left(\frac{F^2}{f}\right)-r_{STY}$$

[0150] [식 4]

[0151] $Y_{FR} = r_{FA}X_{FR} - r_{st}$

[0152] 상기 식 3 및 4에서,

[0153] $F = M_{FA}/M_{STY}$, $f = m_{FA}/m_{STY}$를 의미한다.

[0154] $Y_{FR}$를 세로 좌표로, $X_{FR}$를 가로 좌표로 플롯하면 기울기와 절편이 각각 $r_{FA}$와 $r_{STY}$를 제공하는 직선이 된다.

[0155] Kelen-Tudos 방법에 따른 방정식은 다음과 같다:

[0156] [식 5]

[0157] $$Y_{KT}=\left(\frac{r_{FA}+r_{STY}}{\alpha}\right)X_{KT}-\frac{r_{STY}}{\alpha}$$

[0158] 여기서, $Y_{KT}=(Y_{FR}/(\alpha+X_{FR}))$이고, $X_{KT} = (X_{FR}/(\alpha+X_{FR}))$ 및 $\alpha = \sqrt{(X_{FR\max}\times X_{FR\min})}$이고, $X_{KT}$, $Y_{KT}$의 플롯으로부터 얻을 수 있다. 상기 반응 파라미터는 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0159]

| 구분 | conversion FA:STY(wt %) from NMR | $F=M_{FA}/M_{STY}$ | $f=m_{FA}/m_{STY}$ | $Y_{FR}=F(f-1)/f$ | $X_{FR}=F^2/f$ | $Y_{KT}=Y_{FR}(\alpha+X_{FR})$ | $X_{KT}=X_{FR}(\alpha+X_{FR})$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 제조예 1 (PFS-10) | 93:07 | 4.58 | 6.71 | 3.89 | 3.12 | 1.00 | 0.80 |
| 제조예 2 (PFS-20) | 82:18 | 2.03 | 2.31 | 1.15 | 1.78 | 0.45 | 0.70 |
| 제조예 3 (PFS-30) | 74:26 | 1.18 | 1.44 | 0.36 | 0.96 | 0.21 | 0.56 |
| 제조예 4 (PFS-40) | 66:34 | 0.75 | 1.00 | 0.00 | 0.56 | 0.00 | 0.42 |
| 제조예 5 (PFS-50) | 57:43 | 0.50 | 0.68 | -0.23 | 0.36 | -0.21 | 0.32 |
| 제조예 6 (PFS-60) | 46:54 | 0.33 | 0.42 | -0.45 | 0.26 | -0.44 | 0.26 |
| 제조예 7 (PFS-70) | 35:65 | 0.22 | 0.27 | -0.59 | 0.18 | -0.63 | 0.19 |

[0160] 제조예 1 내지 7에 따라 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS)에서 파르네센과 스티렌의 상대적 반응성비는 다양한 단량체 공급비율을 사용하였을 때, 낮은 전환율(<10-15%)에서 누적 고분자 조성을 평가하여 추정하였다.

[0161] 각각에 대한 1H NMR 스펙트럼의 아래면적(area under respective peak)을 조성 분석에 사용하였다. 두 가지 방법에 따른 이론 수치, 단량체 공급비율 및 관련 매개변수는 표 4에 나타내었다. KR 및 KT 그래프는 도 4에 나타내었고, 그 결과는 표 5에 요약하였다.

표 5

[0162]

| Methods | $r_{FA}$(std. error) | $r_{STY}$(std. error) | $r_{FA}\times r_{STY}$ |
|---|---|---|---|
| Fineman-Ross (FR) | 1.44 (± 0.10) | 0.89 (± 0.15) | 1.28 |
| Kelen-Tㅠdㅎs (KT) | 1.00 (± 0.20) | 0.78 (± 0.10) | 0.78 |

[0163] 표 5에 나타난 바와 같이, FA의 반응성비는 ≥1이므로, FA는 교차 전파(cross-propagation)보다 동종 전파 비율계수(homopropagation rate coefficient)가 더 높다. 본 발명의 중합 조건에서는 STY의 반응성비보다 FA의 반응성비가 더 높았다. 즉 FA 단량체는 STY 보다 반응성이 더 높으므로, 공중합체 합성시 STY 보다 우선적으로 포함된다는 것을 알 수 있다.

[0164] 따라서 초기 단계에서 공중합체는 보다 반응성이 높은 단량체로 구성된 큰 블록을 형성하게 되고, 이는 FA 단량체의 동종반응(homopropagation)을 더욱 촉진하므로, 초기 단계에는 다른 단량체들과 무작위로 배치되어 형성될 것이라 예상된다.

[0165] 또한 rFA×rSTY가 0 및 1보다 크므로, 본 발명에 따른 중합 반응은 비이상적 공중합(non-ideal copolymerization)에 속하는 것으로 확인된다. 일반적으로 부타디엔과 스티렌 공중합의 상대적 반응성비는 에멀젼에서 각각 1.4-1.6 및 0.5-0.7이다. 본 발명에 따른 파르네센과 스트렌 공중합의 상대적 반응성비는 부타디엔과 스티렌과 유사한 수준임을 알 수 있다.

[0166] 상술한 과정을 통해 도칠된 반응비는 Mayo, Lewis의 말단 공중합 모델(terminal copolymerization model)을 사용하여 계산하였다(Mayo, F. R.; Lewis, F. M. Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; the Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. J. Am. Chem. Soc. 1944, 66, 1594-1601). 이 모델은 실험 데이터를 정확하게 적합시키는 미분 방정식(differential equation)으로, 작은 변환에서 표준 오차 추정치를 도입하여 두 개의 단량체 간의 반응비를 일반적으로 추정하며, 이는 단량체 조성 변동을 설명하는데 자주 사용되어 왔다.

[0167]

[0168] **<실험예 5> 본 발명에 따른 파르네센-스티렌 공중합체(PFS)의 용해도 분석**

[0169] 제조예 3으로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS)(시료 농도 0.1%(w/v))와 비교제조예 1, 2의 중합체에 대한 용해도와 이론적 용해도 파라미터를 측정하였고(van Krevelen, D. W.; Nijenhuis, K. T. Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions. 4th ed.; Elsevier: Amsterdam, 2009; Chapter 7.), 이는 실온에서 서로 다른 유기용매(톨루엔(toluene), 테트라히드로푸란(THF), 클로로포름(chloroform), 아세톤(acetone), 에탄올(ethanol) 및 크실렌(xylene))을 사용하여 조사하였다. 분석결과는 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

[0170]

| 구분 | 용매 | | | | | | Theoretical solubility parameter ($MPa^{1/2}$)[b] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | THF | $CHCl_3$ | Toluene | Acetone | Ethanol | xylene | |
| 비교제조예 1 PFA | ± | ± | ± | s | - | ± | 16.69 |
| 비교제조예 2 PSTY | + | + | + | - | - | + | 17.16 |
| 제조예 3 PFS-30 | ± | ± | ± | s | - | ± | 17.78 |

[0171] 표 6에서 ±는 부분적으로 용해되는 것, +는 완전히 용해되는 것, -는 용해되지 않는 것, s는 용해되지 않지만 팽창한다는 것을 의미한다.

[0172] 또한, b 값은 Hoftzer와 van Krevelen 방법을 사용하여 얻어진다.

[0173] 표 6에 나타난 바와 같이, 제조예 3의 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-30)는 각 용매에서 비교제조예 1의 중합체(honopolymer)(PFA)과 비슷한 용해도를 갖는 것으로 확인되었다.

[0174] **<실험예 6> 본 발명에 따른 파르네센-스티렌 공중합체(PFS)의 화학구조 분석**

[0175] **(1) FT-IR**

[0176] 비교제조예 1, 2로부터 제조된 중합체(homopolymer)(PFA, PSTY)와 단량체(FA, STY) 및 제조예 2, 3, 5로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS)의 화학구조는, Attenuated Total Reflection mode에서 NICOLET iS5 FT-IR spectrometer (test conditions: wavenumber range: 400-4000 $cm^{-1}$; the number of scans: 32; resolution: 4.0 $cm^{-1}$)로 확인하였다.

[0177] **(2) NMR**

[0178] 제조예 2, 3, 5로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS)와 비교제조예 1, 2로부터 제조된 중합체(homopolymer)(PFA, PSTY)와 단량체(FA, STY)의 $^{1}H$와 $^{13}C$ NMR 스펙트럼은 5 mm O.D. NMR 튜브를 사용하여 25 ℃에서 BRUKER DRX-500 spectrometer(500 MHz)에 기록하였다. 이때 시료 농도는 5 mg/mℓ 농도가 되도록 $CDCl_3$(deuterated chloroform)을 사용하여 준비하였고, $^{1}H$ NMR 및 $^{13}C$ NMR에서 각각 주어진 스캔 수는 16회와 200회이다.

[0179] **(3) 결과**

[0180] 도 5는 단량체(β-파르네센(FA)과 스티렌(STY)) 및 비교제조예 1, 2로부터 제조된 중합체(homopolymer)(PFA, PSTY)의 FTIR 그래프로, 단량체(β-파르네센과 스티렌) 각각으로부터 비교제조예 1, 2의 단일중합체(homopolymer)(PFA, PSTY)가 성공적으로 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0181] 도 6은 단량체(β-파르네센(FA)과 스티렌(STY)) 및 제조예 2, 3으로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-

20, 30)의 FTIR 그래프로, 단량체(β-파르네센과 스티렌)의 배합물로부터 제조예 2, 3의 공중합체(PFS-20, 30)가 성공적으로 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0182] 도 6에 나타난 바와 같이, 2855, 2920 및 2966 $cm^{-1}$에서 넓은 흡수 피크는 -CH, $-CH^2$, $-CH^3$ 그룹의 스트레칭 진동이다(stretching vibration). 파르네센 단량체(FA)dp 존재하는 이중결합(3088 $cm^{-1}$)인 =CH 신축(stretching) 피크는, 공중합 반응 후에서는 사라지는 것을 확인할 수 있다.

[0183] SPF-20, SPF-30에서, 파르네센 단량체(FA)와 스티렌 단량체(STY) 모이어티의 결합 스트레칭인 C=C도, 1594, 1630 $cm^{-1}$도 공중합 후에는 사라지고, 1648 $cm^{-1}$의 넓은 피크로 형성되는 것을 확인하였다.

[0184] 제조예 2, 3으로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-20, 30) 구조에서 방향족 고리(aromatic ring)($sp^2$-CH bending)을 나타내는 696 $cm^{-1}$, 755 $cm^{-1}$가 확인되었고, 이를 통해 파르네센-스티렌 공중합체에는 스티렌(STY)가 효과적으로 중합되어 존재한다는 것을 알 수 있다.

[0185] 공중합 후에, $-CH^2$, $-CH^3$ 굴절 진동(vending vibration)에 대한 흡수 주파수가 -1448 $cm^{-1}$, 1376 $cm^{-1}$로 유지되며, 파르네센 단량체와 스티렌 단량체에서 $sp^2$ C-H 굴절에 의한 907 $cm^{-1}$, 990 $cm^{-1}$의 흡수 피크는 중합 이후에 감소하여 공중합체가 성공적으로 제조되었다는 것을 확인하였다.

[0186] 도 7은 β-파르네센(FA) 단량체와 비교제조예 1로부터 제조된 중합체(homopolymer)(PFA)의 $^1H$ NMR 그래프이고, 도 8은 스티렌(STY) 단량체와 비교제조예 2로부터 제조된 중합체(homopolymer)(PSTY)의 $^1H$ NMR 그래프이다.

[0187] 도 7 및 8은 PFS 공중합체의 고분자 구조를 분석하기 위하여 FA와 STY 단량체 및 해당 단량체 단독으로 중합된 중합체(homopolymer)(비교제조예 1, 2)의 구조를 NMR로 먼저 분석하였다.

[0188] 도 9는 β-파르네센(FA) 단량체와 스티렌 단량체(STY) 및 제조예 2, 3으로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-20, 30)에 대한 $^1H$ NMR 그래프이다.

[0189] 도 9에 나타난 바와 같이, 파르네센 단량체(FA)(4.96-5.18 ppm), 스티렌 단량체(STY)(5.30, 5.80 및 6.80 ppm)의 올레핀 프로톤에 해당하는 피크가 중합 후에 사라지는 것을 확인하였다. 약 5.15 ppm의 피크는 폴리파르네센 단위의 1,4-cis 및 trans 미세구조 올레핀(이중결합) 프로톤과 관련이 있다.

[0190] 또한 제조예 2, 3으로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-20, 30)에서 약 4.7 ppm의 주변 피크가 거의 존재하지 않는데, 이는 1,2-비닐 및 3,4-첨가단위가 형성되지 않은 것을 의미한다. 반면, 폴리파르네센(PFA, 비교제조예 1)은 1,2 비닐, 3,4-첨가단위 및 1,4-cis, trans 구성을 모두 포함하는 것으로 확인되는 바, 이와 분명한 구조적 차이가 있음을 확인하였다.

[0191] 또한 스티렌(STY) 단위의 방향족 프로톤(aromatic proton)에 대한 공명 신호(resonance signal)인 δ=7.20-7.50 ppm은 공중합 과정에서 점차 감소하는 것으로 확인되었다.

[0192] 제조예 2, 3으로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-20, 30)에서 방향족 프로톤 신호는 약 δ=7.20 ppm로 넓게 확인된다. 또한, 제조예 2, 3으로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-20, 30)에서 스티렌(STY) 단위의 메틴 프로톤(>CH-)은 δ=2.20 ppm으로 나타났다.

[0193] 제조예 2, 3으로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-20, 30) 사슬에서 스티렌(STY) 단위와 파르네센(FA) 단위의 메틸렌 작용기($-CH^2$)는 2.00 ppm의 넓은 피크로 나타났다. 파르네센(FA) 단위의 메틸 프로톤($-CH^3$)은 좁은 범위의 1.55, 1.60 및 1.70 ppm 피크로 확인된다.

[0194] FT-IR과 NMR 그래프를 기반으로, 제조예 2, 3으로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-20, 30)의 형성과 화학구조를 확인하였다.

[0195] 도 10은 제조예 5로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-50)의 $^1H$ NMR 그래프이고, 도 11은 제조예 5로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-50)의 $^{13}C$ NMR 그래프로, 이에 따르면 제조예 5로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-50) 역시 성공적으로 합성되었으며, 이에 대한 화학구조를 확인하였다.

[0196] **<실험예 7> 본 발명에 따른 파르네센-스티렌 공중합체(PFS)의 열적 특성 분석**

[0197] 제조예 1 내지 3로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS) 및 비교제조예 1, 2로부터 제조된 중합체(PFA, PSTY)의 열전이(주로 $T_g$)를 분석하기 위하여, $N_2$ 분위기 하에서 Q200 TA 장비를 사용하여 열 분석(DSC, differential scanning calorimetry)를 수행하였다. 상기 시료는 -80 ℃에서 70 ℃까지 10 ℃/min의 가열속도로 가열하였다. $T_g$(glass transition temperature)는 TA Universal Analysis 소프트웨어를 사용하여 기준선 접선(baseline tangents)을 취한 DSC 곡선으로부터 기록되었다.

[0198] 제조예 1 내지 5로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS) 및 비교제조예 1로부터 제조된 중합체(PFA)의 열분해 특성을 분석하기 위하여 Q600 TA Instruments 열 중량 분석기를 사용하였다. 질소 분위기 하에서 10 ℃/min의 가열속도로 30 ℃~600 ℃ 온도 범위에서 측정하였다.

[0199] 도 12는 제조예 1 내지 3로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-10, -20, -30) 및 비교제조예 1, 2로부터 제조된 중합체(PFA, PSTY)에 대한 DSC 그래프이다.

[0200] 공중합체의 열분해, 유리전이온도($T_g$), 용융온도와 같은 열적 특성은 물리적 특성 중에서 중요한 요소이다. 도 12에 나타난 바와 같이, 고분자가 고무로 활용되기 위해서는 $T_g$가 실온보다 낮아야 하는데, 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-10, -20, -30)은 모두 -58.0 내지 -38 ℃의 $T_g$인 것으로 확인되었다. 반면 비교제조예 1의 중합체(PFA)는 -68 ℃에서 급격한 전이가 나타났고, 비교제조예 2의 중합체(PSTY)는 99 ℃로 확인되었다(내삽된 도면).

[0201] 본 발명에 따른 파르네센-스티렌 공중합체(PFS-10, -20, -30)는 $T_g$ 값으로 인해 고무와 같이 무정형 특성을 가지므로, 고무 조성물로 활용할 수 있음을 알 수 있다.

[0202] 도 13은 제조예 1 내지 5로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS) 및 비교제조예 1로부터 제조된 중합체(PFA)의 열분해 거동을 분석한 그래프이다.

[0203] 도 13에 나타난 바와 같이, 비교제조예 1로부터 제조된 중합체(PFA)는 2단계 분해 패턴을 보이는 것으로 확인되었다. 제조예 1 내지 5로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS) 역시 2 단계 분해 패턴을 나타냈으나, 비교제조예 1보다 높은 단일 분해온도(>350 ℃)를 가지는 바, 열 안정성이 증가했음을 확인할 수 있다.

[0204] 제조예 1 내지 5로부터 제조된 파르네센-스티렌 공중합체(poly(farnesene-co-styrene), PFS)의 우수한 열 안정성은 주 사슬의 강성(rigidity) 또는 완고함(stiffness)의 증가(고분자에 폴리스티렌 단위가 포함됨으로써)에 의한 것으로 여겨진다. 이는 석유 기반 고분자의 열 안정성과 유사한 수준으로, 타이어 등 고무 산업에 전반적으로 활용이 가능하다.

[0205] **<실험예 8> 고무 배합물 또는 고무 가황물의 특성 분석**

[0206] 본 발명에 따른 파르네센-스티렌 공중합체(PFS)는 우수한 기계적 특성을 얻기 위해 가황 처리가 요구된다. 이에 실시예와 같이 고무 가황물을 제조하고, 다음 특성들을 분석하였다.

[0207] **(1) 고무 배합물의 최적 경화 시간**

[0208] Myungji Tech DMR 2020 MDR(Moving Die Rheometer)은 150 ℃, 100 CPM 진동 주파수(oscillation frequency) 및 1° 진동호(arc of oscillation)에서 고무 배합물의 최적 경화 시간을 결정하는데 사용하였다. 분석하기 전까지 비교실시예 1, 실시예 2, 3 및 5로부터 제조된 고무 배합물은 실온에서 20-24 시간 보관하였다.

[0209] **(2) 저장 탄성율 및 손실계수**

[0210] 경화된 고무의 동적 성능을 분석하기 위해, Q800 TA instrument dynamic mechanical analyzer를 사용하였다. 이때 모드는 장력 모드(tension mode)에서 수행하였다. 고무 가황물(실시예 2, 3 및 비교실시예 1) 시료는 25 ㎜ × 6 ㎜ × 2 ㎜($l \times b \times h$)의 크기의 시편으로 준비하였다, 시료는 -80 ℃에서 +80℃의 온도범위에서 테스트하였고, 이때 가열속도는 3 ℃/min, 일정한 주파수와 진폭 1 Hz 및 10 ㎛의 조건으로 설정하였다. 온도에 따른 저장 탄성률(storage modulus)(E') 및 손실 계수(loss factor)(tan δ)의 곡선을 조사하였다.

[0211] **(3) 응력 변형 거동**

[0212] 고무 가황물(rubber vulcanizate)의 응력-변형(stress-strain) 거동은 범용 인장 시험기(universal tensile tester)(Tensometer 2000, Myungjitech)를 사용하여, 변형율(strain rate) 500 ㎜/min으로 하여 측정하였다. 고무 가황물(실시예 2, 3, 비교실시예 1)은 각각 2±0.2 ㎜ 두께로 절단하여 인장 시편을 준비하였고, 두 번 반복 측정한 후, 이들의 평균값으로 나타내었다.

[0213] **(4) 경도**

[0214] 고무 가황물(실시예 2, 3, 비교실시예 1)의 경도는 각각 CL-150 Shore A durometer(Asker, Kobunshi Co., Japan)을 사용하여 분석하였다.

[0215] **(5) 결론**

[0216] 도 14는 비교실시예 1 및 실시예 2, 3 및 5로부터 제조된 고무 가황물의 고무화 곡선(Vulcanization curve)으로, 도 14a에는 실시예 3의 고무 배합물(PFS-30 CB) 대표 사진이, 도 14b에는 실시예 3의 덤벨 형태로 절단된 고무 가황물의 대표 사진이 표시되어 있다. 비교실시예 1 및 실시예 2, 3 및 5로부터 제조된 고무 가황물의 매개변수들은 표 7에 요약 정리하였다.

*표 7*

[0217]

| 고무 가황물 | Curing parameters | | | Tensile properties | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $M_H$ (dN · m) | $T_{s2}$ (min:s) | $T_{c90}$ (min:s) | Tensile Strength (MPa) | Elongation at Break (EAB, %) |
| 비교실시예 1 PFA-CB | 5.10 | 04:11 | 07:06 | --- | --- |
| 실시예 2 PFS-20 CB | 8.12 | 05:16 | 09:23 | 0.84 (±0.03) | 181 (±17) |
| 실시예 3 PFS-30 CB | 9.94 | 04:22 | 07:23 | 1.80 (±0.11) | 192 (±8) |
| 실시예 5 PFS-50 CB | 8.39 | 02:44 | 05:27 | 4.43 (±0.11) | 183 (±12) |

[0218] 도 14 및 표 7에 나타난 바와 같이, 일반적인 고무화 곡선(Vulcanization curv)에서 실시예 3의 고무 가황물(PFS-30 CB)은 최대 토크($M_H$)를 나타내었고, 이어서 실시예 5의 고무 가황물(PFS-50 CB), 실시예 2의 고무 가황물(PFS-20 CB) 및 비교실시예 1의 고무 가황물(PFA-CB)인 것으로 확인되었다.

[0219] 또한, 실시예 2, 3 및 5로부터 제조된 고무 가황물은 비교실시예 1의 고무 가황물(PFA-CB)보다 scorch 안정성($T_{s2}$)에서도 현저한 개선을 나타내는 것을 확인하였다.

[0220] 실시예 2, 3 및 5로부터 제조된 고무 가황물은 인장(tensile) 응력-변형(stress-strain) 그래프(도 14b 및 표 7)를 살펴보면, 비교실시예 1의 고무 가황물(PFA-CB)는 매우 끈적끈적한 성질로 인해 시트 형태로 성형되지 않아 인장강도를 확인할 수 없었으나, 실시예 2, 3 및 5로부터 제조된 고무 가황물은 성형과 가공성이 우수하고, 인장강도 역시 0.8-4.43 MPa, 180-192%로 우수한 것을 확인하였다.

[0221] 또한, 실시예 2, 3으로부터 제조된 고무 가황물의 경도는 40(shore A), 52(shore A) 였으나, 비교실시예 1의 고무 가황물의 경도는 26으로 매우 낮은 것을 확인하였다.

[0222] 도 15는 비교실시예 1 및 실시예 2, 3으로부터 제조된 고무 가황물의 온도에 따른 저장 탄성률(storage modulus)(E')(a) 및 손실 계수(loss factor)(tan δ)(b) 그래프이고, 이들 수치는 표 8에 나타내었다.

*표 8*

[0223]

| 고무 가황물 | Dynamic mechanical properties | | |
|---|---|---|---|
| | Storage Modulus(E') at 25 ° C (MPa) | Tg from Tan δ | Tan δ at 0 ° C |
| 비교실시예 1 PFA-CB | 4.65 | -47 ° C | 0.03 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 실시예 2<br>PFS-20 CB | 4.82 | -15 ° C | 0.38 |
| 실시예 3<br>PFS-30 CB | 10.40 | 10 ° C | 0.51 |

[0224] 도 15 및 표 8에 나타난 바와 같이, 실시예 2, 3으로부터 제조된 고무 가황물(PFS-20, 30 CB)은 비교실시예 1의 고무 가황물(PFA-CB)보다 높은 저장 탄성율을 갖는 것으로 확인되었다. 특히 실시예 2, 3으로부터 제조된 고무 가황물(PFS-30 CB)은 0 ℃에서 보다 현저히 높은 tan δ와 저장탄성율을 가지는 바, 타이어 트레드 재료로 우수한 습식 미끄럼 저항성을 갖는 것을 알 수 있다.

[0225] **<결론>**

[0226] 본 발명에서 테르펜계 화합물인 β-파르네센(FA)과 스티렌(STY)을 단량체로 하여, 고온(70℃)에서 과황산염 유화 중합을 통해 바이오 기반 공중합체인 파르네센-스티렌 공중합체(PFS)를 합성하는데 성공하였다.

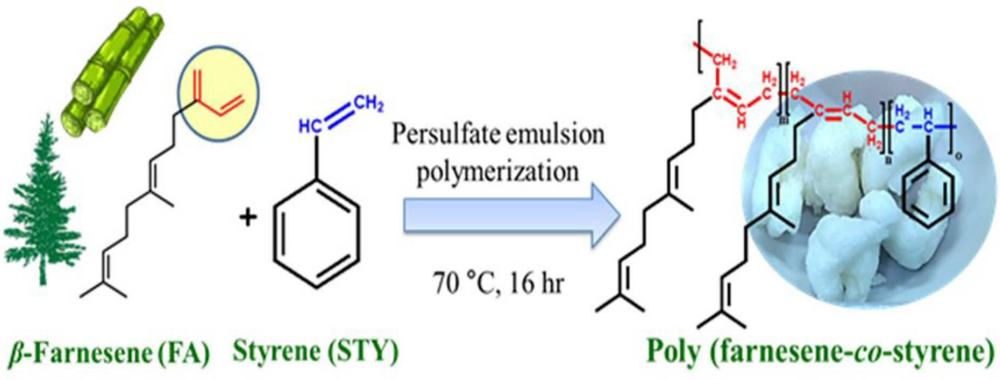
[0227] 상술한 합성과정을 통해 제조된 본 발명에 따른 파르네센-스티렌 공중합체(PFS)는 FT-IR 및 NMR로 분석한 결과, 거대분자 구조와 물성을 확인하였다. 구체적으로 본 발명에 따른 파르네센-스티렌 공중합체(PFS)의 합성을 위해서는 중합 반응시간이 16시간인 것이 수율 전환율과 분자량 확보를 위해 가장 바람직하다는 것을 확인하였다. 또한 고온(70℃)에서 과황산염 유화 중합을 통해 본 발명의 파르네센-스티렌 공중합체(PFS)을 합성하는 경우, 공중합 반응에서 반응성비가 비이상적인 거동을 나타낸다는 것을 확인하였다.

[0228] 본 발명의 파르네센-스티렌 공중합체(PFS)은 라텍스 에멀젼의 입자 크기가 61.0~92.3 nm인 것으로 확인되었다. 또한 $^{1}$H NMR 분석에서 파르네센-스티렌 공중합체(PFS)는 주로 1,4-(cis, trans) 미세구조를 포함하는 것으로 확인하였다.

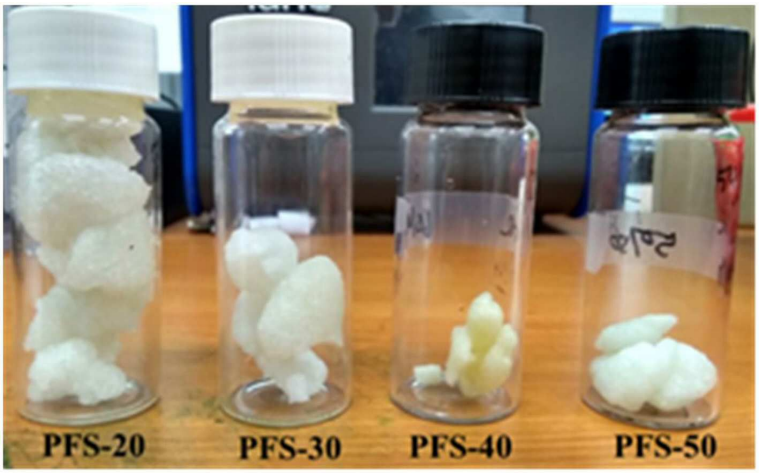
[0229] 본 발명에 따른 파르네센-스티렌 공중합체(PFS)을 포함하는 고무 배합물 및 이로부터 제조된 고무 가황물은 종래 합성고무와 유사한 수준의 열 안정성을 나타내었으며, 인장강도와 파단 연신율도 매우 우수한 것으로 확인되었다. 특히. 스티렌 함량이 20%(wt%), 30%(wt%)인 파르네센-스티렌 공중합체(PFS)을 포함하는 고무 가황물은 1.8-4.43 MPa 인장강도와 183-192% 파단 연신율과 함께 우수한 습식 미끄럼 저항성을 가지는 바, 자동차 산업에서 석유 기반 고무를 대체할 수 있음을 확인할 수 있다.

## 도면

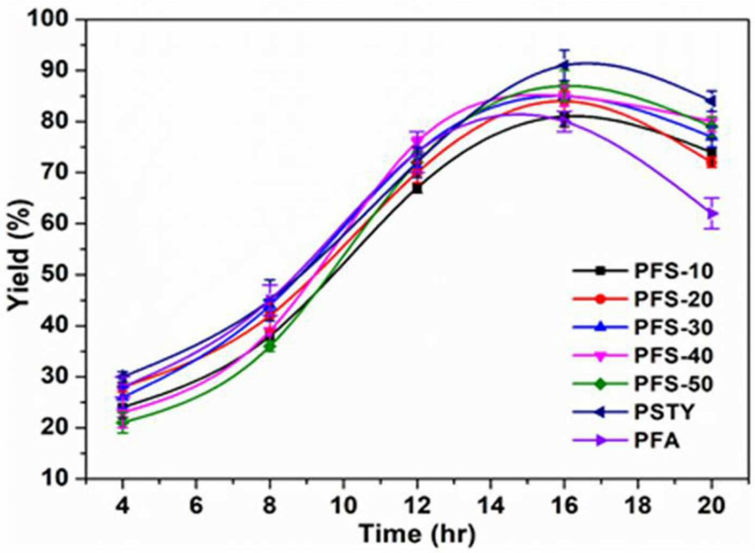
### 도면1



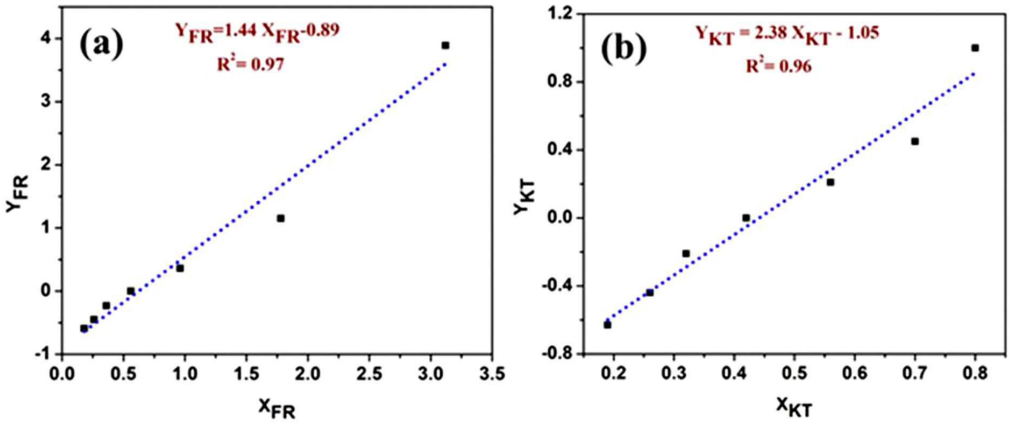
도면2


PFS-20
PFS-30
PFS-40
PFS-50

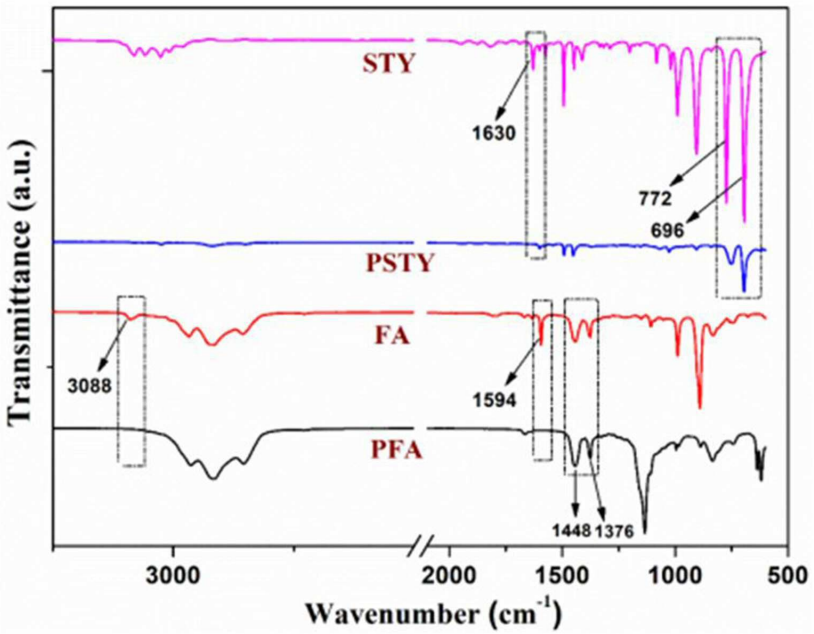
도면3


Yield (%)
Time (hr)
PFS-10
PFS-20
PFS-30
PFS-40
PFS-50
PSTY
PFA

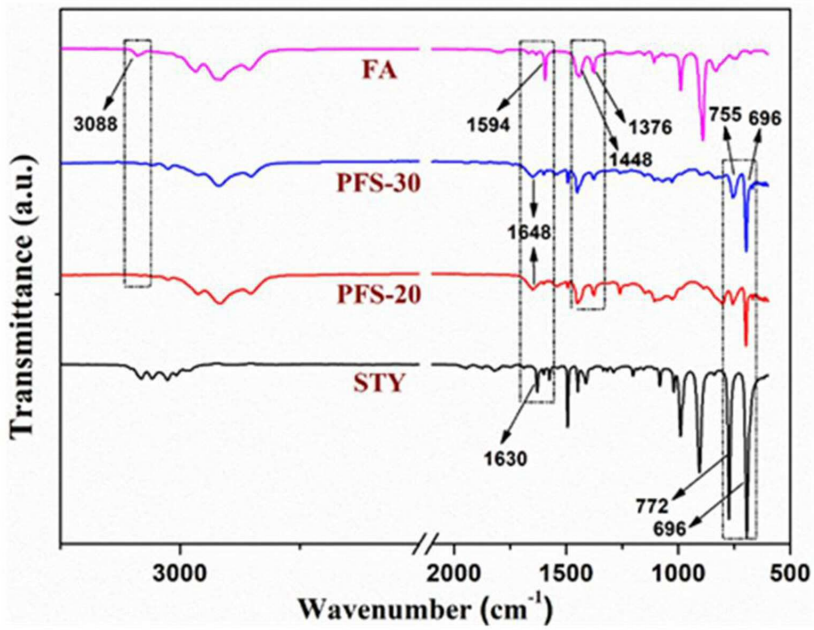
도면4


(a)
$Y_{FR}$=1.44 $X_{FR}$-0.89
$R^2$= 0.97
$Y_{FR}$
$X_{FR}$
(b)
$Y_{KT}$ = 2.38 $X_{KT}$ - 1.05
$R^2$= 0.96
$Y_{KT}$
$X_{KT}$

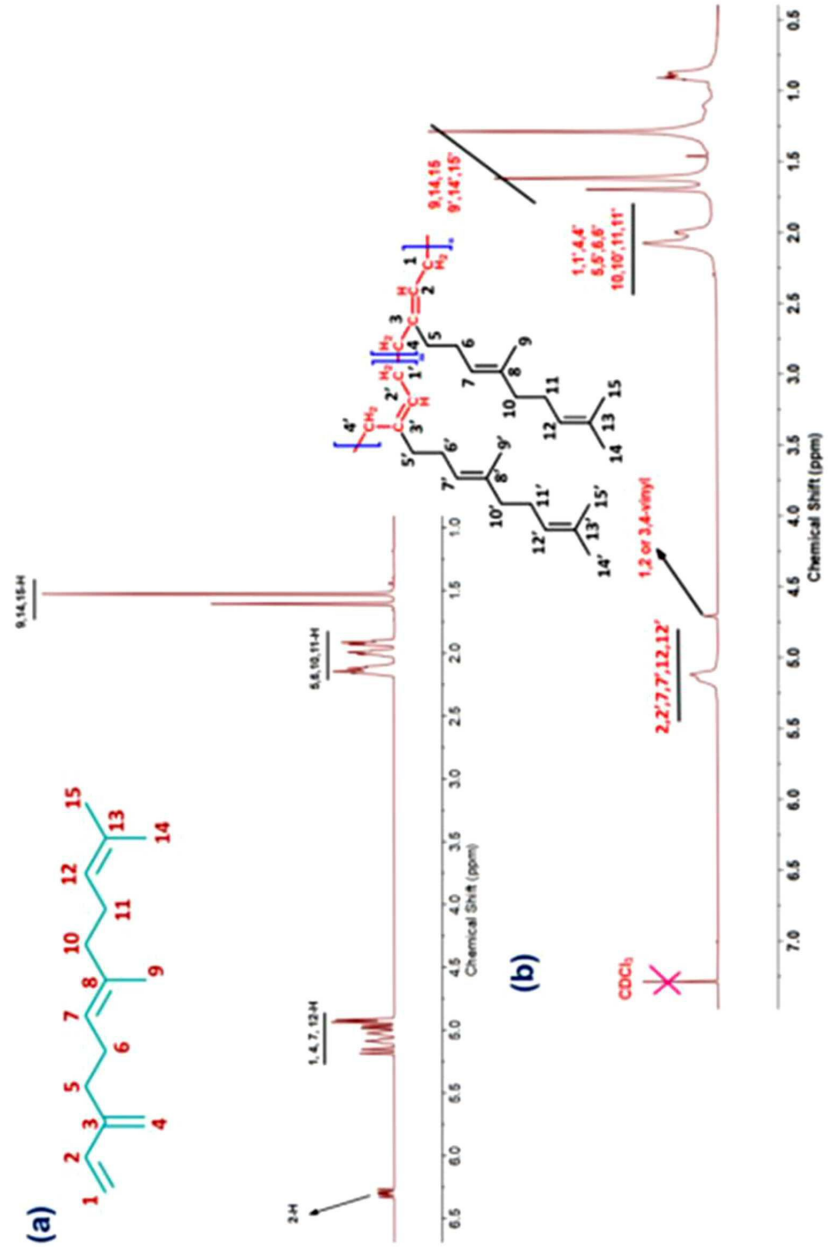
도면5


STY
PSTY
FA
PFA
1630
772
696
3088
1594
1448
1376
Transmittance (a.u.)
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)

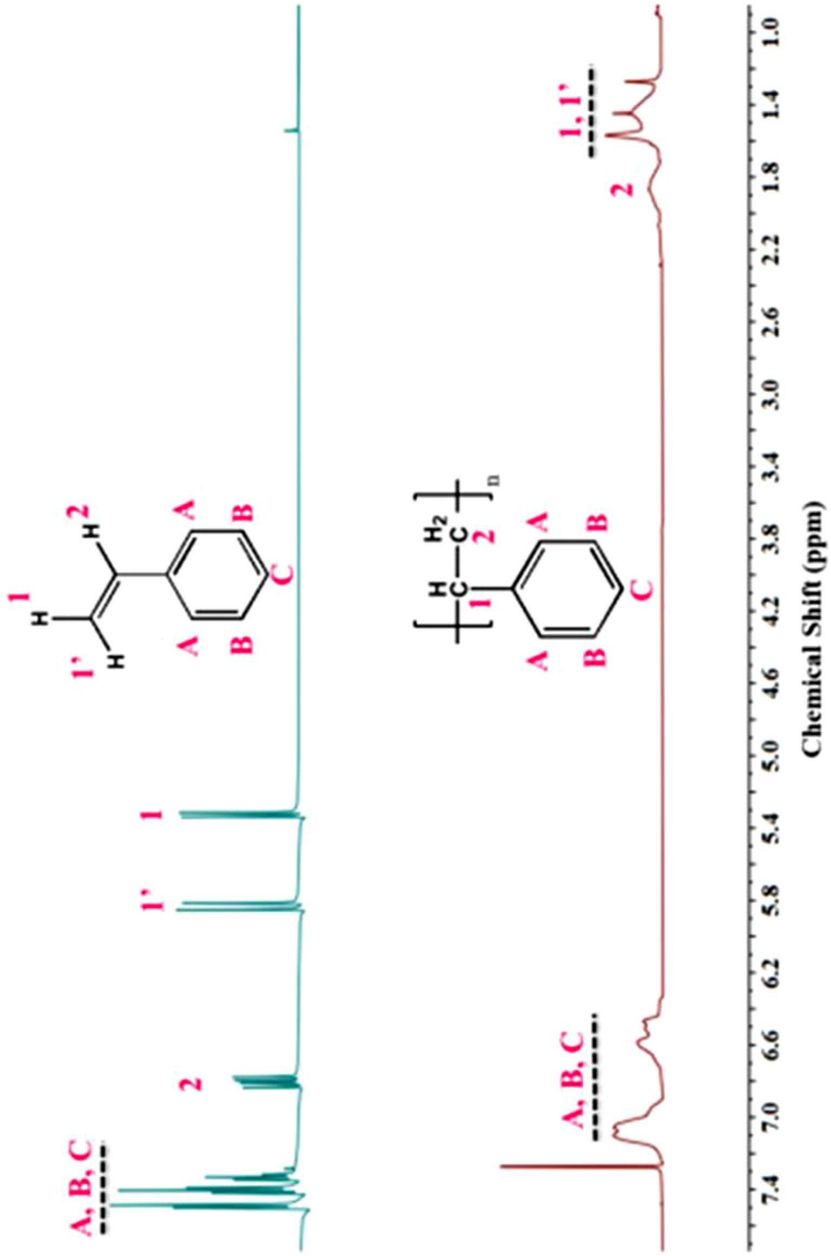
도면6


FA
PFS-30
PFS-20
STY
3088
1594
1376
1448
755
696
1648
1630
772
696
Transmittance (a.u.)
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)

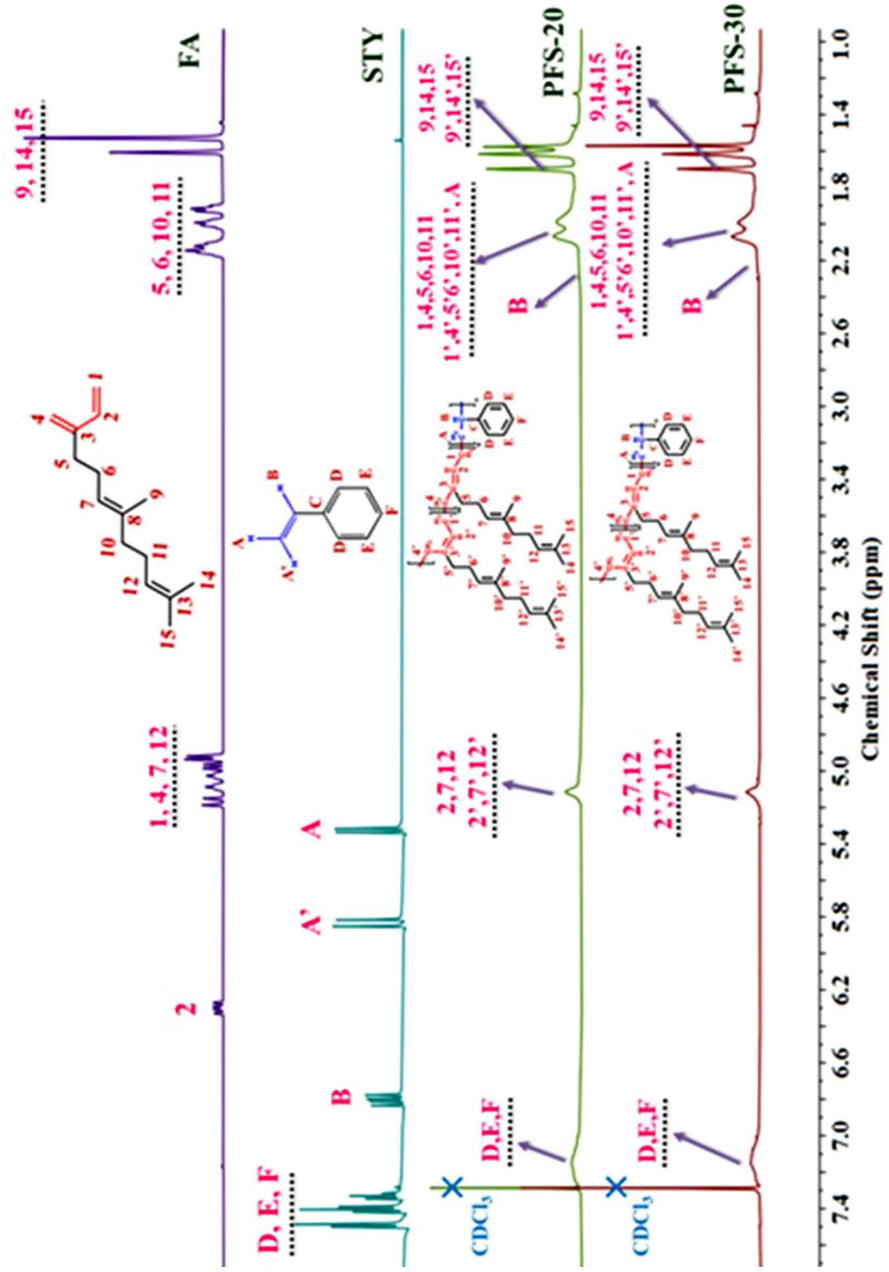
도면7


(a)
(b)
Chemical Shift (ppm)
9,14,15-H
5,6,10,11-H
1,4,7,12-H
2-H
1,2 or 3,4-vinyl
2,2',7,7',12,12'
1,1',4,4'
5,5',6,6'
10,10',11,11'
9,14,15
9',14',15'
CDCl3

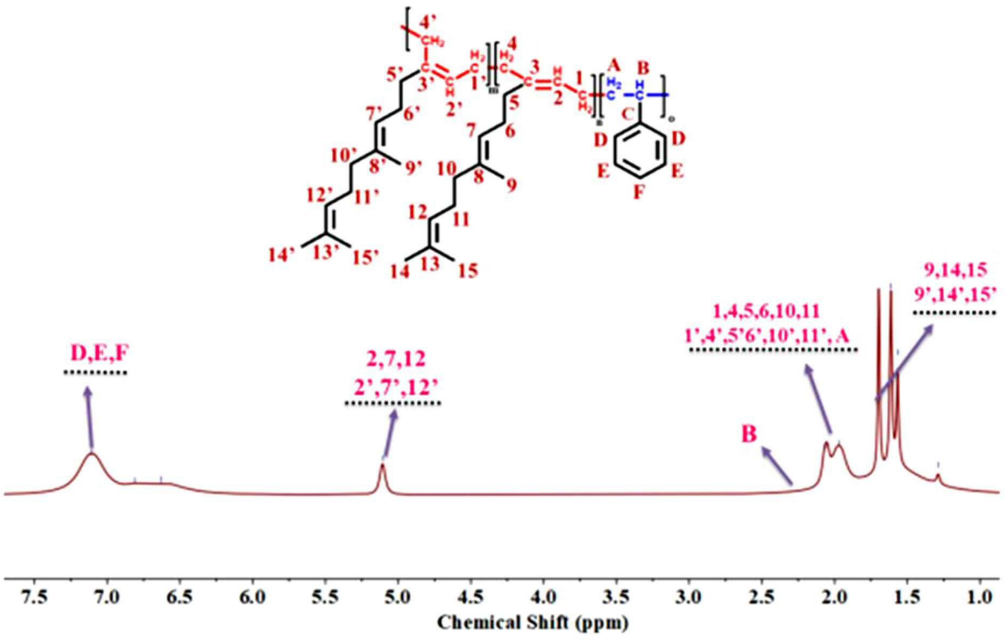
도면8


A, B, C
2
1'
1
1'
2
1
A
B
C
A
B
A, B, C
1, 1'
2
7.4
7.0
6.6
6.2
5.8
5.4
5.0
4.6
4.2
3.8
3.4
3.0
2.6
2.2
1.8
1.4
1.0
Chemical Shift (ppm)

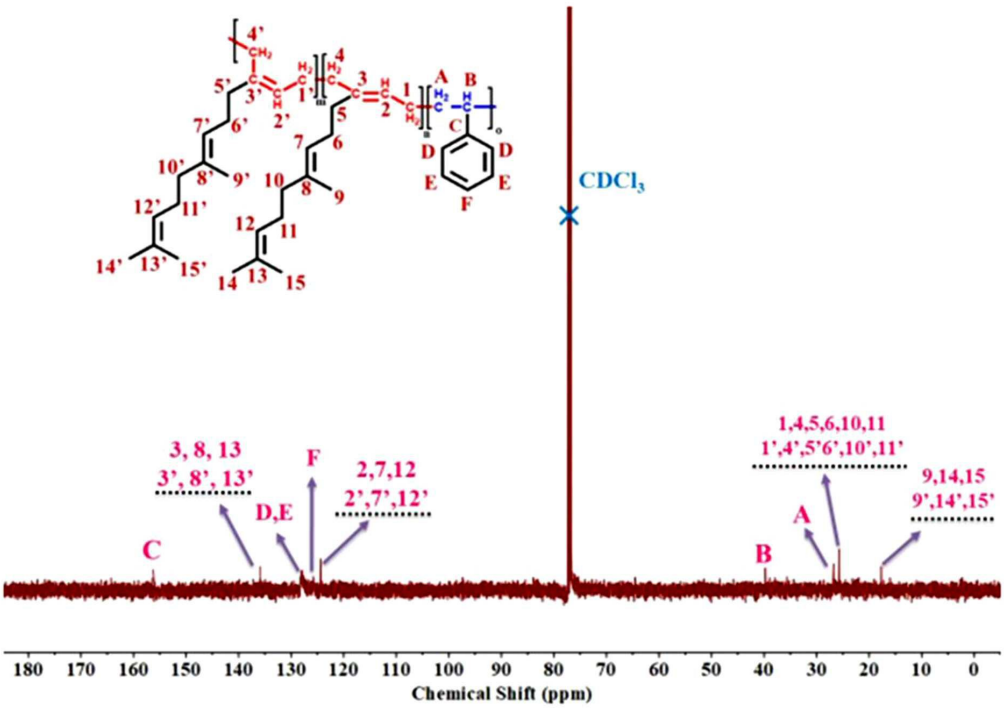
도면9


FA
STY
PFS-20
PFS-30
9, 14, 15
5, 6, 10, 11
1, 4, 7, 12
2
D, E, F
B
A'
A
2,7,12
2',7',12'
D,E,F
CDCl3
1,4,5,6,10,11
1',4',5'6',10',11',A
9,14,15
9',14',15'
Chemical Shift (ppm)

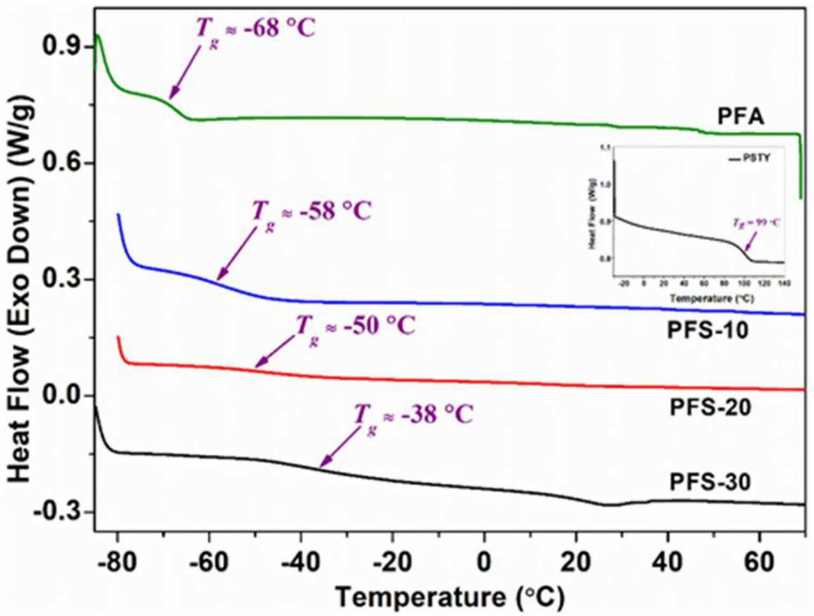
도면10


D,E,F
2,7,12
2',7',12'
B
1,4,5,6,10,11
1',4',5'6',10',11',A
9,14,15
9',14',15'
7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0
Chemical Shift (ppm)

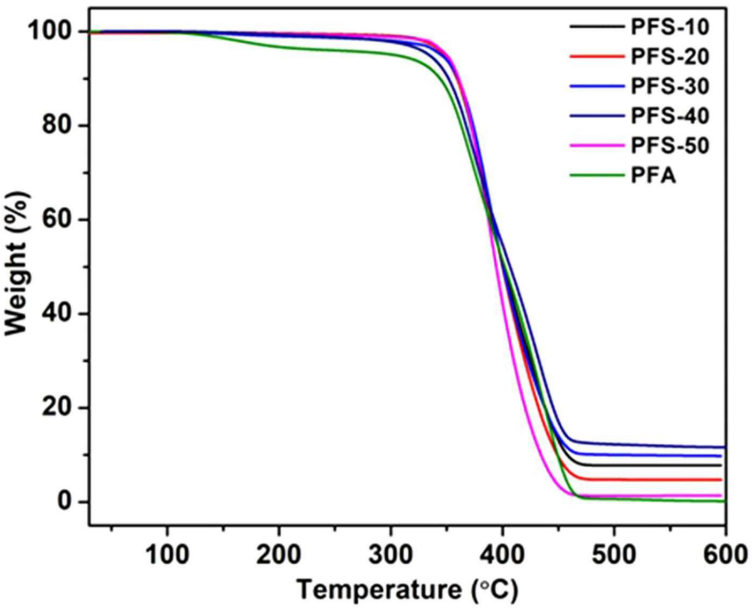
도면11


CDCl3
3, 8, 13
3', 8', 13'
C
D,E
F
2,7,12
2',7',12'
B
A
1,4,5,6,10,11
1',4',5'6',10',11'
9,14,15
9',14',15'
180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
Chemical Shift (ppm)

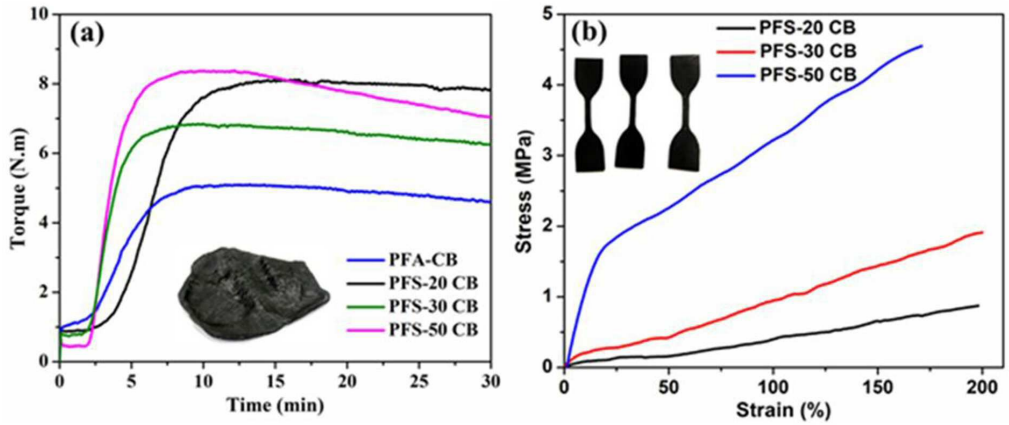
도면12


$T_g \approx -68$ °C
$T_g \approx -58$ °C
$T_g \approx -50$ °C
$T_g \approx -38$ °C
PFA
PFS-10
PFS-20
PFS-30
PSTY
Heat Flow (Exo Down) (W/g)
Temperature (°C)
0.9
0.6
0.3
0.0
-0.3
-80
-60
-40
-20
0
20
40
60

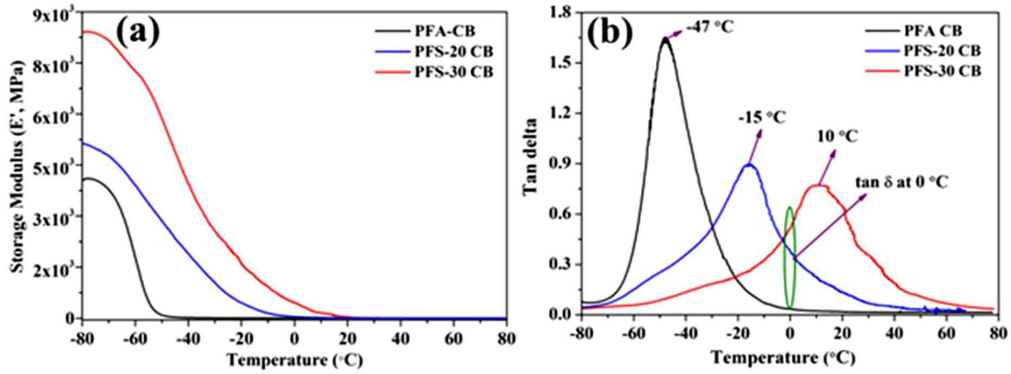
도면13


PFS-10
PFS-20
PFS-30
PFS-40
PFS-50
PFA
Weight (%)
Temperature (°C)
100
80
60
40
20
0
100
200
300
400
500
600

도면14


(a)
Torque (N.m)
Time (min)
PFA-CB
PFS-20 CB
PFS-30 CB
PFS-50 CB
(b)
Stress (MPa)
Strain (%)
PFS-20 CB
PFS-30 CB
PFS-50 CB

도면15


(a)
Storage Modulus (E', MPa)
Temperature (°C)
PFA-CB
PFS-20 CB
PFS-30 CB
(b)
Tan delta
-47 °C
-15 °C
10 °C
tan δ at 0 °C
Temperature (°C)
PFA CB
PFS-20 CB
PFS-30 CB