

명세서

발명의 명칭: 바이오 탄성체를 포함하는 고무 조성물 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 관련 출원과의 상호 인용
 [2] 본 출원은 2021년 11월 12일자 한국 특허 출원 2021-0155903에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

- [5] 본 발명은 점탄성 특성, 내마모성이 우수하면서도 시간 경과에 따른 노화를 방지하여 장기 사용이 가능한 고무 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[6]

배경기술

- [7] 최근 자동차에 대한 자연비화의 요구에 따라, 타이어용 고무 재료로서 구름 저항이 적고, 내마모성, 인장 특성이 우수하며, 젖은 노면 저항성으로 대표되는 조정 안정성도 겸비한 공액디엔계 중합체가 요구되고 있다.
- [8] 타이어의 구름 저항을 감소시키기 위해서는 가황 고무의 히스테리시스 손실을 작게 하는 방안이 있으며, 이러한 가황 고무의 평가 지표로서는 50°C 내지 80°C의 반발탄성, $\tan\delta$, 굽리치 발열 등이 이용된다. 즉, 상기 온도에서의 반발탄성이 크거나 $\tan\delta$, 굽리치 발열이 작은 고무 재료가 바람직하다.
- [9] 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. 이중, 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 충전제와의 결합력을 증가시킬 수 있어 용액중합에 의한 SBR이 타이어용 고무 재료로 많이 사용된다.
- [10] 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.

- [11] 또한, 용액중합 SBR의 가공성 개선을 위한 목적으로 유전 SBR(oil-extended SBR)이 개발되어 사용되고 있다.
- [12] 상기 유전 SBR은 일반적으로 유화중합 또는 용액중합에 의해 SBR을 제조하고, 용매를 제거하기 전 석유계 오일을 첨가하고, 이후 용매를 제거하는 방법에 의하여 제조되고, 중합체 내 상기 석유계 오일이 잔존함으로써 상기 SBR의 가공성을 개선시킨다. 이러한 유전 SBR은 이를 포함하는 고무 조성물에 적용시 다른 고무 및 첨가제들과 용이하게 배합되고, 가공 중 쉽게 분해되지 않으며, 최종 제품에 보다 우수한 특성을 제공하는 특성이 있어 다수의 유익한 특성을 획득하기 위하여 다양한 분야에서 사용되고 있다.
- [13] 그러나, 석유계 오일의 경우 다양한 환경문제를 야기하여, 유전 SBR이 갖는 유효한 특성을 가지면서도 환경에 친화적이어서 다양한 산업에 적용할 수 있는 제품의 개발이 필요한 실정이다.

[14]

[15] [선행기술문헌]

[16] [특허문헌]

[17] (특허문헌 1) US 4397994 A

[18] (특허문헌 2) KR 10-2020-0031529 A

[19]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [20] 본 발명의 목적은 점탄성 특성, 내마모성이 우수하면서도 시간 경과에 따른 노화를 방지하여 장기 사용이 가능한 고무 조성물을 제공하는 것이다.

[21]

과제 해결 수단

- [22] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 고무 조성물 및 그의 제조방법을 제공한다.
- [23] (1) 본 발명은 (a) 제1 공액디엔계 중합체 유래 단위 및 식물유 유래 단위를 포함하되, 상기 제1 공액디엔계 중합체는 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 미만인 바이오 탄성체; 및 (b) 제2 공액디엔계 중합체;를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.
- [24] (2) 본 발명은 상기 (1)에 있어서, 상기 제1 공액디엔계 중합체는 중량평균

분자량이 1,000 g/mol 내지 80,000 g/mol인 고무 조성물을 제공한다.

- [25] (3) 본 발명은 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 식물유는 대두유, 유채유, 카놀라유, 해바라기유, 아마유, 쌀겨유, 팜유, 올리브유, 땅콩유, 야자유, 면실유 및 코코넛유로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 고무 조성물을 제공한다.
- [26] (4) 본 발명은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 식물유는 에폭시화 식물유로서, 에폭시화 대두유, 에폭시화 유채유, 에폭시화 카놀라유, 에폭시화 해바라기유, 에폭시화 아마유, 에폭시화 쌀겨유, 에폭시화 팜유, 에폭시화 올리브유, 에폭시화 땅콩유, 에폭시화 야자유, 에폭시화 면실유 및 에폭시화 코코넛유로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 고무 조성물을 제공한다.
- [27] (5) 본 발명은 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 제2 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위 및 방향족 비닐계 단량체 유래 반복 단위를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.
- [28] (6) 본 발명은 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 상기 바이오 탄성체는 제2 공액디엔계 중합체 100 중량부 기준 5 중량부 내지 50 중량부인 고무 조성물을 제공한다.
- [29] (7) 본 발명은 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, 충전제를 더 포함하는 고무 조성물을 제공한다.
- [30] (8) 본 발명은 상기 (7)에 있어서, 상기 충전제는 실리카계 충전제 및 카본블랙계 충전제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 고무 조성물을 제공한다.
- [31] (9) 본 발명은 (S1) 제1 공액디엔계 중합체 유래 단위 및 식물유 유래 단위를 포함하되, 상기 제1 공액디엔계 중합체는 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 미만인 바이오 탄성체를 준비하는 단계; (S2) 탄화수소 용매 중에서, 중합 개시제 존재 하에 공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 중합하여 제2 공액디엔계 중합체를 제조하는 단계; 및 (S3) 상기 바이오 탄성체와 제2 공액디엔계 중합체를 혼합하는 단계;를 포함하는, 고무 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [32] (10) 본 발명은 상기 (9)에 있어서, 상기 단계 (S1)은, 공액디엔계 단량체를 중합하여 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 미만인 활성 중합체를 제조하는 단계; 및 상기 활성 중합체와 식물유를 반응시키는 단계;를 포함하여 수행되는 것인 고무 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [33] (11) 본 발명은 상기 (10)에 있어서, 상기 식물유는 공액디엔계 단량체 100 중량부 기준 0.1 중량부 내지 50 중량부인 고무 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [34]

발명의 효과

- [35] 본 발명에 따른 고무 조성물은 점탄성 특성, 내마모성이 우수하면서도 시간 경과에 따른 노화를 방지하여 장기 사용이 가능하다.

[36]

발명의 실시를 위한 형태

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

[38] 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.

[39]

[40] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[41]

[42] 일반적으로 공액디엔계 중합체와 같은 합성 고무의 유연성, 탄성, 배합성 등을 향상시키기 위해서는 합성 고무에 석유계 오일을 혼합하여 제품을 제조한다. 그러나, 석유계 오일은 친환경적이지 않은 소재로서 많은 환경 문제를 야기하기 때문에, 친환경적 소재 개발의 필요성이 높아지고 있다.

[43] 관련하여, 석유계 오일을 대신하여 친환경 소재인 식물로부터 유래된 식물유를 이용하는 방법이 고안되었다. 그러나, 내마모성의 향상을 위해 식물유 등 천연 오일이나 저분자량의 액상 고무를 고무 조성물의 배합 시에 투입하거나, 중합이 완료된 고무에 천연 오일을 추가하여 스트리핑 공정으로 제품을 제조할 경우, 마모 물성은 향상되지만, 낮은 점도로 인하여 투입 설비의 로스가 많이 발생하고 연비가 저하되는 문제점이 나타난다.

[44] 또한, 천연 오일의 경우 마이그레이션(migration) 현상으로 인해 타이어 등 제품에 적용하였을 때 노화에 따른 물성 저하가 뚜렷하게 나타나는 한계점도 지적된다.

[45] 상기 문제를 해결하기 위해, 본 발명에서는 고무 조성물 제조 시 종래에 사용되던 석유계 오일이나 천연 오일 등을 대체하여, 음이온성 공액디엔계 중합체와 식물유를 반응시켜 제조한 바이오 탄성체를 사용하였다. 그 결과, 본 발명에 따른 고무 조성물은 점탄성 특성, 내마모성 등이 고무 우수하게 나타나면서도, 노화 현상이 억제되어 물성 안정성이 향상된 효과가 있다.

[46]

고무 조성물

[47] 본 발명의 고무 조성물은, (a) 제1 공액디엔계 중합체 유래 단위 및 식물유 유래 단위를 포함하되, 상기 제1 공액디엔계 중합체는 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 미만인 바이오 탄성체; 및 (b) 제2 공액디엔계 중합체;를 포함한다.

[49]

[50] (a) 바이오 탄성체

[51] 본 발명에서, 상기 바이오 탄성체는 제1 공액디엔계 중합체 유래 단위 및

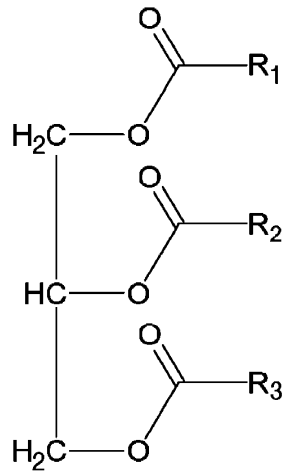
식물유 유래 단위를 포함한다.

- [52] 본 명세서에서 용어 '유래 단위'는 어떤 물질로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 의미할 수 있다. 상기 제1 공액디엔계 중합체 유래 단위는 제1 공액디엔계 중합체를 이루는 공액디엔계 단량체가 중합 시 이루는 반복 단위를 의미할 수 있고, 식물유 유래 단위는 식물유 화합물로부터 유래된 구조를 의미할 수 있다.
- [53] 본 발명의 바이오 탄성체는, 재생 가능한 유기 자원인 바이오 매스, 즉 식물유와 제1 공액디엔계 중합체를 반응시켜 수득한 유전 공액디엔계 중합체를 의미하는 것일 수 있다. 예컨대, 식물로부터 얻어지는 트리글리세라이드(triglyceride)와 같은 식물유를, 공액디엔계 단량체를 리빙(living) 음이온 중합하여 제조한 활성 중합체, 즉 음이온성 공액디엔계 중합체와 반응시켜, 수득하는 물질일 수 있다.
- [54] 상기 반응에 의하여 제조된 바이오 탄성체는, 제1 공액디엔계 중합체로부터 유래된 제1 공액디엔계 중합체 유래 단위와 식물유로부터 유래된 식물유 유래 단위를 포함하게 된다.
- [55] 상기 제1 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체를 중합하여 제조되어, 공액디엔계 단량체 유래 단위를 포함하는 것일 수 있고, 여기서 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 할로젠 원자를 의미한다)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적으로는 1,3-부타디엔일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [56] 또한, 상기 제1 공액디엔계 중합체는 방향족 비닐계 단량체 유래 반복 단위를 더 포함할 수 있고, 이 경우 상기 제1 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위 및 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위를 포함하는 공중합체일 수 있다. 여기에서, 상기 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위는 방향족 비닐계 단량체가 중합 시 이루는 반복 단위를 의미할 수 있다.
- [57] 상기 방향족 비닐 단량체는 일레로 스티렌, α -메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-시클로헥실스티렌, 4-(p-메틸페닐)스티렌, 1-비닐-5-헥실나프탈렌, 3-(2-피롤리디노에틸)스티렌(3-(2-pyrrolidino ethyl)styrene), 4-(2-피롤리디노에틸)스티렌(4-(2-pyrrolidino ethyl)styrene) 및 3-(2-피롤리디노-1-메틸에틸)-메틸스티렌(3-(2-pyrrolidino-1-methyl ethyl)methylstyrene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [58]
- [59] 상기 제1 공액디엔계 중합체는 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 미만이다. 또한, 상기 중량평균 분자량은 바람직하게는 1,000 g/mol 이상, 5,000 g/mol 이상, 10,000 g/mol 이상, 80,000 g/mol 이하, 50,000 g/mol 이하, 30,000 g/mol 이하, 예컨대, 1,000 g/mol 내지 80,000 g/mol, 또는 5,000 g/mol 내지 50,000 g/mol일 수

있다.

- [60] 상기와 같이, 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 미만으로 낮은 공액디엔계 중합체를 사용하여 바이오 탄성체를 얻음으로써 우수한 가공성을 나타내어 다양한 용도로 사용하는 것이 가능하다.
- [61] 상기 바이오 탄성체는 상기 범위와 같이 중량평균 분자량이 낮은 공액디엔계 중합체 유래 단위에 식물유 유래 단위가 결합(커플링)되어 있는 형태로, 액상 고분자의 사용에 비하여, 안정성 및 지속성 측면에서 이점이 있고, 타이어에서 발생하는 오일 마이그레이션 현상으로 인한 물성 저하 또한 현저히 억제할 수 있다.
- [62]
- [63]
- [64] 예컨대 상기 공액디엔계 단량체가 1,3-부타디엔일 경우, 상기 제1 공액디엔계 중합체는 1,3-부타디엔이 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 미만일 때까지 중합되어 제조된 폴리부타디엔일 수 있다.
- [65]
- [66] 상기 바이오 탄성체는, 제1 공액디엔계 중합체 유래 단위와 함께 식물유 유래 단위를 포함한다.
- [67] 일반적으로 식물유는 하기 화학식 1로 표시되는 트리글리세라이드(triglycerides) 분자이다.

- [68] [화학식 1]
- [69]



- [70] 상기 화학식 1에서,
- [71] R_1 내지 R_3 는 각각 지방산으로부터 유래된 에스터의 라디칼로, 각각 불포화 또는 포화 탄화수소기이다.
- [72] 여기에서, 상기 R_1 내지 R_3 의 상대적 비율은 식물유의 종류에 따라 다를 수 있으며, 예시적으로 하기 표 1과 같을 수 있다.

[73] [표1]

식물유	포화(중량%, R_1)	단일 불포화(중량%, R_2)	다가 불포화(중량%, R_3)
대두유	17	23	60
해바라기유	10	45	40
카놀라유	7	63	28
아마유	10	45	40
올리브유	14	73	11
땅콩유	17	46	32
면실유	26	18	52
야자유	49	37	9
올리브유	14	73	11

[74] 또 다른 예시로, 상기 식물유는 에폭시화 식물유일 수 있다. 에폭시화 식물유(epoxidized vegetable oil)는 식물유의 에폭시화 반응으로부터 얻어진 유기 화합물로, 상기 식물유의 종류에 따라서 에폭시화도(에폭시율)가 상이할 수 있다. 식물유의 에폭시화는 식물유 분자 내 불포화 결합에 산소원자가 첨가되고, 에폭시드가 생성되면서 이뤄지는 것으로, 에폭시화도는 상기 식물유 내 불포화 결합 비율에 영향을 받을 수 있다. 상기 에폭시화 식물유는 에폭시화 대두유, 에폭시화 유채유, 에폭시화 카놀라유, 에폭시화 해바라기유, 에폭시화 아마유, 에폭시화 쌀겨유, 에폭시화 팜유, 에폭시화 올리브유, 에폭시화 땅콩유, 에폭시화 야자유, 에폭시화 면실유 및 에폭시화 코코넛유로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 에폭시화 대두유, 에폭시화 면실유 또는 이들의 조합, 보다 바람직하게는 에폭시화 대두유일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[75]

[76] 본 발명에서, 상기 식물유 유래 단위는 바이오 탄성체 총 중량 기준 1 중량% 내지 50 중량%일 수 있고, 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%, 또는 1 중량% 내지 20 중량%일 수 있다. 상기 식물유 유래 단위의 함량은 바이오 탄성체 제조 시 사용되는 식물유의 투입량으로부터 결정될 수 있으며, 예컨대 제1 공액디엔계 중합체의 제조에 사용되는 공액디엔계 단량체 100 중량부 기준 식물유의 중량부가 바이오 탄성체 내 식물유 유래 단위의 함량일 수 있다.

[77] 상기 범위 내에서, 제1 공액디엔계 중합체와의 결합이 용이하여 바이오 탄성체가 효율적으로 형성되는 이점이 있다.

[78]

[79] 본 발명에서, 상기 바이오 탄성체는, 고무 조성물 내 제2 공액디엔계 중합체 100

- 중량부 기준 5 중량부 내지 50 중량부일 수 있고, 구체적으로 5 중량부 이상, 7 중량부 이상, 30 중량부 이하, 20 중량부 이하, 15 중량부 이하일 수 있다.
- [80] 또한, 상기 바이오 탄성체는 고무 조성물 총 중량 기준 5 중량% 내지 50 중량%일 수 있고, 바람직하게는 5 중량% 내지 40 중량%, 또는 5 중량% 내지 30 중량%일 수 있다.
- [81] 상기 범위 내에서, 바이오 탄성체가 우수한 가공성을 나타내어 다양한 용도로 사용하고, 고무 조성물이 우수한 점탄성 특성 및 내마모성을 나타낼 수 있다.
- [82]
- [83] (b) 제2 공액디엔계 중합체
- [84] 본 발명에서, 상기 고무 조성물은 바이오 탄성체와 함께 제2 공액디엔계 중합체를 포함한다.
- [85] 상기 제2 공액디엔계 중합체는, 바이오 탄성체에 포함된 제1 공액디엔계 중합체 유래 단위의 제1 공액디엔계 중합체보다 높은 중량평균 분자량을 가지는 점에서 구분되며, 상기 제1 공액디엔계 중합체 유래 단위는 바이오 탄성체 내에서 식물유 유래 단위와 결합을 이루고 있는 반면, 제2 공액디엔계 중합체는 고무 조성물 내에서 바이오 탄성체와 별도의 물질로 포함되어 있다.
- [86] 상기 제2 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위를 포함하는 것으로, 여기에서 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위는 공액디엔계 단량체가 중합 시 이루는 반복 단위를 의미할 수 있다.
- [87] 또한, 상기 제2 공액디엔계 중합체는 방향족 비닐계 단량체 유래 반복 단위를 더 포함할 수 있고, 이 경우 상기 제2 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위 및 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위를 포함하는 공중합체일 수 있다. 여기에서, 상기 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위는 방향족 비닐계 단량체가 중합 시 이루는 반복 단위를 의미할 수 있다.
- [88] 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 할로젠 원자를 의미한다)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [89] 상기 방향족 비닐 단량체는 일레로 스티렌, α -메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-시클로헥실스티렌, 4-(p-메틸페닐)스티렌, 1-비닐-5-헥실나프탈렌, 3-(2-피롤리디노에틸)스티렌(3-(2-pyrrolidino ethyl)styrene), 4-(2-피롤리디노에틸)스티렌(4-(2-pyrrolidino ethyl)styrene) 및 3-(2-피롤리디노-1-메틸에틸)-메틸스티렌(3-(2-pyrrolidino-1-methyl ethyl)methylstyrene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [90] 상기 제2 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 제2 공액디엔계 중합체가 디엔계 단량체를 더 포함하는 공중합체인 경우, 상기 제2 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.

- [91] 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.
- [92]
- [93] 본 발명에서, 상기 제2 공액디엔계 중합체는 수평균 분자량이 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, 이 범위 내에서 구름 저항 및 젖은 노면 저항성이 우수한 효과가 나타날 수 있다.
- [94] 본 발명에서, 상기 제2 공액디엔계 중합체는 중량평균 분자량이 1,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol, 10,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol일 수 있고, 해당 범위에서 구름 저항 및 젖은 노면 저항성, 내마모성이 우수한 효과가 나타날 수 있다.
- [95] 또한, 상기 제2 공액디엔계 중합체는 비닐 함량이 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 15 중량% 이상, 20 중량% 이상, 60 중량% 이하, 50 중량% 이하, 40 중량% 이하, 30 중량% 이하, 예컨대, 10 중량% 내지 60 중량%, 20 내지 50 중량%, 20 내지 40 중량%, 20 내지 30 중량%일 수 있다. 여기에서, 상기 비닐 함량은 비닐기를 갖는 단량체와 방향족 비닐계 단량체로 이루어진 제2 공액디엔계 중합체 총 중량 기준, 1,4-첨가가 아닌 1,2-첨가된 공액디엔계 단량체의 함량을 의미할 수 있다.
- [96]
- [97] 본 발명에서, 상기 제2 공액디엔계 중합체는 고무 조성물 총 중량 기준 10 중량% 이상, 10 중량% 내지 100 중량%, 또는 20 중량% 내지 90 중량%의 함량으로 포함될 수 있고, 상기 범위 내에서, 인장 강도, 내마모성 등의 기계적 물성이 우수하고, 각 물성 간의 밸런스가 뛰어난 효과가 나타날 수 있다.
- [98]
- [99] 본 발명에서, 고무 조성물은 상기 제2 공액디엔계 중합체 이외에, 필요에 따라 다른 고무 성분을 더 포함할 수 있다.
- [100] 상기 다른 고무 성분은 고무 조성물 총 중량 기준 90 중량% 이하의 함량으로 포함될 수 있다. 구체적인 예로 상기 다른 고무 성분은 제2 공액디엔계 중합체 100 중량부 기준 1 중량부 내지 900 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [101] 상기 고무 성분은 일례로 천연고무 또는 합성고무일 수 있으며, 구체적인 예로

시스-1,4-폴리이소프렌을 포함하는 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, 에피클로로하이드린 고무, 할로젠화 부틸 고무 등과 같은 합성고무일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[102]

[103] 본 발명에서, 고무 조성물은 충진제를 더 포함할 수 있고, 충진제는 제2 공액디엔계 중합체 100 중량부 기준 0.1 중량부 내지 200 중량부, 또는 10 중량부 내지 120 중량부일 수 있다.

[104] 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 카본계 충진제를 더 포함할 수 있다.

[105] 상기 충진제로 실리카가 사용되는 경우 보강성 및 저발열성 개선을 위한 실란 커플링제가 함께 사용될 수 있고, 구체적인 예로 상기 실란 커플링제는 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라술퍼드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)트리술퍼드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디술퍼드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라술퍼드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라술퍼드, 비스(2-트리메톡시실릴에틸)테트라술퍼드, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 2-머캅토프로필트리메톡시실란, 2-머캅토프로필트리에톡시실란, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드, 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드, 비스(3-디에톡시메틸실릴프로필)테트라술퍼드,

3-머캅토프로필디메톡시메틸실란,
 디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오키아르바모일테트라설파이드 또는
 디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴테트라설파이드 등일 수 있으며, 이들 중
 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직하게는 보강성 개선
 효과를 고려할 때 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리설파이드 또는
 3-트리에톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라설파이드일 수 있다.

[106] 상기 실란 커플링제는 실리카 100 중량부 기준 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.

[107]

[108] 본 발명에서, 상기 고무 조성물은 황 가교성일 수 있고, 가황제를 더 포함할 수
 있다. 상기 가황제는 구체적으로 황 분말일 수 있고, 고무 성분 100 중량부 기준
 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.

[109]

[110] 본 발명에서, 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.

[111]

상기 가황 촉진제는 일례로 M(2-머캅토크벤조티아졸),
 DM(디벤조티아졸디설파이드), CZ(N-시클로헥실-2-벤조티아졸설펜아미드) 등의
 티아졸계 화합물, 혹은 DPG(디페닐구아니딘) 등의 구아니딘계 화합물이 사용될
 수 있고, 고무 성분 100 중량부 기준 0.1 중량부 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.

[112]

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.

[113]

상기 산화방지제는 일례로 2,6-디-*t*-부틸파라크레졸, 디부틸히드록시톨루엔일,
 2,6-비스((도데실티오)메틸)-4-노닐페놀(2,6-bis((dodecylthio)methyl)-4-nonylpheno
 l) 또는

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

[114]

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 동일 수 있고, 고무 성분 100 중량부 기준 0.1 중량부 내지 6 중량부로 사용될 수 있다.

[115] 본 발명에서, 상기 고무 조성물은 상기 배합 처방에 의해 맨버리 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.

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

[117]

[118] 고무 조성물의 제조방법

[119] 본 발명의 고무 조성물의 제조방법은, (S1) 제1 공액디엔계 중합체 유래 단위 및 식물유 유래 단위를 포함하되, 상기 제1 공액디엔계 중합체는 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 미만인 바이오 탄성체를 준비하는 단계; (S2) 탄화수소 용매 중에서, 중합 개시제 존재 하에 공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 중합하여 제2 공액디엔계 중합체를 제조하는 단계; 및 (S3) 상기 바이오 탄성체와 제2 공액디엔계 중합체를 혼합하는 단계;를 포함한다.

[120] 바이오 탄성체, 제1 공액디엔계 중합체, 식물유, 및 제2 공액디엔계 중합체는 앞서 설명한 바와 동일하다.

[121]

[122] 단계 (S1)

[123] 단계 (S1)에서, 제1 공액디엔계 중합체 유래 단위 및 식물유 유래 단위를 포함하되, 상기 제1 공액디엔계 중합체는 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 미만인 바이오 탄성체를 준비한다.

[124]

[125] 예컨대, 상기 단계 (S1)은, 공액디엔계 단량체를 중합하여 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 미만인 활성 중합체를 제조하는 단계; 및 상기 활성 중합체와 식물유를 반응시키는 단계;를 포함하여 수행되는 것일 수 있다.

[126] 여기서, 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 의미한다)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적으로는 1,3-부타디엔일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[127]

[128] 본 발명에서, 상기 식물유는 공액디엔계 단량체 100 중량부 기준 0.1 중량부

내지 50 중량부일 수 있고, 0.1 중량부 이상, 1 중량부 이상, 3 중량부 이상, 50 중량부 이하, 30 중량부 이하, 20 중량부 이하, 15 중량부 이하일 수 있다. 상기 범위에서, 활성 중합체와 식물유가 우수한 효율로 반응하여, 제1 공액디엔계 중합체 유래 단위 및 식물유 유래 단위를 포함하는 바이오 탄성체가 용이하게 제조될 수 있다.

[129]

[130] 단계 (S2)

[131] 단계 (S2)에서, 탄화수소 용매 중에서, 중합 개시제 존재 하에 공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 중합하여 제2 공액디엔계 중합체를 제조한다.

[132]

[133] 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.

[134] 본 발명에서, 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.

[135] 상기 중합 개시제는 특별히 제한하는 것은 아니나, 예컨대 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, 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.

[136]

[137] 본 발명에서, 상기 단계 (S2)의 중합은 일레로 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.

[138] 상기 단계 (S2)의 중합은 상기 공액디엔계 단량체 이외에 탄소수 1 내지 10의 디엔계 화합물을 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.

- [139] 상기 단계 (S2)의 중합은 일례로 80°C 이하, -20 내지 80°C, 0 내지 80°C, 0 내지 70°C, 또는 10 내지 70°C의 온도 범위에서 실시될 수 있고, 이 범위 내에서 중합체의 분자량 분포를 좁게 조절하여, 물성 개선이 뛰어난 효과가 있다.

[140]

- [141] 한편, 상기 단계 (S2)의 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 유기 리튬 화합물 총 1 mmol을 기준으로 0.001g 내지 10g, 0.005g 내지 5g, 0.005g 내지 4g의 비율로 첨가할 수 있다.

- [142] 상기 극성 첨가제는 일례로 테트라하이드로퓨란, 2,2-디(2-테트라하이드로퓨릴)프로판, 디에틸에테르, 시클로펜틸에테르, 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-에틸테트라하이드로퓨릴 에테르(2-ethyl tetrahydrofurfuryl ether) 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 트리에틸아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 소듐멘톨레이트(sodium mentholate) 또는 2-에틸테트라하이드로퓨릴 에테르(2-ethyl tetrahydrofurfuryl ether)일 수 있으며, 상기 극성 첨가제를 포함하는 경우 공액디엔계 단량체, 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 공중합시키는 경우 이들의 반응 속도 차이를 보완해줌으로써 랜덤 공중합체를 용이하게 형성할 수 있도록 유도하는 효과가 있다.

- [143] 상기 단계 (S2)는, 공액디엔계 단량체의 중합 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체의 공중합을 통해 활성 중합체를 제조한 후 반응을 종결시키는 단계를 포함할 수 있고, 여기서 활성 중합체는 중합체 음이온과 유기 금속 양이온이 결합된 중합체를 의미할 수 있다.

- [144] 또는, 상기 단계 (S2)는, 활성 중합체를 제조한 후 상기 활성 중합체와 변성제를 반응 또는 커플링시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 변성제는 단량체 총 100g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10 mmol의 양으로 사용할 수 있다. 또 다른 예로, 상기 변성제는 상기 단계 (S2)의 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.

[145]

- [146] 단계 (S3)

- [147] 상기 단계 (S3)는 고무 조성물을 제조하기 위한 단계로, 단계 (S1)에서 준비한 바이오 탄성체와 단계 (S2)에서 제조한 제2 공액디엔계 중합체를 혼합하여

수행할 수 있다.

[148]

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

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

[151]

[152] 실시예

[153] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들로만 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[154]

[155] [바이오 탄성체의 제조]

[156] 제조예 1

[157] 2L 오토클레이브 반응기에 n-헥산 700 g, 1,3-부타디엔 100 g 및 극성 첨가제로 2,2-비스(2-옥소라닐)프로판 0.4 g을 투입한 후, n-부틸리튬 16.4 g(헥산 내 6 중량%)을 투입하고 반응기 내부 온도를 50°C로 맞추고 단열 승온 반응을 진행하였다. 60°C에서 약 30분 동안 추가로 단열 승온 반응을 진행하여 제1 공액디엔계 중합체를 제조하였다. 이때, 반응 후 중합물을 일부 채취하여, 제1 공액디엔계 중합체 사슬의 중량평균 분자량을 측정하기 위한 시료로 사용하였다. 이 때, 상기 시료는 중합물을 140°C 오븐에서 건조하여 잔량의 용매를 제거한 후 THF에 용해시켜 제조 후 사용하였다.

[158] 이후, 대두유 5 g을 투입하고 70°C에서 20분 동안 혼합하였다. 에탄올을 이용하여 반응을 정지시키고, 산화방지제인 Wingstay K가 헥산에 30 중량% 용해된 용액 3 g을 첨가하였다. 수득한 중합물을 스티프로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 물 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 바이오 탄성체를 제조하였다.

[159]

[160] 제조예 2

[161] 대두유 5 g 대신 에폭시화 대두유 5 g를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 바이오 탄성체를 제조하였다.

[162]

[163] 제조예 3

[164] 2L 오토클레이브 반응기에 n-헥산 700 g, 1,3-부타디엔 100 g 및 극성 첨가제로 2,2-비스(2-옥소라닐)프로판 0.03 g을 투입한 후, n-부틸리튬 16.4 g(헥산 내 6 중량%)을 투입하고 반응기 내부 온도를 60°C로 맞추고 단열 승온 반응을 진행하였다. 70°C에서 약 30분 동안 추가로 단열 승온 반응을 진행하였다. 이때, 반응 후 중합물을 일부 채취하여, 제1 공액디엔계 중합체 사슬의 중량평균 분자량을 측정하기 위한 시료로 사용하였다.

[165] 이후, 대두유 5 g을 투입하고 70°C에서 20분 동안 혼합하였다. 에탄올을

이용하여 반응을 정지시키고, 산화방지제인 Wingstay K가 헥산에 30 중량% 용해된 용액 3 g을 첨가하였다. 수득한 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 물 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 바이오 탄성체를 제조하였다.

[166]

[167] **제조예 4**

[168] 대두유 5 g 대신 에폭시화 대두유 5 g를 사용한 것을 제외하고는 제조예 3과 동일한 방법으로 바이오 탄성체를 제조하였다.

[169]

[170] **제조예 5**

[171] 대두유 5 g 대신 대두유 10 g를 사용한 것을 제외하고는 제조예 3과 동일한 방법으로 바이오 탄성체를 제조하였다.

[172]

[173] **비교 제조예 1**

[174] 2L 오토클레이브 반응기에 n-헥산 700 g, 1,3-부타디엔 100 g 및 극성 첨가제로 2,2-비스(2-옥소라닐)프로판 0.4 g을 투입한 후, n-부틸리튬 16.4 g(헥산 내 6 중량%)을 투입하고 반응기 내부 온도를 50°C로 맞추고 단열 승온 반응을 진행하였다. 60°C에서 약 30분 동안 추가로 단열 승온 반응을 진행하였다. 에탄올을 이용하여 반응을 정지시키고, 산화방지제인 Wingstay K가 헥산에 30 중량% 용해된 용액 3 g을 첨가하였다. 수득한 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 물 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 액상 고분자를 제조하였다.

[175]

[176] **비교 제조예 2**

[177] 2L 오토클레이브 반응기에 n-헥산 700 g, 1,3-부타디엔 100 g 및 극성 첨가제로 2,2-비스(2-옥소라닐)프로판 0.03 g을 투입한 후, n-부틸리튬 16.4 g(헥산 내 6 중량%)을 투입하고 반응기 내부 온도를 60°C로 맞추고 단열 승온 반응을 진행하였다. 70°C에서 약 30분 동안 추가로 단열 승온 반응을 진행하였다. 에탄올을 이용하여 반응을 정지시키고, 산화방지제인 Wingstay K가 헥산에 30 중량% 용해된 용액 3 g을 첨가하였다. 수득한 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 물 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 액상 고분자를 제조하였다.

[178]

[179] **[바이오 탄성체의 분석]**[180] **실험예 1**[181] **1) 비닐 함량(중량%)**

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

- [183] NMR 측정 시 용매는 1,1,2,2-테트라클로로에탄을 사용하였으며, solvent peak는 5.97 ppm으로 계산하고, 75.8~5.1 ppm은 1,4-비닐 및 1,2-비닐, 5.1~4.5 ppm은 1,2-비닐의 피크로 하여 비닐 함량을 계산하였다.
- [184]
- [185] 2) 중량평균 분자량(M_w , $\times 10^3$ g/mol), 수평균 분자량(M_n , $\times 10^3$ g/mol) 및 분자량 분포(PDI, MWD)
- [186] GPC(Gel permeation chromatograph)(PL GPC220, Agilent Technologies)로 하기의 조건에서 중량평균 분자량(M_w), 수평균 분자량(M_n)을 측정하고, 분자량 분포 곡선을 얻었으며, 분자량 분포(PDI, MWD, M_w/M_n)는 측정된 상기 각 분자량으로부터 계산하여 얻었다.
- [187] - 컬럼: PLgel Olexis(Polymer Laboratories 社) 컬럼 두 자루와 PLgel mixed-C(Polymer Laboratories 社) 컬럼 한 자루를 조합하여 사용
- [188] - 용매: 테트라하이드로푸란에 2 중량%의 아민 화합물 혼합 사용
- [189] - 유속: 1 ml/min
- [190] - 시료농도: 1~2 mg/ml (THF에 희석)
- [191] - 주입량: 100 μ l
- [192] - 컬럼온도: 40°C
- [193] - Detector: Refractive index
- [194] - Standard: Polystyrene (3차 함수로 보정)
- [195]
- [196] [표2]

		제 조 예					비 교 제 조 예	
		1	2	3	4	5	1	2
NMR(중량%)	Vinyl	45	44	11	11	11	45	12
식물유 투입량(g)		5	5	5	5	10	-	-
GPC	M_w	23.2	32.1	25.0	24.0	24.2	15.5	15.2
	M_n	20.0	26.1	20.8	20.5	20.2	14.8	14.2
	MWD	1.16	1.38	1.20	1.17	1.20	1.05	1.07

- [197] 상기 결과와 같이, 본 발명에서 사용하는 바이오 탄성체는 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 이하인 제1 공액디엔계 중합체의 유래 단위가 포함되어 있는 것을 확인하였다.
- [198] [고무 조성물의 제조]

[199] 실시예 1

[200] 제2 공액디엔계 중합체로서 LG화학의 SSB F3626Y을 원료 고무로 하고, 하기 표 3의 배합 (가) 방법을 이용하여 고무 시편을 제조하였다. 하기 표의 원료 함량은 원료 고무 100 중량부 기준 중량부를 나타낸 것이다.

[201] [표3]

구분	원료	배합 (가)	배합 (나)
		함량(중량부)	함량(중량부)
제1단 혼련	원료 고무	100	100
	실리카	70	70
	커플링제(X50S)	11.2	11.2
	바이오 탄성체 또는 액상 고분자	10	-
	공정유	27.5	37.5
	아연화제	3	3
	스테아르산	2	2
	산화 방지제	2	2
	노화 방지제	2	2
	왁스	1	1
제2단 혼련	황	1.8	1.5
	고무촉진제	2.40	1.75
	가황촉진제	2	2

[202] 구체적으로 상기 고무 시편은 제1단 혼련 및 제2단 혼련을 통해 혼련된다. 제1단 혼련에서는 온도제어장치를 부착한 반바리 믹서를 사용하여 원료 고무, 실리카(충진제), 유기실란 커플링제(X50S, Evonik), 제조예 1에 따른 바이오 탄성체, 아연화제(ZnO), 스테아르산, 산화 방지제(TMQRD)(2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린 폴리머), 노화 방지제(6PPD((디메틸부틸)-N-페닐-페닐렌디아민) 및 왁스(Microcrystalline Wax)를 혼련하였다. 이때, 혼련기의 초기 온도를 70°C로 제어하고, 배합 완료 후 145 내지 155°C의 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°C 이하의 온도에서 믹싱하여 2차 배합물을 얻었다. 이후, 160°C에서 20분간 큐어링 공정을 거쳐 고무 시편을 제조하였다.

[203] 실시예 2

[204] 제조예 1의 바이오 탄성체 대신 제조예 2의 바이오 탄성체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 고무 시편을 제조하였다.

[205]

[206] 실시예 3

[207] 제조예 1의 바이오 탄성체 대신 제조예 3의 바이오 탄성체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 고무 시편을 제조하였다.

[208]

[209] 실시예 4

[210] 제조예 1의 바이오 탄성체 대신 제조예 4의 바이오 탄성체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 고무 시편을 제조하였다.

[211]

[212] 실시예 5

[213] 제조예 1의 바이오 탄성체 대신 제조예 5의 바이오 탄성체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 고무 시편을 제조하였다.

[214]

[215] 비교예 1

[216] 표 3의 배합 (나) 방법을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 고무 시편을 제조하였다.

[217]

[218] 비교예 2

[219] 제조예 1의 바이오 탄성체 대신 비교 제조예 1의 액상 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 고무 시편을 제조하였다.

[220]

[221] 비교예 3

[222] 제조예 1의 바이오 탄성체 대신 비교 제조예 2의 액상 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 고무 시편을 제조하였다.

[223]

[224] [고무 조성물의 분석]

[225] 실험예 2

[226] 1) 점탄성 특성

[227] 점탄성 특성은 동적 기계 분석기(GABO 社)를 이용하여 Film Tension 모드로 주파수 10 Hz, 측정 온도(60°C)에서 동적 변형에 대한 점탄성 거동을 측정하여 $\tan\delta$ 값을 확인하였다. 측정 값에서 60°C $\tan\delta$ 값이 낮은 것일 수록 히스테리시스 손실이 적고, 저주행저항성(연비성)이 우수함을 나타내는 것이나, 점탄성 특성 기준 값(비교예 1)을 특정한 후 지수화(%)하여 나타내어, 수치가 높을수록 우수한 것을 나타내도록 기재하였다.

[228]

[229] 2) 내마모성

[230] 각 고무 시편에 대하여, ASTM D5963에 준하여 DIN 마모시험을 진행하고, 비교예 1의 측정값을 기준으로 하여 DIN loss index(손실부피지수(loss volume index):ARIA(Abration resistance index, Method A)로 나타내었다. 수치가 높을수록 우수함을 나타낸다.

[231] [표4]

	실시예					비교예		
	1	2	3	4	5	1	2	3
Tanδ 60°C (Index)	101	100	98	98	97	100	82	87
내마모 성(Index)	105	104	111	109	113	100	104	111

[232] 상기 결과와 같이, 실시예 1 내지 5는 점탄성 특성 및 내마모성이 균형 있게 우수한 수준으로 나타나는 것을 확인하였다. 반면, 비교예 1은 바이오 탄성체가 아닌 공정유를 사용하였는데, 이 경우 점탄성 특성 및 내마모성이 실시예 대비 다소 낮게 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한, 바이오 탄성체 대신, 비교예 2는 비교 제조예 1의 혼합물을 사용하고 비교예 3은 비교 제조예 2의 혼합물을 사용하였는데, 비교예 2 및 3 모두 점탄성 특성이 현저히 낮아지는 것으로 나타났다.

[233]

[234] 실험예 3

[235] 노화물성은 각 고무 시편의 열 노화 전후 인장 물성 변화로 확인하였으며, 노화 전후 변화 없이 유지되는 것으로부터 노화물성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[236] 구체적으로, 각 고무 시편을 100°C에서 24시간 동안 방치하여 열 노화를 진행하고, 각 고무 시편에 대해 노화 전후 각각 ASTM 412의 인장 시험법에 따라 Universal Test Machin 4204(Instron 社) 인장 시험기를 이용하여 실온에서 인장 응력을 측정하였다.

[237] 이때, 노화 전 인장 응력 및 노화 후 인장 응력 값을 기재하고, 노화 전 기준 노화 후 인장 응력 값의 비율을 계산하여 함께 나타내었다.

[238] [표5]

	실시예					비교예		
	1	2	3	4	5	1	2	3
노화 전 인장 응력(kg/c m ²)	263	265	260	252	258	251	265	263
노화 후 인장 응력(kg/c m ²)	242	244	245	242	248	203	232	234
노화 전후 인장 응력 비율(%)	92	92	95	96	96	81	88	89

[239] 상기 결과에서와 같이, 실시예 1 내지 5의 고무 조성물은 비교예 1 내지 3의 고무 조성물 대비 노화 물성이 개선되어, 노화 전후 인장 물성의 변화량이 작아진 것을 확인하였다. 이와 같이, 본 발명의 고무 조성물은 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 미만인 제1 공액디엔계 중합체 유래 단위 및 식물유 유래 단위를 포함하는 바이오 탄성체와, 제2 공액디엔계 중합체를 포함함으로써, 점탄성 특성, 내마모성 및 노화 물성이 고무 우수하게 나타나는 것을 확인하였다.

청구범위

- [청구항 1] (a) 제1 공액디엔계 중합체 유래 단위 및 식물유 유래 단위를 포함하되, 상기 제1 공액디엔계 중합체는 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 미만인 바이오 탄성체; 및
(b) 제2 공액디엔계 중합체;를 포함하는 고무 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 공액디엔계 중합체는 중량평균 분자량이 1,000 g/mol 내지 80,000 g/mol인 고무 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 식물유는 대두유, 유채유, 카놀라유, 해바라기유, 아마유, 쌀겨유, 팜유, 올리브유, 땅콩유, 야자유, 면실유 및 코코넛유로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 고무 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 식물유는 에폭시화 식물유로서, 에폭시화 대두유, 에폭시화 유채유, 에폭시화 카놀라유, 에폭시화 해바라기유, 에폭시화 아마유, 에폭시화 쌀겨유, 에폭시화 팜유, 에폭시화 올리브유, 에폭시화 땅콩유, 에폭시화 야자유, 에폭시화 면실유 및 에폭시화 코코넛유로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 고무 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 제2 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위 및 방향족 비닐계 단량체 유래 반복 단위를 포함하는 고무 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 바이오 탄성체는 제2 공액디엔계 중합체 100 중량부 기준 5 중량부 내지 50 중량부인 고무 조성물.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
충진제를 더 포함하는 고무 조성물.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서,
상기 충진제는 실리카계 충진제 및 카본블랙계 충진제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 고무 조성물.
- [청구항 9] (S1) 제1 공액디엔계 중합체 유래 단위 및 식물유 유래 단위를 포함하되, 상기 제1 공액디엔계 중합체는 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 미만인 바이오 탄성체를 준비하는 단계;
(S2) 탄화수소 용매 중에서, 중합 개시제 존재 하에 공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 중합하여 제2 공액디엔계 중합체를 제조하는 단계; 및
(S3) 상기 바이오 탄성체와 제2 공액디엔계 중합체를 혼합하는 단계;
를 포함하는, 고무 조성물의 제조방법.

- [청구항 10] 청구항 9에 있어서,
 상기 단계 (S1)은,
 공액디엔계 단량체를 중합하여 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 미만인
 활성 중합체를 제조하는 단계; 및 상기 활성 중합체와 식물유를
 반응시키는 단계;를 포함하여 수행되는 것인 고무 조성물의 제조방법.
- [청구항 11] 청구항 10에 있어서,
 상기 식물유는 공액디엔계 단량체 100 중량부 기준 0.1 중량부 내지 50
 중량부인 고무 조성물의 제조방법.