



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월27일
 (11) 등록번호 10-1345217
 (24) 등록일자 2013년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08F 20/10 (2006.01) C08F 20/22 (2006.01)
 C08F 236/10 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0044945
 (22) 출원일자 2012년04월27일
 심사청구일자 2012년04월27일
 (65) 공개번호 10-2013-0121593
 (43) 공개일자 2013년11월06일
 (56) 선행기술조사문헌
 Novel Metathesis Chemistry: Well-Defined Initiator Systems for Specially Chemical Synthesis, Tailored Polymers and Advanced Material Applications, pp. 87-100(2003)*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
부산대학교 산학협력단
 부산광역시 금정구 부산대학로63번길 2 (장전동, 부산대학교)
금호석유화학 주식회사
 서울특별시 중구 청계천로 100 (수표동, 시그니처 타워스 서울)
 (72) 발명자
곽광훈
 대전광역시 중구 목동 올리브힐@ 104동 2105호
이종엽
 부산광역시 동래구 온천1동 SK 허브 올리브 726호 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김선아

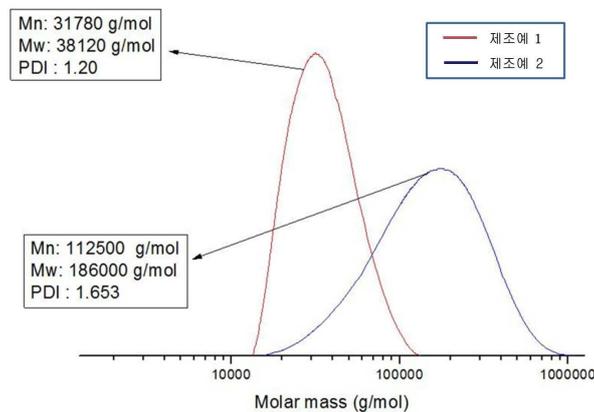
(54) 발명의 명칭 **친수성 사슬이동제 및 이를 이용하여 제조된 말단 변성 스티렌-부타디엔 공중합체**

(57) 요약

본 발명은 말단에 트리클로로메틸 관능기가 결합된 신규의 사슬이동제와, 상기 사슬이동제를 이용하여 제조된 말단 변성 스티렌-부타디엔 공중합체와, 상기 말단 변성 스티렌-부타디엔 공중합체에 실리카를 배합한 유무기 복합체에 관한 것이다.

본 발명의 말단 변성 스티렌-부타디엔 공중합체는 그 말단이 친수성의 사슬이동제로 변성되어 있어 실리카에 대한 친화도가 높으므로, 이 공중합체를 실리카와 배합한 유무기 복합체는 타이어, 신발창, 고무 호스, 고무 벨트 등 고무제품의 소재로 유용하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

나동혁

대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트
101-407호

최준걸

대전광역시 유성구 장대동 366-4번지 그린빌 402호

백현중

부산광역시 금정구 구서동 1049 구서롯데캐슬골드
606-404

김봉수

부산광역시 사하구 당리동 16-7번지 동원베네스트
104동 1201호

김희정

울산광역시 중구 남외동 병영삼일아파트 102동 90
3호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

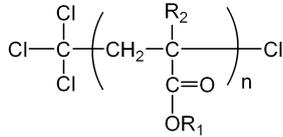
과제고유번호	GT-11-D-01-005-1
부처명	지식경제부
연구사업명	글로벌탑 기술개발사업
연구과제명	차세대 저탄소-저마모 친환경 타이어 개발
기여율	1/1
주관기관	금호타이어(주)
연구기간	2011.08.01 ~ 2016.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

스티렌-공역디엔 공중합체의 말단에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 결합된 것임을 특징으로 하는 말단 변성된 스티렌-공역디엔 공중합체.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R₁은 수소원자, C₁~C₈의 직쇄상, 분쇄상, 고리상 알킬기, C₁~C₈의 하이드록시알킬기, C₂~C₈의 알콕시알킬기, 또는 벤질기를 나타내고; R₂는 수소원자 또는 탄소수 1 또는 3의 직쇄상, 분쇄상 알킬기를 나타내고; n은 1 내지 4,000 의 정수이다)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 R₁은 C₁~C₈의 직쇄상 알킬기를 나타내고, 상기 R₂는 수소원자 또는 탄소수 1 또는 3의 직쇄상 알킬기를 나타내는 것을 특징으로 하는 말단 변성된 스티렌-공역디엔 공중합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 중량평균분자량이 1,000 ~ 500,000 g/mol 범위인 것을 특징으로 하는 말단 변성된 스티렌-공역디엔 공중합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

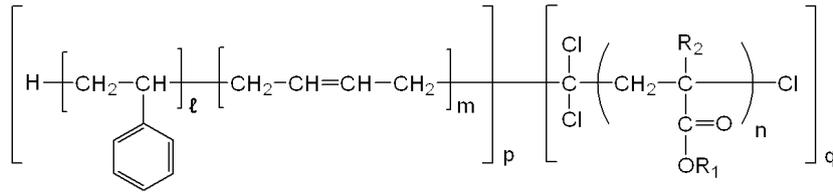
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 중량평균분자량이 38,120 ~ 186,000 g/mol 범위인 것을 특징으로 하는 말단 변성된 스티렌-공역디엔 공중합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 공중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 말단 변성된 스티렌-공역디엔 공중합체.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, R₁은 수소원자, C₁~C₈의 직쇄상, 분쇄상, 고리상 알킬기, C₁~C₈의 하이드록시알킬기, C₂~C₈의 알콕시알킬기, 또는 벤질기를 나타내고; R₂는 수소원자 또는 탄소수 1 또는 3의 직쇄상, 분쇄상 알킬기를 나타내고; ℓ과 m은 스티렌-부타디엔 공중합체를 구성하는 단량체의 개수비를 나타내는 것으로서 ℓ+m=1이고, 이때 ℓ은 0.15 내지 0.5 범위의 수이고; p와 q는 스티렌-부타디엔 공중합체와 상기 공중합체의 말단에 결합된 사슬이동제의 중량비를 나타내는 것으로서 p가 100 중량부일 때 q는 0.01 내지 5 중량부이고; n은 1 내지 4,000의 정수이다)

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 공중합체는 중량평균분자량이 100,000 ~ 3,000,000 g/mol 범위인 것을 특징으로 하는 말단 변성된 스티렌-공역디엔 공중합체.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중에서 선택된 어느 한 항의 말단 변성된 스티렌-공역디엔 공중합체 100 중량부; 및 실리카 50 ~ 90 중량부; 를 포함하는 유무기 복합재.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

타이어, 신발창, 고무 호스, 또는 고무 벨트로 이루어진 고무제품 제조에 이용되는 유무기 복합재.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 말단에 트리클로로메틸 관능기가 결합된 신규의 친수성 사슬이동제와, 상기 사슬이동제에 의해 말단 변성된 스티렌-부타디엔 공중합체와, 상기 말단 변성 스티렌-부타디엔 공중합체에 실리카를 배합시킨 유무기 복합체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 스티렌-부타디엔 공중합체(SBR)는 그 제조방법에 따라 유화중합 스티렌-부타디엔 공중합체(E-SBR), 용액중합 스티렌-부타디엔 공중합체(S-SBR)로 크게 분류된다. 유화중합 스티렌-부타디엔 공중합체(E-SBR)의 경우, 보강제로 카본 블랙을 배합하여 제1세대 타이어 재료로 연간 500만 톤 이상 사용되어 왔다. 하지만 E-SBR은 카본 블랙과의 친화성은 우수하지만, 실리카와 친화성이 저조하여 연비성능이 우수한 실리카 타이어 소재로 적용하는데 한계가 있다. 이에 연비성능을 향상시키기 위해 실리카 보강제를 사용한 제2세대 타이어 재료로, 용액중합 스티렌-부타디엔 공중합체(S-SBR)가 주로 사용되고 있다.

[0003] 용액중합 스티렌-부타디엔 공중합체(S-SBR)는 음이온 용액 중합법에 의해 생산되고 있다. 음이온 용액 중합

법으로 생산된 S-SBR은 고분자의 말단 변성이 가능하기 때문에, 카복실기와 같은 극성기로 말단을 변성하여 실리카와의 친화성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다. 제조 공정이 용액중합이기 때문에 유화중합에 비해 생산성이 떨어지며 에너지 소모가 많고 휘발성 유기화합물의 배출을 피할 수 없다. 또한, S-SBR은 E-SBR에 비해 생산단가가 높기 때문에 일반적인 중저가 타이어 소재로 S-SBR을 적용하기 어렵다.

[0004] 최근에는 합성고무 회사를 중심으로, 유화중합 스티렌-부타디엔 공중합체(E-SBR)의 사슬에 극성기를 도입하여 실리카와의 친화성을 향상시키고자 하는 연구가 진행되고 있다. 그 예로서, 미국등록특허 제3,575,913호 및 제3,563,946호에는 유화 상태에서 과황산칼륨 혹은 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 사용하여 스티렌-부타디엔-아크릴레이트 공중합체를 제조하는 방법이 기술되어 있다. 미국등록특허 제5,274,027호 및 제5,302,655호에는 아크릴레이트 계통의 화합물로 이타코닉 산, 메틸 메타아크릴레이트 등을 사용하고, 중합개시제로 과산화황 암모늄 등을 사용하여 스티렌-부타디엔-아크릴레이트 계통의 공중합체를 유화중합을 통하여 제조하는 기술이 공지되어 있다. 미국등록특허 제6,512,053호 및 제6,716,925호에는 아크릴레이트 계통의 화합물로 2-하이드록시에틸 메타아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타아크릴레이트, 하이드록시메틸 메타아크릴아마이드와 같은 하이드록시아크릴레이트 화합물 등을 사용하고, 중합개시제로 과산화황 암모늄 등을 사용하여 스티렌-부타디엔-아크릴레이트 계통의 공중합체를 유화중합을 통한 제조방법이 기술되어 있다. 이와 같이 스티렌-부타디엔 공중합체의 주 사슬에 친수성기능기를 도입하려면 스티렌 단량체, 부타디엔 단량체 및 친수성 단량체를 함께 유화중합을 수행하여야 한다. 하지만 스티렌과 부타디엔으로 이루어진 마이셀(micelle)의 유기상으로 친수성 단량체의 확산속도가 느려서, 유화 공중합체 사슬 내에 친수성 단량체의 함량을 높이기엔 어려움이 많다. 예를 들어 아크릴산과 같은 친수성 단량체는 극성이 매우 강하여 수상(aqueous phase)에서 마이셀(micelle) 내로 확산되는 속도가 매우 느려서, 오히려 수상 내에서 단일 중합을 일으키는 경향이 있다.

[0005] 이처럼, 유화중합 스티렌-부타디엔 공중합체(E-SBR)의 사슬에 극성기를 도입하여 실리카와의 친화성을 향상시키기 위해 친수성 단량체를 첨가하는 기술은 아직도 개선의 여지가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 유화중합 스티렌-부타디엔 공중합체(E-SBR)의 사슬에 친수성 단량체 도입이 용이하도록 하는 화학구조를 가지고 있는, 신규의 친수성 사슬이동제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

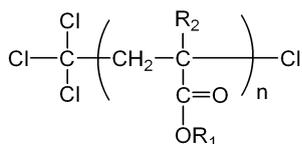
[0007] 또한, 본 발명은 상기한 친수성 사슬이동제에 의해 말단 변성된 스티렌-부타디엔 공중합체를 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기한 말단 변성 스티렌-부타디엔 공중합체에 실리카가 배합된 유무기 복합재를 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 과제 해결을 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 친수성 사슬이동제를 그 특징으로 한다.

[0010] [화학식 1]

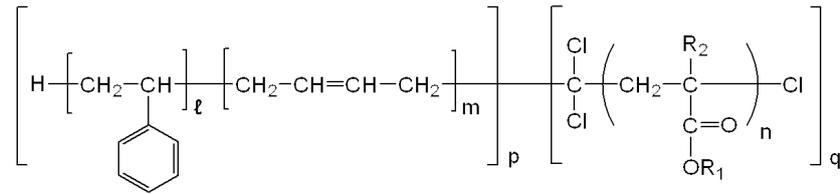


[0011] [0012] (상기 화학식 1에서, R₁은 수소원자, C₁~C₈의 직쇄상, 분쇄상, 고리상 알킬기, C₁~C₈의 하이드록시알킬기, C₂~C₈의 알콕시알킬기, 또는 벤질기를 나타내고; R₂는 수소원자 또는 탄소수 1 또는 3의 직쇄상, 분쇄상 알킬기를 나타내고; n은 1 내지 4,000의 정수이다)

[0013] 또한, 본 발명은 스티렌 단량체, 부타디엔 단량체, 및 상기 화학식 1로 표시되는 친수성 사슬이동제를 유화중합

하여 제조된 하기 화학식 2로 표시되는 말단변성 스티렌-공역디엔 공중합체를 그 특징으로 한다.

[0014] [화학식 2]



[0015] (상기 화학식 2에서, R₁은 수소원자, C₁~C₈의 직쇄상, 분쇄상, 고리상 알킬기, C₁~C₈의 하이드록시알킬기, C₂~C₈의 알콕시알킬기, 또는 벤질기를 나타내고; R₂는 수소원자 또는 탄소수 1 또는 3의 직쇄상, 분쇄상 알킬기를 나타내고; ℓ 과 m은 스티렌-부타디엔 공중합체를 구성하는 단량체의 개수비를 나타내는 것으로서 ℓ +m=1이고, 이때 ℓ 은 0.15 내지 0.5 범위의 수이고; p와 q는 스티렌-부타디엔 공중합체와 상기 공중합체의 말단에 결합된 사슬이동제의 중량비를 나타내는 것으로서 p가 100 중량부일 때 q는 0.01 내지 5 중량부이고; n은 1 내지 4,000의 정수이다)

[0017] 또한, 본 발명은 상기 화학식 2로 표시되는 말단변성 스티렌-공역디엔 공중합체 100 중량부에 실리카 50 ~ 90 중량부를 배합시킨 유무기 복합체를 그 특징으로 한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 친수성 사슬이동제는 중합체의 분자량 조절제로서의 역할이외에도, 화학구조상 아크릴레이트 반복단위 구조를 가지고 있고 말단에는 트리클로로메틸 관능기가 결합되어 있음으로써 유화중합 과정 중에 마이셀로의 분산이 용이하여 유화 공중합체 내에 아크릴레이트 반복단위 구조의 도입이 용이하도록 하는 효과가 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 유화중합 스티렌-부타디엔 공중합체(E-SBR)는 고분자 사슬 말단에 친수성 아크릴레이트기가 도입되어 있음으로써, 공중합체 자체의 극성을 향상시켜 공중합체의 실리카에 대한 친화도를 극대화하는 효과가 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 말단변성 스티렌-공역디엔 공중합체에 실리카를 배합한 유무기 복합체는 회전저항(Rolling resistance) 등의 물성이 우수하며, 자동차 타이어의 트레드 재료로 사용되어서는 히스테리시스를 작게 하고, 타이어의 습윤 저항(Wet traction)을 크게 하며, 나아가 타이어의 내마모성을 향상시키는 효과가 있다. 따라서, 본 발명의 유무기 복합체는 타이어, 신발창, 고무 호스, 또는 고무 벨트로 이루어진 고무제품 제조에 유용하게 사용되며, 특히 마모, 정지 및 연비 특성이 우수한 타이어 재료로 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 제조에 1과 2에서 제조된 사슬이동제에 대한 분자량 분포 곡선이다.

도 2는 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 말단 변성 SBR 공중합체에 대한 분자량 분포 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명은 말단에 트리클로로메틸 관능기가 결합된 친수성 사슬이동제와, 상기 사슬이동제를 이용하여 제조된 말단 변성 스티렌-부타디엔 공중합체와, 상기 말단 변성 스티렌-부타디엔 공중합체에 실리카를 배합한 유무기 복합체에 관한 것이다.

[0023] 이와 같은 본 발명을 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.

[0024] 본 발명이 특징으로 하는 친수성 사슬이동제는 상기 화학식 1로 표시되는 텔로머(Telomer)이다. 상기 화학식 1로 표시되는 친수성 사슬이동제는 아크릴레이트계 단량체와 사염화탄소(carbon tetrachloride)를 비활성 탄화수소 용매와 자유라디칼 개시제를 이용한 중합반응을 수행하여 제조한다.

[0025] 이때, 아크릴레이트계 단량체로는 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴

레이트, 프로필 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 메톡시에틸 메타크릴레이트, 에톡시에틸 메타크릴레이트, 부톡시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트 등으로부터 선택하여 사용할 수 있다. 바람직하기로는 아크릴레이트계 단량체로서 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타아크릴레이트, 에틸 메타아크릴레이트를 사용하는 것이다.

[0026] 탄화수소 용매로는 탄소수 5 내지 10의 직쇄상, 분쇄상, 고리상의 지방족 탄화수소 용매, 또는 탄소수 6 내지 15의 방향족 탄화수소 용매를 사용할 수 있다. 바람직하기로는 탄화수소 용매로서 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔을 사용하는 것이다.

[0027] 자유라디칼 개시제로는 당업계에서 사용되는 통상의 유화중합 개시제로서 과황산 칼륨과 같은 과황산계, 벤질 퍼옥사이드, 디큐밀 퍼옥사이드, 메탄하이드로퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드계, 2,2'-아조비스(이소부틸아미딘)디하이드로클로라이드와 같은 아조계, 레독스 개시 시스템 등 중에서 단종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다.

[0028] 상기 아크릴레이트계 단량체와 사염화탄소를 중합하여 제조된 상기 화학식 1로 표시되는 친수성 사슬이동체는 겔투과크로마토그래피(GPC)로 측정된 중량평균 분자량(Mw)이 1,000 ~ 500,000 g/mol 범위이며, 바람직하게는 1,000 ~ 20,000 g/mol 범위하다. 친수성 사슬이동체의 중량평균 분자량이 상기 범위를 초과하면 실리카 분산성에 도움을 주지 못하며, 또한 사슬 이동반응에 불리한 영향을 미칠 수 있게 된다.

[0029] 또한, 본 발명이 특징으로 하는 상기 화학식 2로 표시되는 말단 변성 스티렌-부타디엔 공중합체는 유화중합 스티렌-부타디엔 공중합체(E-SBR)의 말단이 상기 화학식 1로 표시되는 친수성 사슬이동체에 의해 변성된 구조를 가진다.

[0030] 일반적으로 알려진 유화 중합의 기전적 특성상 E-SBR의 사슬에 친수성 기능을 도입하는 것이 용이하지 않으나, 본 발명에서는 상기 화학식 1로 표시되는 친수성 텔로머를 사슬이동제로 사용함으로써 고분자 말단에 거대 친수성 그룹을 도입할 수 있게 되었다.

[0031] 상기 화학식 2로 표시되는 말단 변성 스티렌-부타디엔 공중합체는 통상의 유화중합 스티렌-부타디엔 공중합체(E-SBR) 제조를 위한 유화중합에 의해 제조되되, 다만 사슬이동제로서는 상기 화학식 1로 표시되는 텔로머를 사용하여 제조한다. 구체적으로 스티렌 단량체와 부타디엔 단량체로 이루어진 단량체 혼합물 100 중량부에 상기 화학식 1로 표시되는 사슬이동제 0.01 ~ 5 중량부, 라디칼 개시제 0.05 ~ 3 중량부, 유화제 0.1 ~ 10 중량부 등을 포함시켜 유화 중합하여 상기 화학식 2로 표시되는 말단 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조한다. 또한, 유화중합은 0 ~ 70°C 온도에서 4 ~ 48 시간 정도 수행한다. 유화 중합온도가 0°C 미만으로 낮으면 중합반응이 활성화되지 않는 문제가 있고, 70°C를 초과하는 고온 조건에서 중합 반응하면 겔이 형성되는 문제점이 발생할 수 있으므로, 상기 온도범위를 유지하는 것이 좋다.

[0032] 스티렌-부타디엔 공중합체 제조에 사용되는 단량체 혼합물은 스티렌 단량체 10 ~ 50 중량%와 부타디엔 단량체 50 ~ 90 중량%로 이루어진다. 단량체의 혼합비율에 있어, 스티렌 단량체의 함량이 상대적으로 너무 적으면 인장강도를 비롯한 기계적 물성이 저하하는 문제가 생길 수 있고, 부타디엔 단량체의 함량이 상대적으로 너무 적으면 탄성 및 내마모도가 저하하는 문제가 발생할 수 있으므로, 가능한 한 상기한 단량체 혼합비율을 유지하는 것이 좋다. 스티렌 단량체로는 스티렌을 일반적으로 사용하나, 알파-메틸스티렌, o-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-tert-부틸스티렌, 디메틸스티렌, 비닐톨루엔, 비닐자일렌, 디페닐에틸렌 및 비닐 나프탈렌 등도 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다. 부타디엔 단량체로는 1,3-부타디엔, 클로로부타디엔 또는 이소프렌이 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0033] 사슬이동제는 공중합체의 친수성 부여를 목적으로 사용되며, 또한 사슬이동제의 사용량 조절에 의해 제조된 공중합체의 중량평균 분자량을 조절할 수도 있다. 중량평균 분자량이 십만 내지 삼백만 범위인 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하는 경우, 단량체 혼합물 100 중량부를 기준으로 상기 화학식 1로 표시되는 사슬이동제는 0.01 ~ 5 중량부 범위로 사용하는 것이 좋다.

[0034] 라디칼 개시제는 당업계에서 사용되는 통상의 유화중합 개시제로서, 상기 사슬이동제 제조방법에서 예시한 성분들로부터 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 과황산 칼륨과 같은 과황산계, 벤질 퍼옥사이드, 디큐밀 퍼옥사이드, 메탄하이드로퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드계, 2,2'-아조비스(이소부틸아미딘)디하이드로클로라이드와 같은 아조계, 레독스 개시 시스템 등 중에서 단종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다. 라디칼 개시제는

단량체 혼합물 100 중량부를 기준으로 0.05 ~ 3 중량부 범위로 사용할 수 있다. 라디칼 개시제이 사용량이 0.05 중량부 미만이면 중합 개시 효율이 떨어지는 문제가 발생하고, 3 중량부를 초과하여 과량으로 사용하면 저분자량의 공중합체가 생성되는 문제가 발생 할 수 있다.

[0035] 유화제로는 음이온, 양이온, 비이온성 계면활성제 등으로부터 선택된 단종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 바람직하게는 알킬설페이트 금속염, 알킬알릴설포닉산 금속염, 알킬포스페이트 금속염, 알킬설페이트 암모니움염, 알킬아릴설포닉산 암모니움염, 알킬알릴설포닉산 암모니움염, 알릴설포닉산 암모니움염, 알킬포스페이트 암모니움염 중에서 선택된 단종 또는 2종 이상을 사용하는 것이 좋다. 이때, 알킬 또는 아릴 사슬은 탄소수가 5 ~ 20 개이며, 탄소수가 5 미만이거나 20을 초과 시 계면활성력이 떨어지는 문제가 발생할 수 있다. 더욱 바람직하게는 도데실벤젠설포닉산, 로진산, 지방산, 라우릴설포닉산 및 헥사데실설포닉산 중에서 선택된 산(acid)의 금속염 또는 암모니움염을 사용하는 것이 좋다. 상기 유화제는 단량체 혼합물 100 중량부를 기준으로 0.1 ~ 10 중량부 범위로 사용할 수 있다. 상기 유화제의 사용량이 0.1 중량부 미만이면 마이셀이 형성하지 않는 문제가 발생할 수 있으며, 10 중량부를 초과하여 사용하면 마이크로에멀전이 형성되어 저분자량의 공중합체가 생성되는 문제가 발생할 수 있으므로, 상기 범위 내에서 사용하는 것이 좋다.

[0036] 이상에서 설명한 조건에서 유화중합하여 제조된 상기 화학식 2로 표시되는 말단 변성 스티렌-부타디엔 공중합체는 입자크기가 20 ~ 200 nm인 분말로 제조된다. 또한, 중량평균 분자량(Mw)은 100,000 ~ 3,000,000 g/mol 범위이며, 바람직하기로는 1,000,000 ~ 2,500,000 g/mol 범위를 유지한다. 제조된 말단 변성 스티렌-부타디엔 공중합체의 중량평균 분자량이 상기 범위 미만이면 고분자의 물성이 저하될 수 있고, 상기 범위를 초과하면 겔 발생, 점도의 과도한 상승으로 가공성에 문제가 발생할 수 있으므로 상기 분자량 범위를 갖는 공중합체를 제조하는 것이 좋다. 상기한 바대로 제조된 공중합체의 분자량에 따라 물성이 달라질 수 있으므로 적용분야에 따라 적절히 제조되는 공중합체의 분자량을 조절하며, 앞서 설명한 바와 같이 스티렌-부타디엔 공중합체의 분자량은 상기 화학식 1로 표시되는 사슬이동제의 사용량으로 충분히 조절이 가능하다. 예컨대 탄성과 높은 기계적 물성이 요구되는 분야에 적용되는 공중합체를 제조하고자 한다면, 가능한 한 고분자량의 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하여 사용한다. 그리고 가공성 개선 효과가 요구되는 분야에 적용되는 공중합체를 제조하고자 한다면, 가능한 저분자량의 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하여 사용한다.

[0037] 또한, 본 발명이 특징으로 하는 유무기 복합체는 상기 화학식 2로 표시되는 말단 변성 스티렌-부타디엔 공중합체 100 중량부와 실리카 50 ~ 90 중량부를 포함하여 이루어진 실리카 복합체이다.

[0038] 상기 화학식 2로 표시되는 말단 변성 스티렌-부타디엔 공중합체는 말단이 친수성 거대 관능기를 포함하고 있으므로 실리카에 대한 분산성 및 상용성이 우수하다. 따라서 본 발명의 유무기 복합체는 타이어, 신발창, 고무 호스, 고무 벨트 등 고무제품 제조분야에서 고무소재를 대체하여 사용될 수 있다. 특히, 실리카에 대한 우수한 분산 특성으로 인하여 타이어재료로 적용 시 습윤저항(Wet traction) 특성의 향상으로 자동차 제동 성능의 개선뿐만 아니라 회전저항(Rolling resistance)도 감소시켜 자동차 연비 향상에 기여할 수 있다. 하기의 제조예에서는 자동차 타이어의 트레드 제조에 사용되는 통상의 조성물에 스티렌-부타디엔 공중합체와 실리카를 포함시킨 예가 기재되어 있기도 한다. 즉, 스티렌-부타디엔 공중합체 100 중량부와 실리카 50 ~ 90 중량부 그리고 통상의 첨가제로서 산화아연 1 ~ 10 중량부, 스테아르산 1 ~ 10 중량부, 프로세스 오일 10 ~ 50 중량부, 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 디설파이드 1 ~ 10 중량부, 산화방지제 0.1 ~ 5 중량부, 황 0.1 ~ 5 중량부, 가황촉진제 0.1 ~ 5 중량부를 포함시켜, 타이어의 트레드 조성물을 제조할 수 있다. 하기 제조예에서 제조된 시편의 물성비교를 통해 확인되듯이, 본 발명이 제안하는 유무기 복합체는 타이어로서 요구되는 물성을 모두 만족시킬 수 있다.

[0039] 이상에서 설명한 바와 같은 본 발명은 하기의 실시예 및 제조예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이들 실시예 및 제조예에 의해 한정되는 것은 결코 아니다.

[0040] [제조예] 사슬이동제의 제조

[0041] 제조예 1~3.

[0042] 250 mL 반응기에 중합용매로서 벤젠, 메틸 메타크릴레이트(MMA), 사염화탄소(CCl₄)를 순서대로 넣고 질소 치환

후 고무마개로 막았다. 중합개시제로서 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 5×10^{-3} mole/L를 정량한 후, 벤젠 용매에 녹여 실린지를 사용해 주입하였고, 다시 질소 치환 후 80℃에서 중합을 시행하였다. 중합이 종료되면 메탄올에 여러 번 침전시켜 충분히 정제한 후 상온에서 2일간 건조시켜 겔투과크로마토그래피(GPC)를 통해 중량평균 분자량을 측정하였다. 제조예 1과 2에서 제조한 사슬이동제에 대한 분자량분포곡선을 도 1에 첨부하였다.

표 1

[0043]

구 분	단량체 조성		반응시간	중량평균분자량 (g/mol)
	단량체(M)	[CCl ₄]/[M], 몰비		
제조예 1	메틸 메타크릴레이트	5	3 시간	38,120
제조예 2	메틸 메타크릴레이트	0.2	5 시간	186,000
제조예 3	에틸 메타크릴레이트	5	3 시간	42,500

[0044]

[0045]

[실시예] 말단 변성 SBR 공중합체의 제조

[0046]

실시예 1~3 및 비교예 1.

[0047]

10℃에서 5 L의 압력반응기에 물 1500 mL, 로진산나트륨 25 g, 지방산나트륨 35 g, 스티렌 40 g, 1,3-부타디엔 60 g, 하기 표 2에 나타낸 사슬이동제 5 g, 메탄 하이드로퍼옥사이드 1.0 g, EDTA 0.5 g, 페로스 설페이트 0.1 g 을 연속 투입하면서 10시간동안 교반하였다. 반응 정지를 위해 다이에틸하이드록시아민 1.0 g을 투입하였다. 라텍스 응집을 위해 20% 황산 수용액 20 g을 투입하고, 스트리핑 공정과 건조 공정을 거쳐 말단 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다. 분자량은 겔투과크로마토그래피(GPC)를 통해 확인하였다. 실시예 1과 비교예 1에서 제조한 말단 변성 SBR 공중합체에 대한 분자량분포곡선을 도 2에 첨부하였다.

표 2

[0048]

구분			실시예			비교예 1	
			1	2	3		
사 용 성 분 (g)	단량체	스티렌	40	40	40	40	
		1,3-부타디엔	60	60	60	60	
	사 슬 이 동 제	제조예 1	0.5	-	-	5	
		제조예 2	-	0.5	-	-	
		제조예 3	-	-	0.5	-	
		t-도테실메르캡탄	-	-	-	0.5	
	유 화 제	로진산나트륨	2.5	2.5	2.5	2.5	
		지방산나트륨	3.5	3.5	3.5	3.5	
	중 합 개 시 제	메탄 하이드로퍼옥사이드	0.1	0.1	0.1	0.1	
		EDTA	0.05	0.05	0.05	0.05	
		페로스 설페이트	0.01	0.01	0.01	0.01	
	중 합 정 지 제	다이에틸하이드록시아민	0.1	0.1	0.1	0.1	
	수율(%)			68	60	61	62
	중량평균 분자량 (g/mol)			593,000	580,000	565,000	484,800

[0049]

[0050]

상기 표 2에 의하면, 본 발명이 제안한 바대로 상기 화학식 1로 표시되는 친수성 사슬이동제를 사용하여 유화중합하여 제조된 스티렌-부타디엔 공중합체는 안정된 에멀전 형성으로 수율이 높게 유지되었고, 공중합체의 분자량 조절도 용이하였다.

[0051] [참조예] 유무기 복합재의 제조

[0052] 참조예 1~3 및 비교참조예 1~2.

[0053] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1에서 제조된 공중합체, 또는 상용 공중합체와 실리카를 포함하는 복합재를 이용하여 자동차 타이어의 트레드(tread) 시트(sheet)를 하기 방법으로 제조하였다.

[0054] 하기 표 3에 나타난 바와 같은 조성비에 의해, 공중합체 100 g, 실리카(Zeosil 175) 70 g, 프로세스 오일 37.5 g, 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 디실파이드 (Degussa Co., Si69) 5.5 g, 산화방지제로서 파라-페닐렌디아민 (금호석유화학, 6-PPD) 1 g, 산화아연 3 g, 스테아르산 2 g을 순차적으로 밀폐식 혼합기(벤버리믹서)에 투입하였다. 120 °C, 60 rpm의 조건으로 6분 30초간 혼련하는 1차 배합 단계를 거친 다음, 가공온도를 60 °C로 낮추었다. 1차 배합물에 황 2.2 g, 가황촉진제로서 N-시클로헥실-2-벤조티아질선폰아마이드 2.8 g을 투입하고, 60 °C에서 50 rpm의 속도로 3 분간 교반 및 혼합하여 2차 배합물을 제조하였다. 그 후, 2 mm 두께의 롤에서 평평한 시트 형태로 가공한 후 24 시간을 방치하였다. 가황 공정은 160 °C의 핫 프레스에서 160 kgf/cm² 이상의 압력으로 10 분간 가압하여 물성 측정용 시편 2 mm 두께의 시트로 제조하였다.

[0055] 제조한 시편에 대한 물성을 측정하여 하기 표 3에 나타내었다. 여기서, 가공성은 컴파운드 무니점도 (Compound ML)로 판단하였으며, 인장특성은 ASTM D412 방법, 습윤정지 특성은 히스테리시스(tan δ) 방법, 마모성은 DIN 방법에 의거하여 판단하였다.

표 3

[0056]

구분		참조예			비교참조예 1		
		1	2	3			
사용성 분 (g)	공 중 합 체	실시예 1	100	-	-	-	
		실시예 2	-	100	-	-	-
		실시예 3	-	-	100	-	-
		비교예 1	-	-	-	100	100
	실리카	70	70	70	70	70	
	프로세스 오일	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	
	Si69	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	
	6-PPD	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	ZnO	3	3	3	3	3	
	스테아르산	2	2	2	2	2	
	황	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	
가황촉진제	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8		
가공성	Comp ML (1+4, 100°C)	124	131	118	111		
인장 물성	Hardness (Shore A)	68	69	66	65		
	M-300% (kgf/cm ²)	198	195	193	175		
	T.S. (kgf/cm ²)	230	221	226	174		
	E.B. (%)	450	434	448	325		
동적 물성	Tg, °C	-5.4	-5.7	-6.1	-5.9		
	Tan δ (at 0°C)	0.898	0.871	0.878	0.729		
	Tan δ (at 70°C)	0.097	0.092	0.098	0.121		
마모	마모량(g)	0.134	0.157	0.148	0.249		

*SBR1721: 스티렌-부타디엔 공중합체, 금호석유화학 제품

[0057]

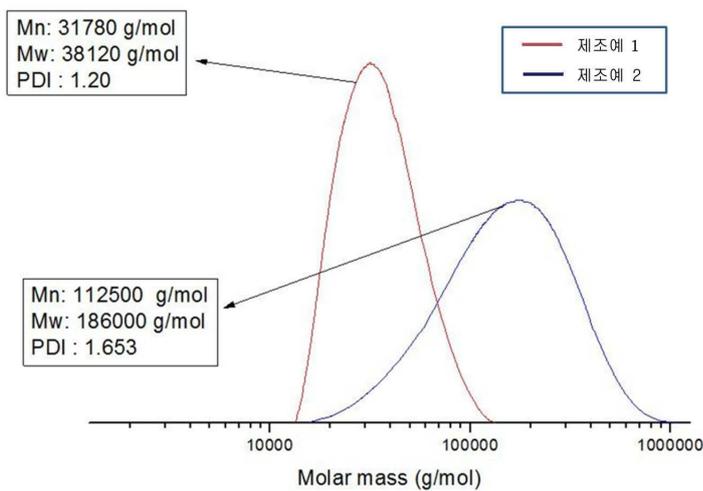
[0058] 상기 표 3에 의하면, 본 발명의 말단 변성 공중합체에 실리카를 배합한 복합재는 타이어 트레드 소재로 사용되어 가공성, 인장특성, 동적물성 및 내마모특성이 모두 우수함을 알 수 있다. 특히, 습윤정지능력 (tan δ, 0°C)과 회전저항특성 (tan δ, 70°C)에서 탁월한 결과를 얻었다.

산업상 이용가능성

- [0059] 이상에서 살펴본 바와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 친수성 사슬이동제에 의해 말단 변성된 상기 화학식 2로 표시되는 말단 변성 스티렌-부타디엔 공중합체는 유화중합과정 중에 안정된 에멀전이 형성되어 고수율로 고분자 합성이 가능하다.
- [0060] 또한, 본 발명의 공중합체는 실리카 무기재와의 친화성이 우수하여 실리카 복합재로 제조되어서는 각종 고무소재를 대체하여 사용되어 고무 본연의 우수한 물성을 유지하면서도 습윤정지능력, 회전저항특성 등의 동적물성을 크게 향상시킨다.
- [0061] 따라서, 본 발명은 타이어, 신발창, 고무 호스, 고무 벨트 등의 고무 제품 제조분야에서 고무재료로서 유용하게 사용될 수 있다.

도면

도면1



도면2

