



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0108693
(43) 공개일자 2011년10월06일

(51) Int. Cl.

C08L 9/00 (2006.01) C08L 91/00 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0028045

(22) 출원일자 2010년03월29일

심사청구일자 2010년03월29일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 가좌동 900

(72) 발명자

김진국

경상남도 진주시 신안동454-2 평거2차 현대아파트 201동 1504호

(74) 대리인

황주명, 위병갑, 성정현

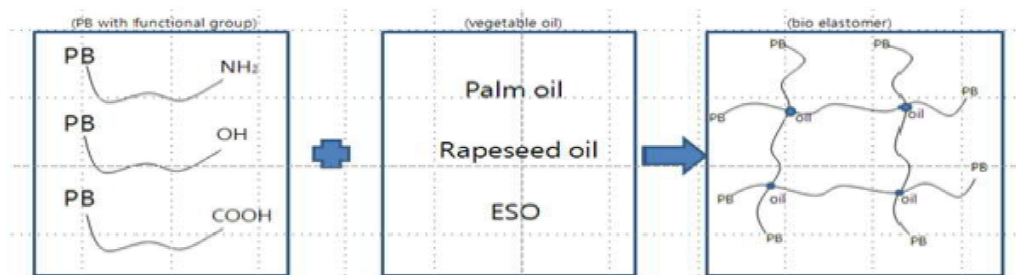
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 바이오 탄성체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 부타디엔 모노머에 개시제로 n-부틸리튬을 첨가하고 중합시켜 폴리부타디엔을 형성하는 단계; 및 상기 폴리부타디엔에 식물성 오일을 첨가하고 합성하는 단계를 포함하는 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 제조방법은 고분자의 말단을 화학적으로 개질시켜 식물성 오일과의 합성을 용이하게 할 수 있으며, 분자량을 쉽게 조절할 수 있고 고분자의 미세 구조까지 제어할 수 있는 리빙(living) 음이온 중합을 이용하여 고분자와 식물성 오일을 효율적으로 합성시킬 수 있어 기존의 석유 유래 고분자 재료를 대체할 수 있어 미래 산업에 적합한 환경 친화적인 고분자 소재를 제공할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

부타디엔 모노머에 개시제로 n-부틸리튬을 첨가하고 중합시켜 폴리부타디엔을 형성하는 단계; 및
상기 폴리부타디엔에 식물성 오일을 첨가하고 합성하는 단계를 포함하는 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 폴리부타디엔을 형성하는 단계 이후에, 폴리부타디엔의 말단을 카르복실기 또는 아미노기로 개질하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 개질은 30 ~ 40℃의 온도에서 1 ~ 2 시간동안 수행되는 것을 특징으로 하는 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,
상기 카르복실기로 개질하는 경우, 상기 폴리부타디엔에 이산화탄소를 첨가하여 리빙 음이온 중합법으로 개질하는 것을 특징으로 하는 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,
상기 아미노기로 개질하는 경우, 디비닐벤젠(divinylbenzene)과 리튬-비스(트리메틸실일아미드)[Lithium-bis(trimethylsilylamide)]를 합성한 후 첨가하여 리빙 음이온 중합법으로 개질하는 것을 특징으로 하는 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 식물성 오일은 에폭시화 대두유(ESO), 에폭시화 야자유, 에폭시화 유채유(rapeseed oil) 및 에폭시화 해바라기씨유 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 부타디엔 모노머는 1,2-부타디엔, 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔 및 2,3-디메틸-1,3-부타디엔으로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 폴리부타디엔과 식물성 오일은 1 : 0.2 ~ 1 중량비의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 합성하는 단계는 30 ~ 40℃의 온도에서 1 ~ 2 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 폐식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고분자의 말단기를 화학적으로 개질하여 유기자원인 식물성 오일과 결합시켜 자원 순환형 천연물 기반 탄성체를 제조하고, 물성을 향상시킬 수 있는 바이오 탄성체의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 21세기의 세계적인 동향은 글로벌화의 가속화와 함께 국제적인 공동 환경규제, 석유자원 고갈 및 수요의 증가에 따른 원유가 급등, 기후변화 협약 등은 기존 에너지 및 화학 산업의 경쟁력을 점차 약화시키고 있다. 특히, 이산화탄소 같은 온실 가스의 발생을 억제함으로써 지구환경을 보전하고자 하는 범세계적인 노력의 일환인 교토의정서(Kyoto Protocol), 유럽의 리치(REACH), 최근의 발리 로드맵(Balley Roadmap) 등은 석유자원을 중심으로 하는 기존의 에너지/화학산업에 대한 근본적인 해결책을 요구하고 있다. 천연가스나 석탄은 가격 측면에서는 석유 대체자원으로 생각할 수 있으나 석유와 마찬가지로 유한 자원이며 온실가스와 같은 환경 문제 논란에서 벗어나기 어렵다.

[0003] 이에 반해 옥수수, 사탕수수, 목질계 식물자원, 팜, 해조류 등과 같이 자연계에서 지속적으로 생산되는 식물자원으로 바이오매스(자연계에 존재하는 생물이 가진 유기 물질을 총칭)는 재생 가능할 뿐만 아니라 환경 친화적이기 때문에 석유자원을 대체할 수 있는 중요한 자원으로 부각되고 있다. 이와 같은 바이오매스를 원료로 생물공학 기술(효소, 효모 등 생촉매 이용)과 화학기술을 접목하여 ‘바이오 기반 화학제품’ 또는 ‘바이오 연료’ 등의 물질을 생산하는 기술을 산업 바이오 화학기술(Industrial Biotechnology)이라는 새로운 산업의 영역으로 미국 및 유럽을 중심으로 활발하게 연구를 진행하고 있다.

[0004] 산업바이오 화학기술은 기존의 화학산업이 화석원료인 석유자원에 의존하던 것과는 달리, 자연계에서 빛에너지가 식물의 광합성을 통해 반복적으로 생산되는 생물자원(Biomass)을 원료로 하는 새로운 형태의 바이오-화학 융합형 기술이라 할 수 있다.

[0005] 현재 고분자를 비롯한 화학소재 산업은 가격과 환경보호라는 두 가지 점에서 바이오매스를 원료로 사용하여 제조되는 바이오-기반 플라스틱(바이오 플라스틱)의 개발 및 생산으로 흘러가고 있다. 개발초기에는 바이오플라스틱이 제조 기술의 미흡함 때문에 가격이 높고 물성이 좋지 않아 외면되어 왔으나, 최근에는 기술의 발달과 함께 제조가가 감소하고 품질 개선이 진척되어 시장에서의 요구가 급증하고 있다.

[0006] 식물성 오일, 목질계 식물자원, 전분 등의 바이오매스와 같은 식물자원(재생가능 자원)을 이용하여 제조된 바이오 기반 고분자가 전형적인 바이오 플라스틱이라 할 수 있으며, 이러한 소재를 바이오 플라스틱(그린플라스틱)이라고 부르기도 한다.

[0007] 기존의 석유기반 화학소재는 사용 후 폐기 시 다량의 CO₂를 발생시켜 인체와 환경에 악영향을 미치는 문제점이 있었으며, 이러한 문제점을 지닌 석유기반 화학소재를 바이오 기반 화학소재로 전환하려는 움직임이 진행되고 있다. 이러한 상황 속에서 바이오 플라스틱은 산업적으로 매우 중요한 소재가 되어가고 있다.

[0008] 바이오기반 고분자는 원재료로 대표적 바이오매스인 식물자원을 사용함으로써, 지구온난화의 주범인 이산화탄소의 발생량을 최소화할 수 있는 화학소재이다. 따라서 바이오기반 고분자는 2013년부터 발효되는 교토 의정서에 의한 탄소세 제도를 효과적으로 대응할 수 있어, 제품의 경쟁력을 가지게 되어 산업적으로 중요한 화학 소재가 될 수 있다. 바이오매스를 활용한 바이오기반 고분자들 중 대표적인 것으로, 천연고분자인 셀룰로오스와 전분은 이미 기술이 성숙된 단계에 도달하였으며, 현재 많은 양이 사용되고 있다.

[0009] 한편, 식물자원 기반 합성 고분자의 경우는 기술이 성숙단계에 미치지 못했으며, 최근 대표적 생분해성 고분자로 평가되는 폴리락티드(PLA)만이 현재 상업화되어 대량 생산의 단계에 진입한 상태이다. 따라서 현재 PLA를 이용하여 부품소재산업에 필요한 여러 가지의 제품들을 생산하기 위한 연구개발이 전 세계적으로 활발히 진행되고

있는 실정이다. PLA 외에 현재 상업화 단계에 진입 중에 있는 고분자로 여러 가지를 들 수 있으며 대부분의 생분해성 폴리에스터들이 여기에 속하며, 대표적인 것에는 PHB와 PHA, PTT 등을 들 수 있다. 식물자원 유래 단량체를 이용한 폴리우레탄의 생산도 매우 많은 연구를 거쳐 상용화 단계에 있다. 이외에도 나일론과 PBS, PBT 등에 대해 많은 연구가 진행되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 이에 본 발명자들은 상기와 같은 종래의 문제점들을 해결하기 위하여, 고분자의 말단기를 관능기로 개질시킨 후, 식물성 오일과 결합시킴으로써 자원 순환형 천연물 기반 탄성체를 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.
- [0011] 따라서, 본 발명의 목적은 고분자의 말단을 관능기로 개질시켜 식물성 오일과의 합성이 용이하게 하여 자원 순환형의 바이오 탄성체를 제조함으로써 물성 향상을 구현하고, 임계성능을 극복할 수 있으며 환경 친화적인 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 부타디엔 모노머에 개시제로 n-부틸리튬을 첨가하고 중합시켜 폴리부타디엔을 형성하는 단계; 및 상기 폴리부타디엔에 식물성 오일을 첨가하고 합성하는 단계를 포함하는 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 폴리부타디엔을 형성하는 단계 이후에, 폴리부타디엔의 말단을 카르복실기 또는 아미노기로 개질하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 개질은 30 ~ 40℃의 온도에서 1 ~ 2 시간동안 수행될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 카르복실기로 개질하는 경우, 상기 폴리부타디엔에 이산화탄소를 첨가하여 리빙 음이온 중합법으로 개질시킬 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 아미노기로 개질하는 경우, 디비닐벤젠(divinylbenzene)과 리튬-비스(트리메틸실일아미드)를 합성한 후 첨가하여 리빙 음이온 중합법으로 개질시킬 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 식물성 오일은 에폭시화 대두유(ESO), 에폭시화 야자유, 에폭시화 유채유(rapeseed oil) 및 에폭시화 해바라기씨유 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 부타디엔 모노머는 1,2-부타디엔, 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔 및 2,3-디메틸-1,3-부타디엔으로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 폴리부타디엔과 식물성 오일은 1 : 0.2 ~ 1 중량비의 비율로 혼합될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 합성하는 단계는 30 ~ 40℃의 온도에서 1 ~ 2 시간 동안 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따른 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법은 고분자의 말단을 화학적으로 개질시켜 식물성 오일과의 합성을 용이하게 할 수 있으며, 분자량을 쉽게 조절할 수 있고 고분자의 미세 구조까지 제어할 수 있는 리빙(living) 음이온 중합을 이용하여 고분자와 식물성 오일을 효율적으로 합성시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0022] 또한, 본 발명에 따른 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법은 고분자와 식물성 오일을 결합시켜 자원 순환형의 바이오 탄성체를 제조함으로써 물성 향상을 구현하고, 임계성능을 극복할 수 있으며, 식물성 오일을 사용하여 이산화탄소 배출을 저감시킬 수 있고, 이를 통해 기존의 석유 유래 고분자 재료를 대체할 수 있어 미래 산업에 적합한 환경 친화적인 고분자 소재를 제공할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명에 따른 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명에서 사용한 에폭시화 대두유(ESO)의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다($C=O$: $1820 \sim 1660\text{cm}^{-1}$, 에폭사이드($-COC-$) : 832.78 cm^{-1}).
- 도 3은 본 발명에서 사용한 에폭시화 대두유의 GPC 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4(a) 내지 도 4(c)는 본 발명에 따른 카르복실기로 개질된 폴리부타디엔의 GPC 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 4(a)에서 면적비는 (a)알콜 15%, 케톤 14%, 카르복실기 71%, 도 4(b)에서 면적비는 (a)알콜 8.7%, 케톤 9.3%, 카르복실기 82%, 도 4(c)에서 면적비는 (a)알콜 4%, 케톤 6%, 카르복실기 90%로 나타났다.
- 도 5 및 도 6은 본 발명에 따른 바이오 탄성체의 GPC 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 7은 순수한 폴리부타디엔과 본 발명에 따른 바이오 탄성체의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기서, 파란색 피크는 순수한 폴리부타디엔을, 빨간색 피크는 바이오 탄성체를 나타낸다.
- 도 8은 본 발명에 따른 바이오 탄성체의 NMR 분석 결과를 나타낸 것이고, 도 9는 ESO의 NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명은 향후 자원 탄성소재의 합성 시스템 재활용을 통한 CO_2 배출 저감을 위한 것으로, 기존 석유 유래의 고분자 재료를 대체하기 위한 식물성오일 기반 개발에 관한 것이다.
- [0025] 이에 따라, 본 발명자들은 재생 가능한 유기자원인 바이오매스 중 폐식물성 오일을 원료로 자원 순환형 바이오 탄성체 제조 기술을 확보하고 임계성능 극복기술을 통해 미래산업에 적합한 환경 저부하 고분자 소재 제조기술을 개발하였다.
- [0026] 따라서, 본 발명은 식물성 오일을 원료로 하여 자원 순환형의 바이오 탄성체를 제조하는 것을 특징으로 하는 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법을 제공한다.
- [0027] 본 발명에서 ‘바이오 탄성체’란 재생 가능한 유기자원인 바이오매스 즉, 식물성 오일을 이용하여 제조한 고분자를 의미하는 것으로, ‘식물성 오일을 이용하여 제조한 고분자’란 카놀라(canola), 옥수수, 목화씨, 아마씨(linseed), 올리브, 평지씨(rapeseed), 대두(soybean) 등과 같은 식물로부터 얻어지는 트리글리세리드(triglyceride)와 같은 식물성 오일을 원재료로 이용하고, 이들이 포함하고 있는 이중결합이나 기타 기능성기를 효소반응 및 화학적 반응 등을 통하여 고분자화 하는데 적합한 상태로 전환하고, 다시 이들을 개환중합반응, 축합중합반응, 라디칼중합 반응 등을 이용하여 고분자화하여 제조한 고분자를 의미한다.
- [0028] 이하, 본 발명에 따른 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법에 대해 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0029] 본 발명은 고분자의 말단에 관능기를 도입하여 개질함으로써 식물성 오일과 효율적으로 접목시킬 수 있는 방법을 제공하며, 또한, 분자량을 쉽게 조절할 수 있고 고분자의 미세 구조까지 제어할 수 있는 리빙(living) 음이온 중합을 이용하여 폴리부타디엔(polybutadiene)과 식물성 오일을 합성하는 방법을 제공한다.
- [0030] 보다 구체적으로 본 발명의 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체의 제조방법은 부타디엔 모노머에 개시제로 n -부틸리튬을 첨가하고 중합시켜 폴리부타디엔을 형성하는 단계; 및 상기 폴리부타디엔에 식물성 오일을 첨가하고 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 또한, 상기 폴리부타디엔을 형성하는 단계 이후에, 폴리부타디엔의 말단을 카르복실기 또는 아미노기로 개질하는 단계를 더 포함한다.
- [0032] 본 발명에서 ‘부타디엔(butadiene)’은 탄소 원자 4개와 수소 원자 6개로 이루어진 불포화탄화수소(화학식 C_4H_6)로 탄소 원자 4개로 이루어지는 곧은 사슬 모양의 구조에 이중결합을 2개 가지고 있으며, 1,2-부타디엔과 1,3-부타디엔의 두 가지 이성질체가 있다. 1,2-부타디엔은 메틸알렌이라고도 하며, 일반적으로 부타디엔이라고

할 때는 1,3-부타디엔을 가리킨다. 천연으로는 존재하지 않고, 1863년에 처음으로 퓨젤유의 열분해에 의하여 생기는 기체 속에서 확인되었다. 무색 무취의 가연성 기체로서 압력을 가하면 쉽게 액화하고, 또 인화하기 쉽다.

[0033] 공업적으로는 노말부테인을 탈수소하는 방법이 이용되는데, 노말부테인을 1단계로 탈수소하는 방법, 2단계로 탈수소하는 방법(필립스법) 등이 있다. 이 밖에 석유 유분(溜分)을 열분해하여 에틸렌을 제조할 때 생기는 가스에서 분리시키는 방법, 부틸렌을 탈수소하는 방법(셀법, 다우법), 알데하이드와 에탄올에서 얻는 방법 등도 공업화되었다. 구조적으로 보면 가장 간단한 짝이중결합을 가지고 있으므로, 두 이중결합의 π 전자가 단일결합을 통하여 서로 작용한다. 따라서 단일결합은 이중결합을, 이중결합은 단일결합을 약간 가진 것으로 되어, 공명이론으로부터 유도되는 구조와 일치한다. 말레산무수물과 다이엔합성을 하며, 열중합에 의하여 벤젠유도체가 생긴다. 합성고무의 원료로서 중요한 물질이며, 스티렌-부타디엔고무(SBR), 부타디엔아크릴로니트릴고무(NBR), 폴리부타디엔 등의 원료가 되며, 또 클로로프렌, 아디포나이트릴, 말레산무수물 등의 원료로도 사용된다.

[0034] 부타디엔 고분자는 고분자 사슬의 반복단위에 있는 $-C=C-$ 이중 결합의 위치 및 입체화학적 성질을 나타내는 미세구조와 가지화, 분자량 및 분자량 분포 등을 지시하는 거대구조에 따라 크게 달라진다. 입체규칙적 구조에 따라 부타디엔 고분자의 Tg는 시스, 트랜스 함량보다 주로 1,2(vinyl) 함량에 크게 의존한다. 고무 물질로 사용하기 위해서는 낮은 Tg 값을 갖는 것이 좋은데 높은 cis-1,4- 함량을 가지는 것이나 결정성이 없도록 cis/trans가 혼합된 폴리부타디엔이 적당하다. 부타디엔 고분자는 분자구조 면에서 여러 가지 미세구조와 공중합체형이 존재하므로 다양한 물성을 가지는 탄성체를 만들 수 있으며 이에 따른 사용용도의 범위도 넓다.

[0035] 예를 들어, 현재 많이 사용되고 있는 카르복실 말단 폴리부타디엔(Carboxyl Terminated Poly Butadiene; CTPB)은 로켓 추진체 바인더, 코팅산업 등에 많이 이용되며, 하이드록실 말단 폴리부타디엔(Hydroxyl Terminated Poly Butadiene; HTPB)은 고체추진체의 바인더를 비롯하여 접착제, 전선피복 등에 사용된다. 그러나 현재까지 카르복시기(CTPB), 하이드록시기(HTPB), 아미노기(NTPB) 말단을 갖는 폴리부타디엔을 기반으로 한 폐식물성 오일을 이용하여 탄성체(elastomer)를 제조한 기술이 상용화 되어 있는 것은 없다.

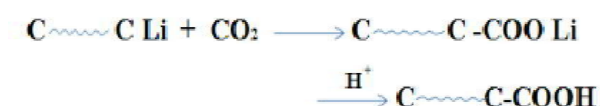
[0036] 본 발명에 따른 식물성 오일을 이용한 바이오 탄성체를 제조하기 위하여, 우선, 고압반응기에서 부타디엔 모노머에 개시제를 첨가하고 중합시켜 폴리부타디엔을 형성한다. 이때, 본 발명에서 사용하는 부타디엔 모노머로는 1,2-부타디엔, 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 중에서 어느 하나를 선택하여 사용할 수 있으며, 스티렌, 아크릴로니트릴 또는 다른 단량체 등과의 공중합체를 사용할 수도 있다.

[0037] 또한, 중합반응의 개시제로는 2 관능성 개시제인 n-부틸리튬을 사용할 수 있으며, 폴리부타디엔의 분자량을 조절할 수 있다.

[0038] 다음으로, 본 발명에서는 폴리부타디엔의 말단을 화학적으로 개질시키는 것을 특징으로 하는데, 이를 통해 추후 폴리부타디엔과 에폭시화 식물성 오일을 합성시킬 때 폴리부타디엔 말단에 식물성 오일이 잘 결합되도록 할 수 있다. 구체적으로 폴리부타디엔의 말단은 카르복실기($-COOH$), 아미노기($-NH_2$, $-NR_2$), 하이드록시기($-OH$) 중 어느 하나로 개질시킬 수 있으며, 자유 라디칼, 리빙 음이온 중합법 등에 의하여 제조할 수 있다. 본 발명에서 폴리부타디엔의 말단을 개질할 때는 30 ~ 40℃의 온도로 1 ~ 2 시간동안 반응시켜 개질하는 것이 바람직하다.

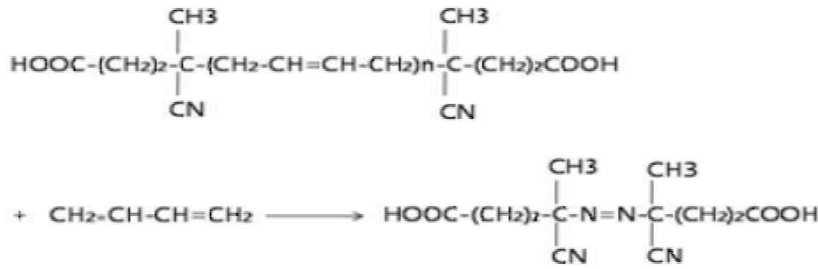
[0039] 예를 들어, 폴리부타디엔의 말단을 카르복실기로 개질하는 경우, 중합된 폴리부타디엔에 이산화탄소를 첨가하여 음이온 중합법(하기 반응식 1 참조)을 이용하거나, 기능성 개시제를 이용한 자유 라디칼 중합법(하기 반응식 2 참조)을 이용하여 개질할 수 있다.

[0040] <반응식 1>



[0041]

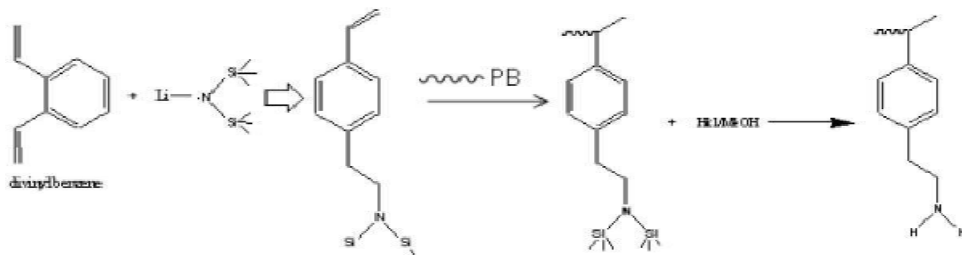
[0042] <반응식 2>



[0043]

[0044] 또한, 폴리부타디엔의 말단을 아미노기로 개질하는 경우, 디비닐벤젠(divinylbenzene)과 리튬-비스(트리메틸실아미드)를 합성한 후 첨가하여 리빙 음이온 중합법으로 개질할 수 있다(하기 반응식 3 참조).

[0045] <반응식 3>



[0046]

[0047] 다음으로, 말단이 개질된 폴리부타디엔에 식물성 오일을 첨가하고 리빙 음이온 중합법을 이용하여 합성한다. 이때, 30 ~ 40℃의 온도에서 1 ~ 2시간동안 반응시킨다.

[0048] 본 발명에서 폴리부타디엔과 식물성 오일은 1 : 0.2 ~ 1의 비율로 혼합될 수 있는데, 상기 범위를 벗어나서 혼합되는 경우 원하는 물성의 바이오 탄성체를 얻을 수 없다.

[0049] 본 발명에서 식물성 오일은 카놀라(canola), 옥수수, 목화씨, 아마씨(linseed), 올리브, 평지씨(rapeseed), 대두(soybean) 등과 같은 식물에서 추출한 천연 오일을 사용할 수 있으며, 사용되고 폐기되는 폐식물성 오일을 사용할 수도 있다. 본 발명에서는 환경친화적 효과 및 폐기물 처리비용의 절감효과를 위해 폐식물성 오일을 사용하였으나, 통상의 식물성 오일을 사용하여도 동일한 효과를 볼 수 있음은 자명할 것이므로, 본 발명에서는 용어 '식물성 오일' 과 '폐식물성 오일' 을 혼용하여 사용한다.

[0050] 식물성 오일은 에폭시화 식물성 오일을 사용하는 것이 바람직하며, 보다 구체적으로 에폭시화 대두유(epoxy soybean oil, ESO), 에폭시화 야자유(palm oil), 에폭시화 유채유(rapeseed oil), 에폭시화 해바라기유 중에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0051] 상기와 같은 일련의 반응들은 모두 고압반응기에서 진행되는 것이 바람직하다. 상기와 같은 방법을 통하여 폴리부타디엔의 말단과 에폭시화 식물성 오일의 에폭시 그룹이 반응하여 높은 분자량의 바이오 탄성체를 얻을 수 있다.

[0052] 한편, 상기와 같은 본 발명에 따른 제조방법은 고분자의 말단을 화학적으로 개질시켜 식물성 오일과의 합성을 용이하게 할 수 있으며, 분자량을 쉽게 조절할 수 있고 고분자의 미세 구조까지 제어할 수 있는 리빙(living) 음이온 중합을 이용하여 고분자와 식물성 오일을 효율적으로 합성시킬 수 있다. 이에 따라, 고분자와 식물성 오일을 결합시켜 자원 순환형의 바이오 탄성체를 제조함으로써 물성 향상을 구현하고, 임계성능을 극복할 수 있으며, 식물성 오일을 사용하여 이산화탄소 배출을 저감시킬 수 있고, 이를 통해 기존의 석유 유래 고분자 재료를 대체할 수 있어 미래 산업에 적합한 환경 친화적인 고분자 소재를 제공할 수 있도록 한다.

[0053] 따라서, 본 발명에 따른 바이오 탄성체는 고분자 소재산업의 메가트렌드가 녹색 성장형 환경 친화적 소재로 이동하고 있는 추세에 따라 시장경쟁력이 우수하며, 이에 따라 의료, 신발소재산업, 자동차 부품, 전기, 전자 부품산업 등 다양한 분야에 적용 및 응용될 수 있다.

[0054] 이하, 본 발명을 실시예 및 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0055] <실시예 1>

[0056] 본 발명에서 사용된 식물성 오일의 성분 분석

[0057] 본 발명자들은 식물성 오일로 야자유(palm oil), 유채유(rape seed oil), 대두유(soybean oil)를 선택하여 이들의 성분을 분석하였다.

[0058] 그 결과, 하기의 표 1에 나타난 바와 같이, 식물성 오일에서 팔미트산, 스테아린산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 등의 지방산이 주요 성분으로 검출되었다.

표 1

[0059] 식물성 오일의 성분 분석 결과

지방산	야자유(%)	유채유(%)	대두유(%)
팔미트산(palmitic acid)	39	4	12
스테아린산(stearic acid)	5	2	4
올레산(oleic acid)	45	56	24
리놀레산(linoleic acid)	9	26	53
리놀렌산(linolenic acid)	-	10	7

[0060] 이 중에서, 대두유에 대해 IR 스펙트럼을 측정한 결과, 도 2에 나타난 바와 같이, 4개의 에폭시 그룹(epoxy group)과 6개의 카르복실 그룹으로 구성되는 것을 확인할 수 있었으며, 832.78 cm^{-1} 에서 에폭시 그룹을 확인할 수 있었다.

[0061] 이에 따라, 본 발명자들은 에폭시 그룹을 가지고 있는 대두유(epoxide soybean oil, ESO)를 선택하여 사용하였는데, 에폭시 그룹은 아미노기와 카르복실기와 잘 반응하는 특성을 가지고 있기 때문이다.

[0062] 또한, 에폭시화 대두유(ESO)의 GPC 분석 결과, 분자량은 4300이고, NMR 분석 결과, 에폭시그룹과 카르복실그룹의 비율은 4:6으로 나타났다(도 3 참조).

[0063] <실시예 2>

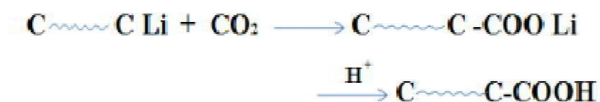
[0064] 폴리부타디엔 말단의 개질

[0065] 기능성 폴리부타디엔의 연쇄 말단 반응기로는 -OH, -COOH, -NH₂, -NR₂ 등 다양한 관능기를 갖도록 개질할 수 있으며, 자유 라디칼, 리빙 음이온 중합에 의하여 제조될 수 있다.

[0066] <2-1> 카르복실 말단으로의 개질

[0067] 본 실시예에서는 리빙 음이온 중합에 의해 폴리부타디엔 말단을 카르복실기(-COOH)로 개질하였으며, 하기 <반응식 4>에 CO₂에 의한 리빙 2 관능성(difunctional) 음이온의 말단 봉쇄 방법을 이용하여 폴리부타디엔의 말단은 카르복실기로 개질하는 과정을 나타내었다. 본 발명에서는 2 관능성 개시제로 n-부틸리튬($2 \times 10^{-3}\text{ mol/ml}$)을 사용하였으며, 용매로는 THF, CHX/HPT를 사용하였다.

[0068] <반응식 4>



[0069]

[0070] 우선, 극성 용매인 THF에서 부타디엔 모노머에 개시제로 n-부틸리튬을 첨가하여 음이온 중합시켰다. 다음으로, 폴리부타디엔에 이산화탄소(CO₂)를 첨가한 후, 고압반응기에서 2.0MPa의 압력 하에 30℃에서 120분간 반응시켜 폴리부타디엔의 말단을 카르복실기로 개질시켰다. 이때, 모든 조건을 동일하게 하고 THF의 양을 하기 표 2에 기재된 바와 같이 25, 50, 100ml로 변화시켜 각각 카르복실 말단 폴리부타디엔을 제조하였다.

표 2

[0071]

실시예	부타디엔(g)	n-부틸리튬(ml)	THF(ml)	BHT(ml)	HCL/MeOH
1	60	6	25	1	1
2	60	6	50	1	1
3	60	6	100	1	1

[0072]

이와 같이 제조된 3가지 물질의 분자량을 측정하였다. 저분자량을 갖는 카르복실 말단 폴리부타디엔의 합성 조건에서 다른 조건은 동일한 상태에서 THF의 양을 변화시킴에 따라 면적비가 실시예 1은 COOH 71%(도 4a), 실시예 2는 COOH 82%(도 4b), 실시예 3은 COOH 90%(도 4c)로 카르복실기의 순도에 변화가 있음을 알 수 있었다.

[0073]

상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에서는 저분자량 고분자의 연쇄 말단에 반응성 관능기가 붙어있는 부타디엔 고분자를 이용하여 탄성체를 제조할 수 있으며, 카르복실기의 순도 변화를 통해 탄성체의 특성을 조절할 수 있는 것으로 사료되었다.

[0074]

[0075] <2-2> 아미노 말단으로의 개질

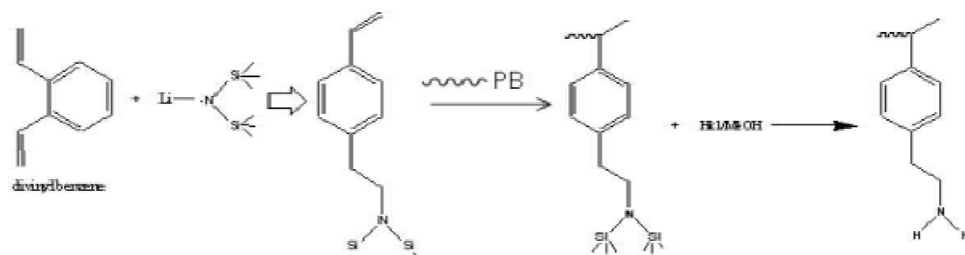
[0076]

본 실시예에서는 폴리부타디엔 말단을 아미노기(-NH₂, -NR₂ 등)로 개질하였으며, 하기 <반응식 5> 및 <반응식 6>에 아미노기로 폴리부타디엔의 말단을 개질하는 과정을 나타내었다.

[0077]

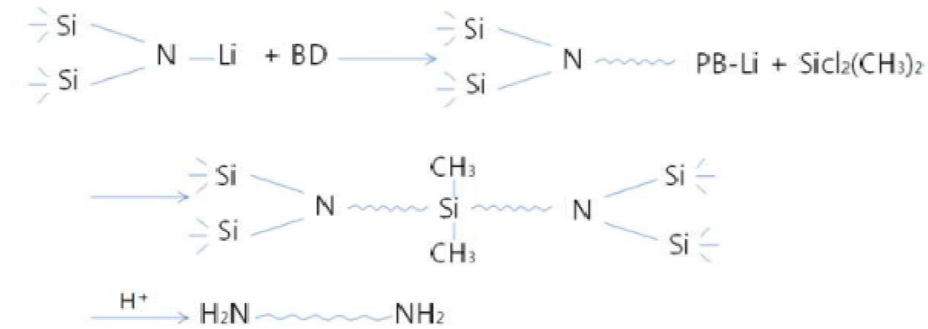
우선, 부타디엔 모노머에 n-부틸리튬을 첨가하고 중합시켜 폴리부타디엔을 제조하였다. 다음으로, DVB(divinylbenzene)과 Lithium-bis(trimethylsilylamide)를 합성하여 첨가한 후, 고압반응기에서 2.0MPa의 압력 하에 35℃에서 60분 간 반응시켜 폴리부타디엔의 말단을 카르복실기로 개질시켰다. 이때, HCl/MeOH를 넣어 반응 종결시키고, NaOH로 세척하였다.

[0078] <반응식 5>



[0079]

<반응식 6>



<실시예 3>

개질된 폴리부타디엔과 ESO의 합성

본 발명자들은 카르복실기로 개질된 폴리부타디엔과 ESO를 합성하여 바이오 탄성체를 제조하기 위하여, 하기 표 3에 기재된 조성과 같이 n-부틸리튬의 함량과 ESO의 함량을 조절하여 합성하였다.

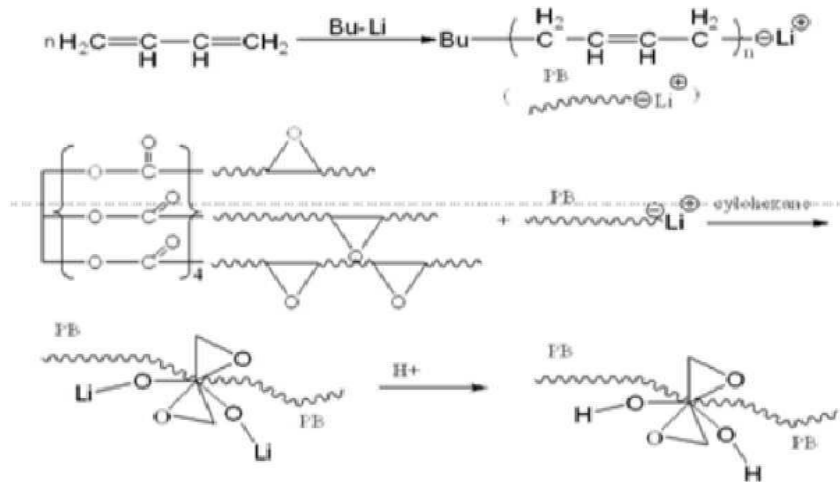
II 3

식물성 오일/부타디엔 조성

실시예	부타디엔(g)	n-부틸리튬(mℓ)	THF(mℓ)	ESO(g)	부타디엔의 분자량
1	60	2	0.6	0	15,000
2	60	2	0.6	3	
3	60	2	0.6	6	
4	60	2	0.6	9	
5	60	3	0.6	0	10,000
6	60	3	0.6	4.5	
7	60	3	0.6	9.0	
8	60	3	0.6	13.5	
9	75	5	0.75	0	7,500
10	75	5	0.75	3.6	
11	75	5	0.75	7.2	
12	75	5	0.75	15	
13	60	6	0.6	0	5,000
14	60	6	0.6	3	
15	60	6	0.6	6	
16	60	6	0.6	12	
17	60	10	0.6	0	3,000
18	60	10	0.6	5	
19	60	10	0.6	10	
20	60	10	0.6	20	
21	60	20	0.6	0	1,500
22	60	20	0.6	10	
23	60	20	0.6	20	
24	60	20	0.6	40	

하기 <반응식 7>은 폴리부타디엔과 ESO의 합성과정을 나타낸 화학반응식이다.

[0087] <반응식 7>



[0088]

[0089] <실시예 4>

[0090] 분자구조 설계

[0091] 본 발명자들은 상기 표 3의 조건으로 실험한 물질의 가지사슬(arms)과 중량평균 분자량을 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 4 내지 표 6에 나타내었다.

표 4

[0092]

실시예	1-arm(%)	2-arms(%)	arms(평균)	분자량(평균)
1	-	-	-	15,000
2	76	10	1.1	18,500
3				
4	-	-	-	10,000
5				
6	62	16	1.2	11,360
7				
8				

표 5

[0093]

실시예	2-arms(%)	3-arms(%)	arms(평균)	분자량(평균)
9	-	-	-	7,500
10	49	13	2.1	9,523.6
11				
12	-	-	-	5,000
13				
14	52	14	2.2	7,000
15				
16				

표 6

[0094]

실시예	3-arm(%)	4-arms(%)	arms(평균)	분자량(평균)
17	-	-	-	3,000

18	52	14	3.2	9,523.6
19				
20				
21	-	-	-	1,500
22	67	13	3.1	7,000
23				
24				

[0095] 그 결과, 폴리부타디엔의 분자량 범위가 10,000 ~ 15,000일 때(표 4), 대부분의 물질은 1-arm을 갖는 바이오 폴리부타디엔으로 ESO의 함량을 5 ~ 20%로 증가시키면서 안정화시켰다. 그러나 분자량의 범위가 5,000 ~ 10,000일 때(표 5), 물질은 1-arm, 2-arms, 3-arms를 모두 포함하는 폴리머로 2-arms star-branch 폴리머는 60%를 나타내고, 분자량의 범위가 1,000 ~ 5,000일 때(표 6), 대부분의 물질은 3-arms star-branch 폴리머이고, 다른 부분은 4-arms로 구성되어 있다.

[0096] star-branch 폴리머에 의존하는데 폴리부타디엔의 분자량이 낮을 때 가지사슬(arms)이 많아지고, 이에 따라 폴리부타디엔의 분자량이 낮을수록 바이오탄성체의 합성이 용이하다.

[0097] <실시예 5>

[0098] 온도와 촉매에 따른 분자량 조절

[0099] 본 발명자들은 바이오 탄성체를 제조함에 있어서 합성온도와 촉매의 영향을 살펴보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

[0100] 합성온도의 영향을 살펴보기 위하여 하기 표 7에서와 같이 같은 조건하에서 온도를 변화시켜 실험을 수행하였으며, 촉매의 영향을 살펴보기 위하여 하기 표 8에서와 같이 온도를 ℃로 고정하여 촉매 양을 변화시켜 실험을 수행하였다.

표 7

[0101] 합성온도의 영향

실시예	ESO(g)	촉매(g)	온도(℃)	Mn	Mw
25	30	0.20	50	2469	2694
26	30	0.20	40	2477	2652
27	30	0.20	30	2498	2565
28	30	0.20	20	2472	2640
29	30	0.20	0	2967	3654

표 8

[0102] 촉매의 영향

실시예	ESO(g)	촉매(g)	온도(℃)	Mn	Mw
30	10	0.30	0	3260	4961
31	10	0.320	0	3964	4328
32	10	0.145	0	2768	3316
33	10	0.090	0	2234	2897

[0103] 그 결과, 합성온도의 영향은 같은 조건하에서 온도가 증가하는 경우 분자량이 감소하였으며(표 7 참조), 촉매의 영향은 온도를 ℃로 고정하여 촉매 양을 변화시켜 실험을 수행한 결과 촉매의 양이 증가할수록 분자량이 증가하는 것을 확인하였다(표 8 참조).

[0104] <실시예 6>

[0105] 본 발명에 따른 바이오 탄성체의 GPC 분석

[0106] 폴리부타디엔의 분자량 10000, ESO의 첨가비율 10%일 때 제조된 바이오 탄성체의 GPC 분석 결과를 도 5에 나타내었고, 폴리부타디엔의 분자량 10000, ESO의 첨가비율 20%일 때 제조된 바이오 탄성체의 GPC 분석 결과를 도 6에 나타내었다.

[0107] 그 결과, 폴리부타디엔과 ESO를 중합시켰을 때 일반 폴리부타디엔(오른쪽 피크)보다 분자량이 증가하였으며, 여러 가지 기가 결합되었음을 확인할 수 있었다.

[0108] <실시예 7>

[0109] 본 발명에 따른 바이오 탄성체의 IR 스펙트럼 분석

[0110] 본 발명에 따라 제조된 폴리부타디엔과 ESO를 합성시켜 제조한 바이오 탄성체와 순수한 폴리부타디엔의 IR 스펙트럼을 분석하여 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0111] 그 결과, 도 7을 참조하면, 순수한 폴리부타디엔의 경우 에폭시 그룹은 볼 수 없고, 1169cm^{-1} 에서 -C-OH 기가 나타났다. 반면, ESO는 832.78cm^{-1} 에서 에폭시 그룹을 볼 수 있는데(도 2 참조), 폴리부타디엔과 ESO를 합성시켜 제조한 바이오 탄성체에서도 비슷한 위치에서 에폭시 그룹이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0112] 상기와 같은 결과를 통해, ESO가 폴리부타디엔에 결합되어 바이오 탄성체가 제조되었음을 확인할 수 있었다.

[0113] <실시예 8>

[0114] 본 발명에 따른 바이오 탄성체의 NMR 스펙트럼 분석

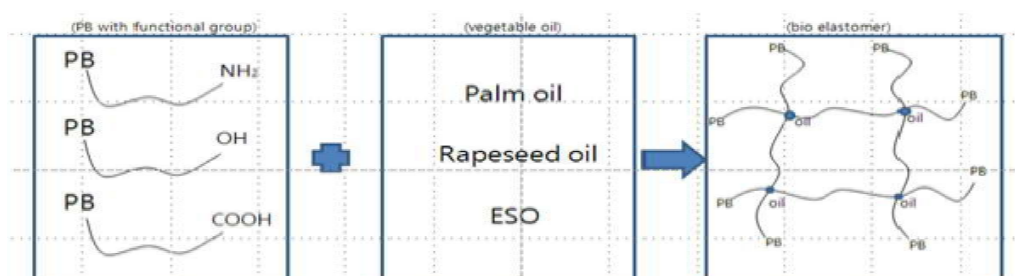
[0115] 본 발명에 따라 제조된 폴리부타디엔과 ESO를 합성시켜 제조한 바이오 탄성체와 ESO의 NMR 스펙트럼을 분석하였으며, 그 결과는 도 8 및 도 9에 나타내었다.

[0116] 그 결과, 도 8에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 바이오 탄성체는 $\delta 2.9 \sim 3.2$ ppm에서 보듯이 에폭시 그룹의 이동이 감소하였고, $\delta 4 \sim 6$ ppm에서 폴리부타디엔의 알켄(alkene)을 확인할 수 있었다. 또한, ring-opening 반응으로 인해 (a)-OH기가 $\delta 0.93$ 에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

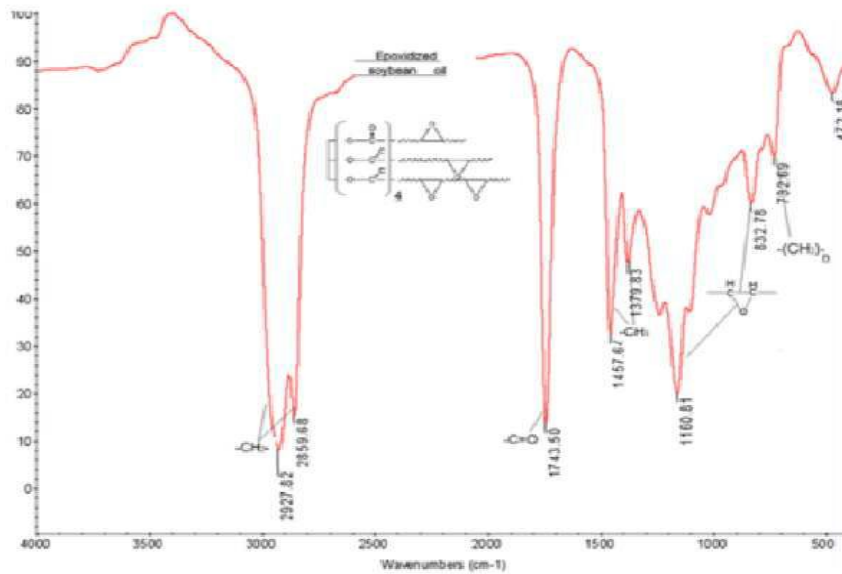
[0117] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

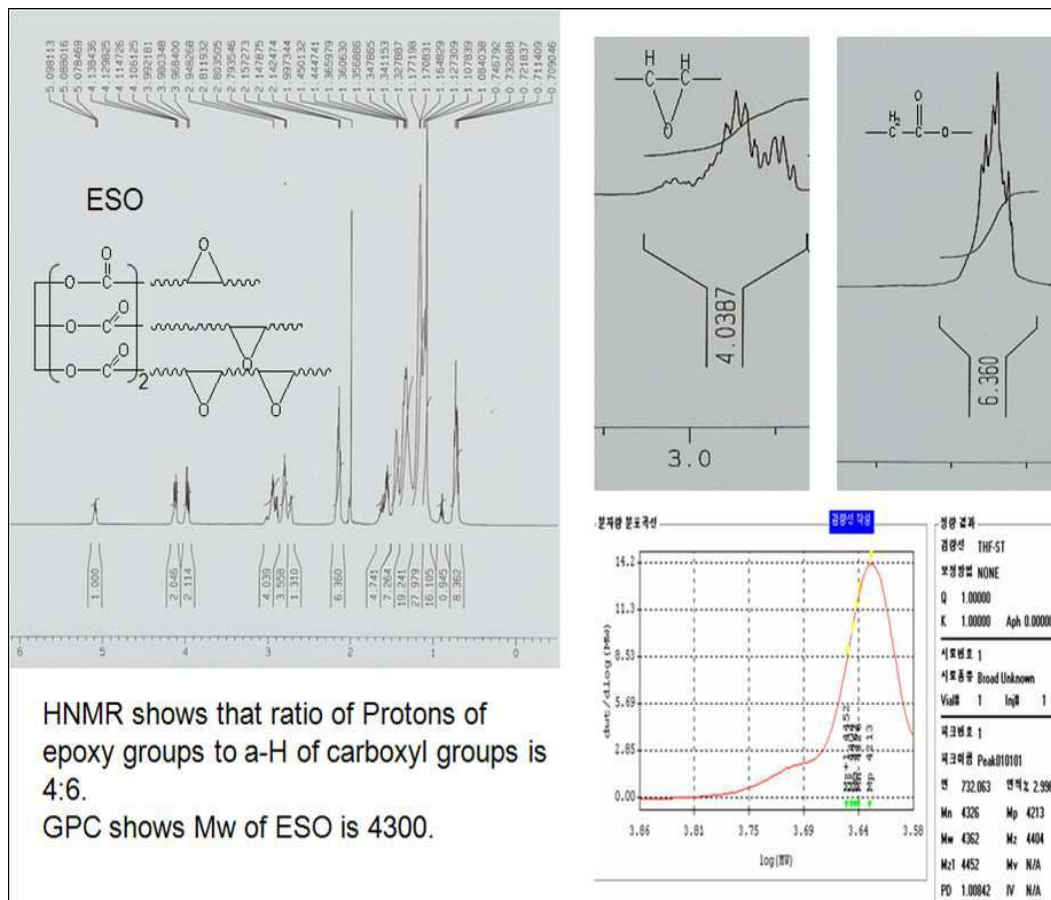
도면1



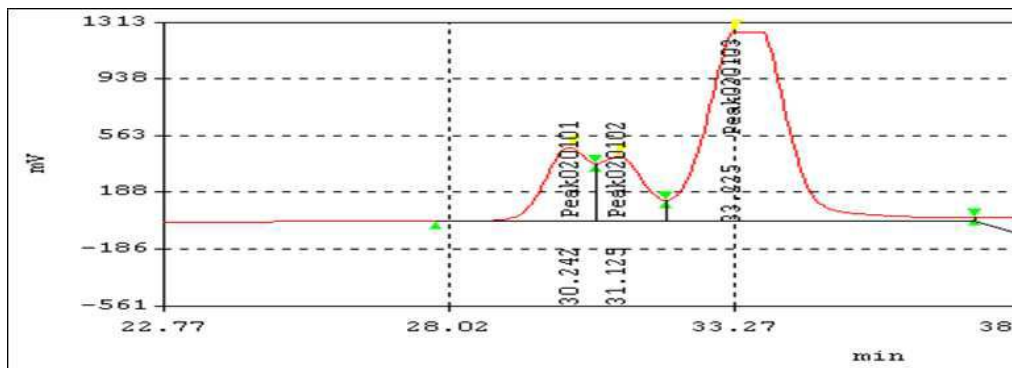
도면2



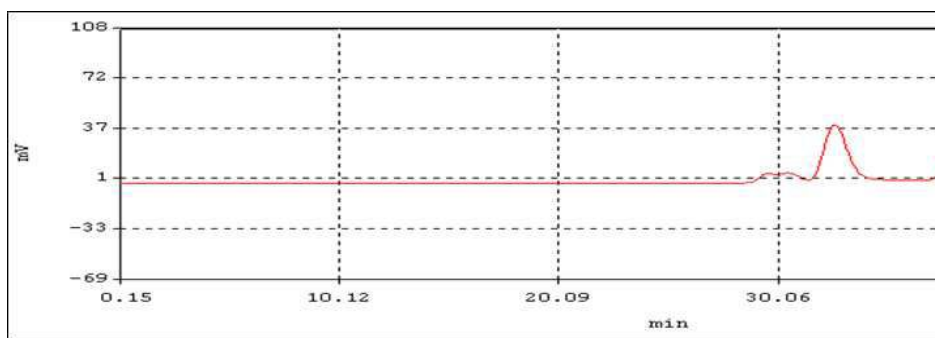
도면3



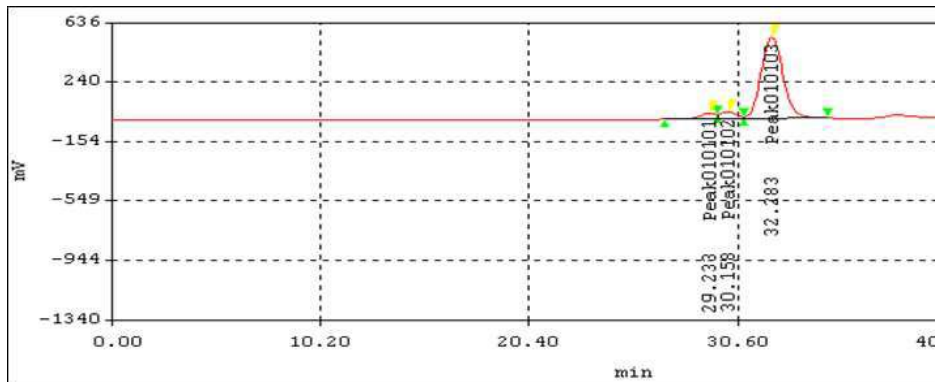
도면4a



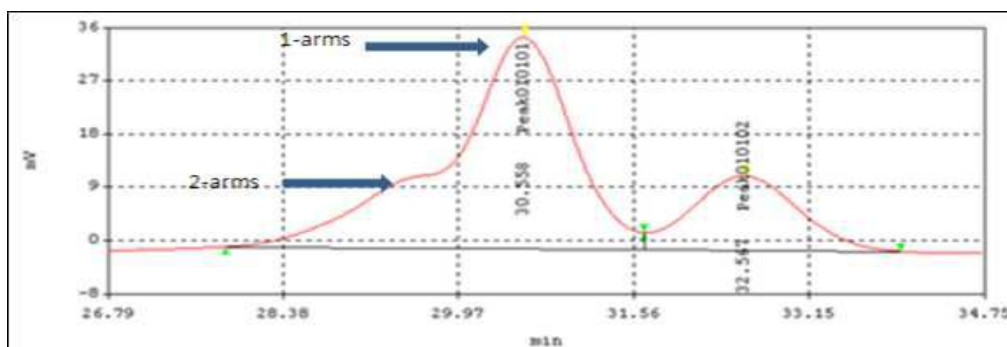
도면4b



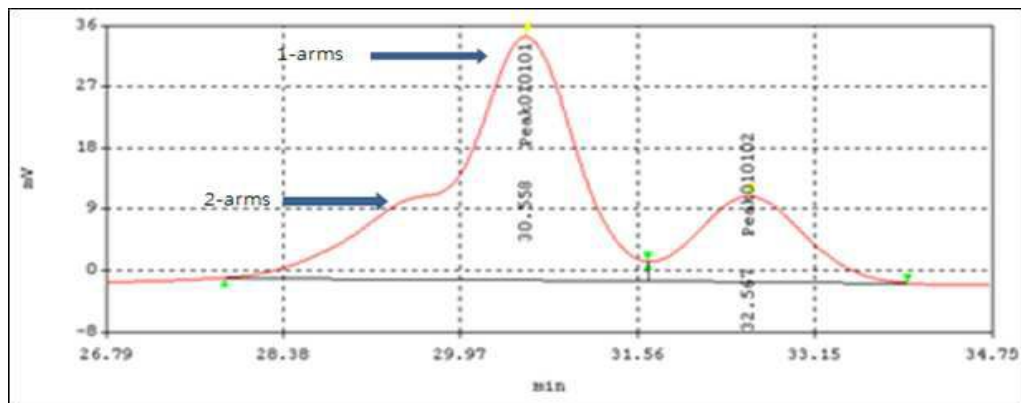
도면4c



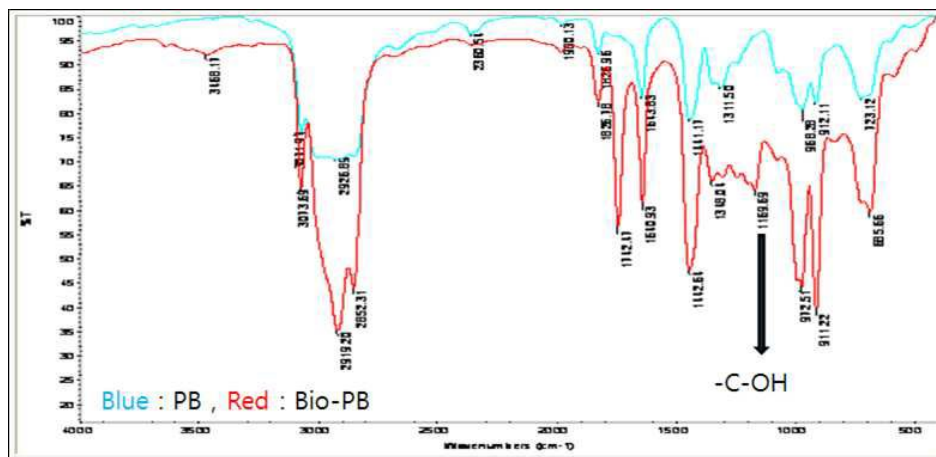
도면5



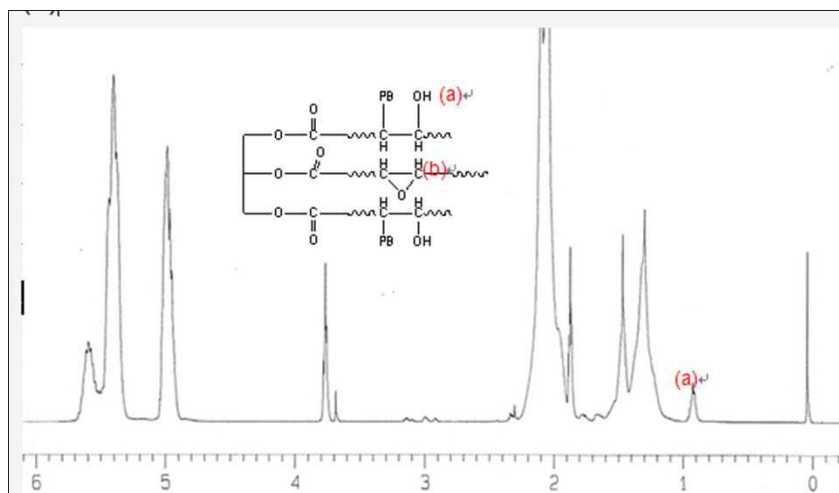
도면6



도면7



도면8



도면9

