

고무-용매의 상호 작용

김 대 영 · 하 창 식 · 조 원 제

1. 서 론

고무는 순수한 성분으로부터 아주 작은 환경 오염까지의 농도에서 여러 가지 액체 혹은 기체에 노출된다. 본 자료에서는 SBR, NBR, EPDM, CR, 및 NR 등에 대한 유기 용매의 이동과 분산에 대해 문헌을 통해 소개하기로 한다. 고분자 필름을 통한 작은 유기 분자들의 이동과 흡착의 연구에서 중심적 문제의 하나는 주어진 계에 대해서 확산계수(D), 흡착(S), 그리고 침투(P) 상수를 농도와 온도의 함수로 측정하는 것이다. 고분자-용매의 상호작용 연구에 이용되는 정량적 혹은 반정량적인 많은 이론적 모델들이 제안되어 있는데 이것들은 대부분 Fickian 흡착 결과를 응용한 것이다. 이들은 크게 2가지 방법으로 분류되는데 하나의 방법은 흡착 곡선의 초기 기울기 자료를 이용하는 것이고, 다른 하나는 시간 의존 흡착량, Mt의 비율에 근거하여 평형값, M∞에 접근해가는 것이다. 확산이 농도에 의존하지 않을 경우 확산계수는 다음 식을 이용해서 계산된다.

$$D = \pi(h\theta/4M\infty)^2 \quad (1)$$

여기서 θ 는 두께 h의 고분자 샘플이 50%의 평형에 도달하기 전 흡착 곡선의 직선 부분의 기울기이다. 이 경우 흡착이나 분리의 측정으로, 주어진 고분자-용매계 내에서의 D를 간단히 계산할 수 있다. 그럼에도 불구하고 고분자의 팽윤이 일어난다면, 분산이 극단적으로 농도 의존성이 되어 위의 식은 사용할 수가 없게 된다. 흡착과 이동의 알려진 결과의 대부분은 다음 실험 항으로 분석될 수 있다.¹⁻³⁾

$$Mt/M\infty = kt^n \quad (2)$$

여기서 k는 고분자-용매계의 불변 상수이고 지수 n은 이동 과정의 종류를 나타낸다. 그러므로 만약 Fickian 분산(case 1)에서 log t에 대한 log(Mt/M∞)의 흡착 결과를 분석한다면 n은 0.5에 가깝다. Non-Fickian 과정(혹은 case 2)에서는 n은 1에 가깝다고 보고된다. 몇몇 고분자-용매계에 대해서 n의 값은 1을 초과함에 관찰되었고,^{4,5)} 이것들은 Super Case II 과정의 범주에 속한다. 농도 의존성 확산 혹은 흡착에 대하여 흡착 곡선(즉 무게 수율 vs. t^{0.5} 곡선)은 유리상 고분자에서 관측되는 것처럼 S자 모양이 관찰된다.⁶⁾ 유리상 고분자에서 용매의 분산과 흡착은 고무상 고분자에서 보다 훨씬 더 복잡하다고 알려져 있다.

위에서 언급한 확산 이례성은 고무상 고분자에서

자주 관찰된다. 이런 문제의 중요한 부분은 그물 구조(network)의 팽윤에 의해서 일어나는데 이것은 고분자 구조의 용매 침투에 기인한다. 용매 침투는 고분자 구조를 통한 용매 분자의 확산을 포함한다. 완화와 확산의 상대적 비는 확산 Deborah 수, De에 의해 묘사된다. 완화 조절 이동 과정은 De(고분자의 특성 완료 시간과 특성 침투 분산 시간의 비)의 계산에 의해서 예상할 수가 있다. Urenfas 등^{7,8)}이 관측한 바에 따르면 De=1일 때 완화가 확산 과정을 조절하고 non-Fickian 과정이 우세하다. De > 1 혹은 De < 1일때 Fickian 과정(mechanism)이 적용된다.

최근에 Aminabhavi 등은 3차원 확산 문제에 기초한 그들의 자료를 분석하려고 시도했었다.⁹⁾ 매우 팽윤이 큰 고분자에 대해서는 효과적인 확산계수에 대한 보정을 행한다. 이 보정은 디스크 형태의 고분자 시료의 축방향과 원주 방향에서 용매 확산의 고려를 포함하고 Shen과 Springer¹⁰⁾에 의해 제안된 접근 방식에 기초를 두고 있다.

$$D = D_0 \cdot [1 \times h/r \times h/2\pi r]^2 \quad (3)$$

여기서 h와 r은 고분자 시료의 평균 두께와 반지름, D₀는 농도 비의존성 확산 계수이다.

2. 자료의 개관

지난 30년 이상에 걸쳐서 고무-용매계에 대한 광범위한 문헌들이 축적되어져 왔다. 고무 종류에 따른 용매효과는 고무 공업의 초기부터 고분자 과학자와 기술자의 커다란 관심의 대상이었다. 고무의 용해도와 팽윤 거동은 첨가제의 존재여부와 가황 공정에 의해 큰 변화를 일으키고, 팽윤의 열역학은 평형 팽윤 자료나 계수 결정에 의해서 계산될 수 있는 양이나 그물 구조, 가교 밀도에 의해서 효과적으로 연구될 수 있다.

Dannenberg¹¹⁾는 합성 고무의 평형 팽윤시의 부피 감소에 의한 표면 면적의 너비 범위와 다양한 카본

블랙의 효과를 연구했다. 카본블랙의 표면 범위나 입자 크기는 팽윤에 영향을 주지 못하며 계면에서의 고무 충전의 화학적 상호작용의 가능성은 없는 것으로 보고하였다.

Boonstra와 Dannenberg는 천연고무와 SBR-1500, 부틸고무, 클로로프렌, 그리고 니트릴 고무의 클로로포름, 아세톤, 벤젠 그리고 헥산에서의 평형 팽윤 자료를 제시했다. 사용된 충전제는 channel 및 furnace black, 미세 규토, 합성 규산염, 그리고 하드클레이이다. 연구의 목적은 matrix 팽윤의 감소가 충전제, 고무, 용매의 종류에 의존하느냐를 결정하는 것이었다. 표 1에 고무 평형 팽윤의 자료를 첨가제 첨가의 함수로 나타내었는데 이것으로부터 팽윤의 정도는 가장 좋은 용매가 헥산인 부틸 고무를 제외한 모든 고무에 대해, 클로로포름에서 가장 큰 것이 관찰된다. 극성이 강한 니트릴 고무는 헥산에서 가장 낮은 팽윤을 보여주고 아세톤에서는 벤젠에서와 비슷하게 되는데, 이것을 제외한 모든 고무에서는 아세톤에서 가장 낮은 팽윤을 보여준다. 벤젠의 용매력은 모든 고무에서 클로로포름의 용매력을 따른다. 벤젠은 거의 모든 고무에 대해서 좋은 용매로 작용하지만 아세톤이나 클로로포름 같은 극성용매는 니트릴 고무나 클로로프렌 같은 극성고무에 대해서 높은 팽윤을 보여준다. 어떤 충전제 특히 카본블랙은 충전제의 부피첨가와 비례하여 팽윤의 감소를 유도한다. 이 효과는 특정한 용매나 탄성체에 대해서 명확하지는 않다. 충전제 첨가량이 증가됨에 따라서 명백히 고무 팽윤은 감소된다. 이것은 카본블랙이 사용된 경우이다. 표 1에서 알 수 있는 것처럼 몇몇 예외가 있음에도 불구하고 카본블랙 외의 충전제도 팽윤에서 대부분 감소를 일으킨다.

Week와 McLeod^{12,13)}는 사람 피부를 통한 벤젠의 흡수 방지에 대한 자료를 얻기 위해 벤젠에 의한 보호 침투를 연구하였는데 그 결과는 표 2와 같다. 이 연구는 역시 고무에 대한 용매 침투의 연구에 대한 이해를 도와준다.^{12,13)} 보호 물질의 샘플을 벤젠 속에

표 1. 용매별 고무의 평균 팽윤 결과

첨가제 종류	첨가량 (phr)	Chloro- form	Ace- tone	Ben- zene	Hexane
I. 천연고무					
Rubber vul- canize		460	18.0	370	265
EPC black	5	625	14.1	355	270
	10	550	13.4	410	300
	20	470	13.8	370	275
	30	390	14.0	295	220
Fumed silica	5	760	15.1	420	310
	10	535	14.7	400	290
	20	535	14.0	440	330
	30	485	16.8	415	305
Precipitated SiO ₂	5	695	14.8	380	285
	10	505	13.5	380	270
	20	620	17.5	500	390
	30	685	22.0	500	410
Precipitated Ca metasili- cate	5	110	13.0	590	460
	10	600	14.5	450	325
	20	610	18.0	470	355
	30	560	17.0	415	305
Hard clay	5	650	14.6	355	265
	10	440	14.0	330	245
	20	420	13.4	210	235
	30	390	12.0	295	230
II. SBR 1500					
Rubber vul- canize		580	15.5	525	175
EPC black	5	635	17.3	470	155
	10	535	17.9	445	155
	20	425	14.9	350	160
	30	365	13.6	320	90
Fumed silica	5	490	15.0	395	145
	10	475	16.0	400	150
	20	470	15.0	395	125
	30	485	14.0	410	110
Precipitated SiO ₂	5	530	15.4	450	150
	10	650	14.4	465	160
	20	485	13.4	410	170
	30	495	12.5	410	100
Precipitated Ca metasili- cate	5	520	16.0	430	145
	10	505	14.9	465	150
	20	475	14.0	480	180
	30	455	13.3	390	100
Hard clay	5	490	14.4	400	142
	10	475	16.1	390	145
	20	530	12.5	459	200
	30	575	8.4	485	120
III. 부틸고무					
Rubber vul- canize		350	5.5	185	340
EPC black	5	345	5.3	305	450
	10	310	7.0	310	440
	20	295	7.8	160	305
	30	290	6.5	165	300
Fumed silica	5	375	5.1	320	570
	10	300	7.7	330	465
	20	380	8.2	195	375
	30	340	10.1	180	360
Precipitated SiO ₂	5	375	4.7	315	470
	10	335	6.3	315	460
	20	315	5.4	170	320
	30	-	-	-	-
Precipitated Ca metasili- cate	5	400	4.9	320	485
	10	335	6.2	280	455
	20	315	5.4	170	320
	30	285	6.8	160	300
Hard clay	5	360	5.1	310	460
	10	335	7.4	320	460
	20	340	7.7	175	355
	30	370	8.0	795	380
IV. 클로로프렌					
Rubber vul- canize		520	48.0	450	56.0
EPC black	5	505	37.6	435	49.9
	10	585	45.0	485	57.0
	20	375	29.0	320	-
Fumed silica	5	555	41.0	465	55.0
	10	585	45.0	485	57.0
	20	460	32.0	380	-
	30	305	36.0	295	52.0

Precipitated SiO ₂	5	490	39.7	415	58.1
	10	530	42.6	445	55.1
	20	465	33.5	360	48.4
Precipitated Ca metasilicate	5	505	38.8	410	52.5
	10	480	41.8	395	56.6
	20	460	28.5	365	-
Hard clay	5	580	39.0	475	50.0
	10	625	43.0	520	56.0
	20	500	32.0	415	-
V. NBR					
Rubber vulcanize		630	250	290	25.1
EPC black	5	460	240	285	16.5
	10	630	233	280	7.6
	20	605	231	265	6.3
	30	530	210	245	6.2
Fumed silica	5	660	275	320	18.0
	10	660	250	375	6.3
	20	635	260	270	4.3
	30	650	270	270	4.3
Precipitated SiO ₂	5	515	275	320	15.5
	10	730	263	300	3.9
	20	738	366	377	2.2
	30	750	281	305	4.6
Precipitated Ca metasilicate	5	640	240	285	26.5
	10	740	258	300	8.9
	20	700	259	270	1.5
	30	680	267	280	3.5
Hard clay	5	655	275	305	16.8
	10	740	265	304	8.1
	20	770	270	290	6.4
	30	720	265	295	6.2

실온에서 7일간 담근 후 담금 이후와 이전의 무게를 측정함으로써 벤젠의 흡착률을 얻고 벤젠에서의 침투 시간과 연관지은 것이다. 이 실험을 위해 선택된 물질은 천연고무 라텍스, 니트릴 라텍스, 클로로프렌 라텍스, 다른 비닐 고분자 물질을 포함해서, 부틸 그리고 수술통 고무 라텍스를 포함하였다. 이러한 고무들 중 어떤 것도 벤젠 침투에 대해 완전한 비

표 2. 벤젠에서의 보호 의류 재료의 무게 비율(7일)

보호의류재료	제조원	중량 증가율(%)	부피 변화율(%)	D×10 ⁶ cm ² /s
천연고무 라텍스 (18mil)	Surety rubber	351	383	697
클로로프렌 라텍스 (25mil)	David's glove	176	284	34
NBR 라텍스	Interex Corp.	165	182	21

투과성인 것은 없다.

고무 보호 물질의 침투성 연구는 이미 만들어진 유기 용액¹⁴⁻¹⁹⁾에 대한 장갑재료로의 사용여부를 결정할 수 있다. 이러한 결과는 짧은 시간 노출에 사용되어 질수록 좋은 보호물질임을 나타낸다. Sanson과 Tewari¹²⁾는 천연고무, 클로로프렌, 니트릴-부타디엔 고무, 부틸 고무 그리고 천연고무와 클로로프렌의 블렌드로 만든 보호 의류재료로의 벤젠의 증기 침투의 결과를 보고했다. 이 자료들은 두가지 다른 벤젠 기체의 농도에 따라 표 3에 나타나 있다. 항상 벤젠 기체에 노출되어서 이런 장갑을 끼고 일하는 공장 노동자들에 대한 이 물질의 유용성에 대해서는 이미 많은 연구가 되어있다. 이 연구의 결과는 다른 고무-벤젠계에 대한 문헌²⁰⁻²³⁾과 비교해 볼 때 잘 들어 맞는다.

Waksman 등은²⁴⁾ 최근에 고무의 팽윤과 증기 흡착 실험을 통해 카본블랙이 소량 포함하는 일부 가공된

표 3. 보호의류재료에서의 벤젠증기의 이동상수

재 료	D×10 ⁹ (cm ² /s) for		S×10 ² (g/g) for	
	0.032 μg/cm ³	360 μg/cm ³	0.032 μg/cm ³	360 μg/cm ³
천연고무	3.0	20	1.4	58.0
NBR	1.0	3.1	0.45	61.0
천연고무+클로로프렌 블렌드	5.0	18.0	1	60.0
클로로프렌	2.0	8.7	0.81	41.0
부틸고무	<10 ⁻⁹ cm ²	3.1	0.44	18.0

천연고무에로의 틀루엔 확산을 연구하였다. 평형 팽윤에서 약간의 차이가 관측되었고 흡착 등온선은 모든 카본블랙샘플에서 활동도가 0.9에 이르기까지 겹쳐짐이 가능하다.

Hayes와 Park는 천연고무에서 벤젠의 확산을 낮은 농도에서는 증기흡착 방법²²⁾에 의해 높은 농도에서는 간접계적 방법²⁵⁾에서의 농도 기여 결정에 의해 연구하였다. 이 연구의 결과는 Fujita²⁶⁾에 의해서 요약되었다. 고무의 팽윤이 이소옥탄 존재하에서 카본블랙이 함유된 SBR의 가황 속도론이 연구되어져 왔다.²⁷⁾ 고무 가황시 확산은 침투 농도와 더불어 증가한다. 20 phr 첨가할 때나 HAF black을 더 많이 첨가시키면 초기 팽윤 속도가 감소한다. 같은 부피를 첨가(50 phr)할 때 아세틸렌, SRF, HAF 그리고 MT black의 순으로 평형 팽윤은 증가한다.

연구 노력의 결과^{28~30)}로 Lawandy와 Helaly³¹⁾가 카본블랙의 종류와 첨가량이 다른 클로로프렌 고무 가황체에서 클로로포름의 분산을 연구했다. 표 4에 이 결과가 실려있다. 고무 가황체로의 클로로포름의 침투 속도는 다음과 같은 요소에 의존한다. 1) 사슬 끝과 사슬 꼬임의 밀도, 2) 고무의 가교 밀도, 3) 고분자와 용액의 용해도 파라미터, 그리고 4) 충전제의 종류와 양에 의존되며 침투 속도는 입자들의 크기가 적을수록 증가한다.

Meerwall과 Fergusson³²⁾은 51°C에서 cis-폴리이소프렌과 SBR고무내의 *n*-옥탄으로 부터 *n*-헥사트리아톤탄(C₃₆)까지 10가지 파라핀 탄화 수소용매의 확산을 연구하였다. 이 결과들을 표 5에 나타내었는데 파라핀 탄화수소의 탄소 원자수가 증가함에 따라 확산계수가 감소함을 보인다. 이동 마찰계수와 파라핀 분자 질량 사이의 대략적 관계를 세우기 위해서 농도 의존성으로부터 다양한 자유 부피 척도들이 얻어질 수 있다.

SBR과 NBR 블렌드의 반복굴곡피로저항과 기름 저항을 각각의 고무상에서 성분의 분산 함수로서 연구된 바가 보고되어져 있다.³³⁾ 블렌드는 83 phr 정도의 카본블랙과 다른 성분들과 함께 SBR : NBR의

표 4. 카본블랙별 클로로프렌 고무의 클로로포름에서의 확산계수 및 침투

카본블랙	물성치	카본블랙 함량(phr)			
		10	20	40	60
MT(470,33)	$P \times 10^4 \text{cm s}^{-1/2}$	8.1	8.8	10.6	13.1
	$D \times 10^8 \text{cm}^2/\text{s}$	51.6	60.9	88.4	135.1
SRF(60,65)	$P \times 10^4 \text{cm s}^{-1/2}$	5.9	6.8	7.5	8.9
	$D \times 10^8 \text{cm}^2/\text{s}$	27.5	36.5	44.3	62.3
HAF(29,105)	$P \times 10^4 \text{cm s}^{-1/2}$	8.3	9.7	12.4	16.2
	$D \times 10^8 \text{cm}^2/\text{s}$	54.2	74.1	121.0	206.5
SAF(20,115)	$P \times 10^4 \text{cm s}^{-1/2}$	8.7	8.3	9.9	11.6
	$D \times 10^8 \text{cm}^2/\text{s}$	59.6	54.2	77.1	105.9

표 5. 시스-폴리이소프렌과 SBR에의 탄화수소(C_{8~36})의 확산계수(50°C)

탄화수소용매 중 탄소수	cis-polyisoprene	SBR
	$D \times 10^7 \text{cm}^2/\text{s}$	$D \times 10^7 \text{cm}^2/\text{s}$
8	6.3096	1.8621
10	5.2481	1.3183
12	4.7863	1.0965
16	3.3884	1.0715
20	2.5704	0.6457
24	2.1380	0.7244
26	1.9953	0.6918
28	1.7783	0.5888
32	1.6982	0.5248
36	1.4791	0.4786

무게비가 70 : 30 정도되게 구성되어 있다. NBR 상에 10%의 카본블랙과 SBR 상에 90% 정도의 카본블랙을 첨가하면 반복굴곡피로저항이 향상된다.

미국 환경국에 의하여 보호의류의 화학 물질 노출 위험 감소능력을 알기 위한 실험이 시행되었다.³⁴⁾ 표 6은 20°C에서 30°C 사이의 범위에서 천연고무의 용매에 대한 용해도 결과이다. 표 7은 천연고무의 용매계의 침투 결과를 이론적인 침투 모델 예상과 비교한 것이다. 많은 경우에 있어서 상수 D를 사용하는 침투 예측은 문헌 실험치의 범위와 잘 맞는다.

연료 호우스로 널리 이용되는 NBR 가황물의 연료나 윤활 성분에서의 평형 팽윤 연구결과도 흥미있는

표 6. 천연 고무의 여러 용매에 대한 용해도(20~30°C)

용 매	평균용해도 S(g/g)
Acetic acid	0.078
Acetic anhydride	0.039
Acetone	0.095
Benzene	3.2
Benzyl alcohol	0.15
Butylamine	1.4
Carbon tetrachloride	8.3
Cyclohexane	2.8
Cyclohexanone	2.4
Dimethylaminopropylamine	1.1
Dimethylethanolamine	0.17
Dimethylformamide	0.039
Ethanol	0.007
Ethyl acetate	0.43
2-Ethyl-1-butanol	0.42
Ethylene dichloride	2.1
Ethylenediamine	0.087
n-Heptane	1.6
n-Hexane	1.3
Isopropyl alcohol	0.04
Methanol	0.002
Methyl acrylate	0.52
Methyl chloroform	4.5
Methyl ethyl ketone	0.46
Methyl ethyl ketone	0.46
Methyl isobutyl ketone	1.2
Methyl methacrylate	1.1
n-Pentanol	0.12
t-Pentanol	0.39
n-Propanol	0.088
Tetraacetoethylene	7.0
Tetralin	4.4
Toluene	3.5
Trichloroethylene	7.5
o-Xylene	3.8

것이다.³⁵⁾ Swelling 거동에 있어서의 아크릴로니트릴 (ACN) 함량의 영향 때문에 세 가지 종류의 널리 쓰이는 NBR 샘플이 연구되었다(18, 28, 38wt% ACN을 포함하는 페부란 NR). 이소옥탄에 덧붙여,

톨루엔도 어떤 연료의 방향족 내용물의 함량이 매우 높기 때문에 전형적인 연료 성분으로써 사용된다. 엔진과 터빈 기름 내용물의 하나인 아디프산 에스테르도 역시 시험하였다. 따라서 이 연구에서 쓰인 용매는 메틸에틸케톤, 톨루엔, 이소옥탄, 디에틸아디페이트, 그리고 디-(2-에틸헥실 아디페이트) 등이다. 평형 자료는 역시 고무의 가교 사이 분자량을 측정하기 위하여 Flory-Rehner 식의 항으로 분석된다.

가황고무의 그물구조와 기계적 성질 사이의 관계는 보통의 가교된 고무 경우 가교다리와 꼬임, 그리고 가황 중에 생긴 자유 말단 사슬 사이의 분자량 분산 등이 매우 복잡하게 관련되어 있기 때문에 상호관계가 만족할 만하게 밝혀지지 않고 있다.^{36,37)} 고무그물 구조의 특성을 묘사하는 가장 중요한 척도의 하나는 그물 사슬 밀도 ν_e 이다. 고무탄성의 통계적 이론에 따르면, ν_e 는 다음과 같이 정의된다.

$$\nu_e = \rho / M_c \quad (4)$$

여기서 ρ 와 M_c 는 고분자의 부피밀도와 상대적인 가교점 사이의 평균 분자량이다. 만약 하나의 M_c 값을 정한다면 ν_e 의 값은 명백하게 계산될 것이다. 어쨌든 어떤 가황고무에 대한 M_c 는 말단 가교된 고무 샘플을 제외하고는 독립적으로 측정될 수는 없다.⁴¹⁾ de Gennes는 묶은 고분자 용액에 관계되는 새로운 이론을 발전시켰다⁴²⁾; 이것의 유용성은 저각 핵산란(small angle neutron scattering : SANS)에 의해 실험적으로 확고하다. 이런 새로운 접근은 역시 평형 팽윤 상태의 가교된 고분자에 적용된다.⁴³⁾ Oikawa와 Murakami는 가황고무의 팽윤 과정에 대한 연구결과를 보고하였다.⁴⁴⁾ 다양한 종류의 고무가 팽윤 유기 용액 존재하에 가교된 고무간의 분자량을 측정하기 위한 대상이 되어 왔다. 이런 모든 시도는 Flory-Rehner의 평형 팽윤 이론에서 기원된다.^{38~40)}

3. 고무-용매의 상호작용⁴⁵⁾⁵⁰⁾

표 8은 고무의 배합비와 몇몇 대표적인 성질을

표 7. NR의 용매별 투과 기대치와 실험치의 비교

용 매	두께 (cm)	허용한도			정상상태의 투과속도	
		측정 (min)	기준치 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{min}$)	예상치 (min)	속도($\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{min}$) 측정	예상
Acetone	0.06	17	0.76	8	34	34
Toluene	0.06	10	109.7	21	782	792
				77		126
Cyclohexane	0.06	19	1.8	8	525	959
				13		59
Isopropanol	0.06	5340	1.0	11	1.0	16
				115		1
Propiolactone	0.03	25	19.7	—	3.6	—
				7		22

이 값들은 용매의 허용한도에서의 투과 속도의 실험치와 허용한도를 결정하기 위한 예상투과속도를 나타낸 것이다.

요약한 것이다. 치환된 단일고리환 방향족 화합물과 같은 용매, 직선형의 알칸, 고리형 탄화수소, 그리고 *n*-알칸 아세테이트 에스테르가 용매의 존재하에서의 고무막(EPDM, NR, CR, SBR, NBR, 그리고 PU)의 안정성을 분석하는데 사용될 것이다. 지금까지는 고분자-용매 상호작용으로부터 분산, 침투, 용해도에 대해서 알아보았고 다음부터는 각각의 고무-용매계에 대한 자료들을 수록하고자 한다.

3.1 치환된 단일고리 방향족 용매

표 9에 25°C에서 60°C 사이의 온도에 대한 치환된 단일고리 방향족 용매의 용해도, 분산도, 그리고 침투도에 대한 실험적 결과가 주어져 있으며 모든 메틸 치환 벤젠에 대해서 흡착과 이동의 척도는 침투제의 분자 크기가 증가함에 따라 체계적으로 감소함을 알 수 있다. 온도에 따라 역시 이동 척도(*P*, *D* 및 *S*)의 증가에 따른다. 할로젠 치환 벤젠에서는 모든 온도의 모든 고무필름에 대해서 이동이나 흡착과 이동을 보인다. 플루오로벤젠은 가장 작은 이동을 보인다. 한편 아니솔, 니트로벤젠, 그리고 아닐린은 아주 다양한 흡착과 이동 경향을 보인다. 이런 넓은 범위에 대한 영향은 용매의 극성이나 세그먼트의 특성에 의존하

나, 침투제의 크기에는 의존하지 않는다. 넓은 표면적 때문에 SBR은 다른 대부분의 고무에 비해 높은 흡착도를 보인다. EPDM과 CR은 그들의 적은 흡착도와 이동에서 보여진 것처럼 용매에 대해 친화성이 없다. 같은 것끼리의 흡착 원리는 SBR-방향성 용액에 적용될 수 있다. 침투제의 크기는 다른 벤젠-치환 용매와 관계없이 메틸 치환 벤젠과 직선관계를 가지는 분산 흡착 척도에 영향을 미치지 않는다.

활성척도는 표 10에 제시된 아레니우스 관계를 사용해서 흡착이나 이동 과정에 대해서 알 수 있다. 침투와 분산 활성화에너지는 (E_p), (E_p) 크기에 있어서 아주 동일하고 대개 9에서 48 kJ/mol까지 매우 다양한 값을 갖는다. 흡착의 분자당 엔탈피는 EPDM과 NR의 몇몇 용매에 대해서는 양이지만, CR, BR 그리고 NBR의 용매 대다수에서는 음의 값을 가진다. Flory-Huggins 상호작용 상수(χ)와 고무 가교들 사이의 분자량 값은 다른 용매에 대해서 다른 값을 가진다.

3.2 탄화수소계 용매

C_6 부터 C_{16} 까지 8개의 탄화수소, 가지가 하나 달린 탄화수소[2,2,4-트리메틸 펜탄(TMP)], 3개의 고리

표 8. 대표적 고무 배합비와 그들의 물리적 특성

조 성	고 무				
	SBR ^a	EPDM ^b	CR ^c	NR	NBR ^d
	(SBR 1500) 100 phr	(EPDM 585) 100 phr	(Neoprene W) 100 phr	(RSS-2) 100 phr	(Hycar 1051) 100 phr
Zinc oxide	5	5	5	5	5
Carbon black N550	50	50	50	50	50
Stearic acid	1	1	0.5	2	1
Sulfur	2	2	—	2.5	2
Agerite resin ^e	2	2	—	—	2
CBTS ^f	1	1	—	1	1
MgO	—	—	4	—	—
Aranox ^g	—	—	2	—	—
End-75 ^h	—	—	0.7	—	—
Bonogen ⁱ	—	—	—	2	—
Agerite sallite S ^j	—	—	—	2	—
Totals	161	161	162.2	164.5	161
Properties :					
specific gravity	1.15	1.09	1.42	1.14	1.21
Hardness(Shore A)	65	75	78	62	74
Ultimate elongation(%)	420	310	200	600	370
Ultimate tensile(MPa)	19.6	14.1	22.9	24.2	22.9

^a Ameripol Synpol.^b Polysar.^c E. I. du pont.^d Goodrich.^e Polymerized 1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline.^f N-Cyclohexyl-2-benzothiozolesulfenamide.^g N-Phenyl-N'-(*p*-toluene sulfonyl)-*p*-phenylene diamine.^h 75% Ethylene thioureaⁱ Sulfonic acid-oil blend.^j Octylated diphenylamine.

표 9. 치환된 단일고리 방향족을 가진 고무의 이동 결과

용 매	S(mol %) at °C			D×10 ⁷ (cm ² /s) at °C			P×10 ⁷ (cm ² /s) at °C		
	25	44	60	25	44	60	25	44	60
I. Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer(EPDM)									
Benzene	1.05	1.11	1.16	11.61	18.58	25.98	9.53	16.11	23.56
Toluene	1.09	1.09	1.09	10.43	18.58	28.00	10.42	18.70	28.21
<i>p</i> -Xyrene	1.05	1.04	1.04	5.95	10.32	14.57	6.62	11.42	16.09
1,3,5-tri- methylbenzene	0.91	0.89	0.88	4.55	7.87	13.22	4.97	8.39	13.96

Anisole	0.36	0.45	0.52	4.50	7.58	10.77	1.75	3.70	6.05
Fluorobenzene	0.88	0.94	0.96	10.97	16.34	22.15	9.24	14.73	20.43
Chlorobenzene	1.15	1.17	1.18	11.98	16.02	19.86	15.47	21.06	26.37
Bromobenzene	1.03	1.07	1.11	7.81	10.32	14.52	12.61	17.33	25.36
Nitrobenzene	0.09	0.12	0.14	1.13	2.22	4.03	0.13	0.32	0.68
Aniline	0.03	0.06	0.07	0.92	1.44	2.80	0.03	0.08	0.17

II. 천연고무

Benzene	1.89	1.88	1.88	13.67	21.49	30.41	20.22	31.55	44.54
Toluene	1.67	1.65	1.67	13.69	22.15	32.20	21.06	33.77	49.57
<i>p</i> -Xylene	1.50	1.48	1.45	6.79	12.52	19.04	10.79	19.69	29.32
1,3,5-Tri- methylbenzene	1.17	1.19	1.19	6.54	11.39	15.97	9.19	16.24	22.81
Anisole	1.02	1.11	1.21	7.03	9.29	11.51	7.73	11.13	15.06
Fluorobenzene	1.65	1.67	1.61	16.65	20.89	26.82	26.36	33.51	41.56
Chlorobenzene	1.87	1.83	1.84	15.39	19.07	22.38	32.43	39.17	36.41
Bromobenzene	1.78	1.79	1.82	9.45	12.10	15.03	26.77	33.91	42.93
Nitrobenzene	0.52	0.64	0.74	2.12	3.44	4.43	1.36	2.70	4.02
Aniline	0.08	0.11	0.15	1.61	3.89	5.98	0.12	0.42	0.83

III. 클로로프렌

Benzene	1.18	1.16	1.10	8.38	13.15	19.18	7.74	11.93	16.45
Toluene	1.00	0.99	0.92	8.21	12.44	16.27	7.60	11.33	13.82
<i>p</i> -Xylene	0.92	0.89	0.87	3.57	6.48	9.56	3.47	6.09	8.82
1,3,5-Tri- methylbenzene	0.70	0.68	0.67	2.29	4.94	7.39	2.46	4.04	5.92
Anisole	0.89	0.92	0.88	5.03	7.05	9.79	4.84	7.03	9.32
Fluorobenzene	0.97	0.94	0.92	11.00	14.38	19.24	10.20	13.01	16.90
Chlorobenzene	1.14	1.13	1.10	11.14	14.55	18.50	14.26	18.45	22.92
Bromobenzene	1.14	1.13	1.11	7.60	11.34	14.13	13.58	20.09	24.55
Nitrobenzene	0.78	0.80	0.83	2.19	3.82	5.94	2.09	3.77	6.03
Aniline	0.39	0.51	0.59	0.90	1.85	3.50	0.32	0.86	1.97

IV. SBR

Toluene	2.02	1.97	1.90	16.28	21.80	26.32	30.31	39.60	46.06
<i>p</i> -Xylene	1.76	1.74	1.71	5.57	9.79	14.83	10.39	18.06	26.94
1,3,5-Tri- methylbenzene	1.48	1.44	1.42	5.05	9.06	14.42	9.01	15.64	24.63
Anisole	1.60	1.62	1.63	6.92	8.99	11.07	11.99	15.73	19.50
Fluorobenzene	1.99	1.95	1.86	13.56	18.71	23.96	25.88	34.98	42.80
Chlorobenzene	2.22	2.16	2.11	14.33	17.21	21.35	35.73	41.75	50.65
Bromobenzene	2.14	2.12	2.09	8.30	11.25	14.44	27.82	34.47	47.43
Nitrobenzene	0.99	1.07	1.10	2.18	3.68	5.09	2.64	4.85	6.91
Aniline	0.22	0.28	0.37	0.98	2.25	4.50	0.21	0.60	1.54

V. NBR

Benzene	1.18	1.14	1.10	4.92	9.00	13.84	4.55	7.98	11.85
---------	------	------	------	------	------	-------	------	------	-------

<i>p</i> -Xylene	0.82	0.79	0.76	4.13	6.89	10.12	3.14	5.04	7.07
1,3,5-Tri-methylbenzene	0.66	0.64	0.61	1.26	3.00	5.88	0.89	2.02	3.81
Anisole	0.35	0.34	0.35	0.56	1.33	2.48	0.24	0.54	1.03
Fluorobenzene	1.42	1.35	1.27	8.43	12.37	15.06	11.53	15.98	18.40
Chlorobenzene	1.42	1.38	1.35	7.04	9.92	12.28	11.23	15.39	18.62
Bromobenzene	1.39	1.36	1.33	4.42	6.26	8.93	9.66	13.34	18.66
Nitrobenzene	1.73	1.74	1.71	2.39	4.27	6.53	5.11	9.13	13.75
Aniline	2.20	2.19	2.20	1.34	2.98	5.59	2.74	6.07	11.46

형 탄화수소[시클로헥산, 시클로헥사논, 그리고 1,2,3,4-테트라하이드로 나프탈렌(tetralin)]의 이동 결과치를 표 11에 나타내었다. 보통 *n*-알칸의 흡착은 EPDM>NR>SBR>CR의 순으로 다양하다. 어쨌든 NBR은 어떤 알칸에 대해서도 흡착하지 않았으나, 3가지 고리 탄화수소는 어느 정도 흡착했다. 탄화수소-고무계의 활동도 척도가 표 12에 역시 나타내었다. *n*-알칸과 폴리우레탄(PU) 상호작용의 결과는 표 10, 11과 같으며 PU 사슬에 대해서 *n*-알칸의 흡착값이 다른 고무보다 아주 적다는 것을 알 수 있다.

3.3 유기 에스테르

8개 에스테르의 이동과 흡착은 표 13에 제시되어 있다. 여기서 그들의 크기와 용매 이동과는 체계적 경향이 없다는 것을 알 수 있다. 에스테르 흡착 범위는 방향족 용액이나 *n*-알칸에 비해 매우 작다. 일반적으로 에스테르의 흡착은 다음에 따라서 EPDM<NR<CR<SBR<NBR로 다양하다. 표 13의 폴리우레탄과 에스테르의 상호작용 결과치는 이동과 흡착에 대한 용매 크기의 체계적인 경향을 보여준다. 달리 말하자면 용매의 크기는 log P 혹은 log S에 역비례한다.

표 10. 고무-치환 단일고리 방향족 활성 파라미터

용 매	E_p (kJ/mol)	E_D (kJ/mol)	ΔH_s (kJ/mol)	X	M_c
I. Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer(EPDM)					
Benzene	21.40	19.06	2.34	0.547	1,337
Toluene	23.55	23.37	0.18	0.274	718
<i>p</i> -Xylene	21.08	21.26	-0.18	0.189	827
1,3,5-Tri-methylbenzene	24.26	25.04	-0.78	0.007	664
Anisole	29.35	20.69	8.66	1.151	a
Fluorobenzene	18.77	16.60	2.17	0.550	819
Chlorobenzene	12.61	11.90	0.68	0.342	823
Bromobenzene	16.31	14.49	1.82	0.469	1,109
Nitrobenzene	41.05	29.82	11.23	2.872	a
Aniline	26.84	25.84	20.90	8.170	a
II. 천연고무					
Benzene	18.64	18.88	-0.24	0.222	1,069
Toluene	20.19	20.18	0.01	0.236	1,434
<i>p</i> -Xylene	23.67	24.42	-0.75	0.030	1,175

1,3,5-Tri- methylbenzene	21.60	21.21	0.39	0.281	1,824
Anisole	15.74	11.65	4.09	0.594	2,692
Fluorobenzene	10.71	11.17	-0.46	0.160	871
Chlorobenzene	8.43	8.85	-0.42	0.175	1,333
Bromobenzene	11.37	10.92	0.45	0.279	1,728
Nitrobenzene	25.81	17.53	8.28	0.950	a
Aniline	46.81	31.34	15.47	3.994	a
III. 클로로프렌					
Benzene	17.80	19.51	-1.71	-0.538	347
Toluene	14.26	16.21	-1.95	-0.819	344
<i>p</i> -Xylene	22.12	23.39	-1.27	-0.172	752
1,3,5-Tri- methylbenzene	20.72	21.21	-1.19	-0.181	686
Anisole	15.48	15.65	-0.17	0.175	892
Fluorobenzene	11.82	13.10	-1.28	-0.111	458
Chlorobenzene	11.18	11.94	-0.76	0.012	820
Bromobenzene	14.12	14.75	-0.63	0.046	933
Nitrobenzene	24.97	23.55	1.42	0.778	12.185
Aniline	42.23	32.38	9.85	1.092	a
IV. SBR					
Benzene	16.70	17.78	-1.02	-0.028	947
Toluene	9.95	11.39	-1.44	-0.303	830
<i>p</i> -Xylene	22.53	23.18	-0.63	-0.970	1,637
1,3,5-Tri- methylbenzene	25.76	24.73	1.03	-0.253	1,081
Anisole	11.48	11.08	0.40	0.281	1,634
Fluorobenzene	11.92	13.44	-1.52	-0.272	619
Chlorobenzene	8.12	9.32	-1.20	-0.195	968
Bromobenzene	12.59	13.07	-0.48	0.117	1,591
Nitrobenzene	22.86	20.16	2.70	0.531	1,423
Aniline	48.18	36.04	12.14	2.746	a
V. NBR					
Benzene	22.67	24.47	-1.80	-0.447	260
Toluene	19.21	21.15	-1.94	-0.904	182
<i>p</i> -Xylene	34.50	36.34	-1.84	-0.595	236
1,3,5-Tri- methylbenzene	34.54	35.24	-0.72	0.046	270
Anisole	19.86	21.54	-1.68	-1.613	438
Fluorobenzene	11.23	13.82	-2.59	-1.719	175
Chlorobenzene	12.00	13.18	-1.18	-0.179	589
Bromobenzene	15.43	16.51	-1.08	-0.153	639
Nitrobenzene	23.46	23.73	-0.27	0.167	1,361
Aniline	33.85	33.74	0.11	0.217	1,649

^a A negative value is obtained.

표 11. 각종 탄화수소 용매에 대한 고무의 이동 결과

용 매	$S \times 10^2$ (mol %) at $^{\circ}\text{C}$			$D \times 10^7$ (cm ² /s) at $^{\circ}\text{C}$			$P \times 10^8$ (cm ² /s) at $^{\circ}\text{C}$		
	25	44	60	25	44	60	25	44	60
I. Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer(EPDM)									
<i>n</i> -Hexane	79.57	75.98	74.09	10.55	13.99	18.82	72.34	91.61	120.17
<i>n</i> -Heptane	71.15	67.65	65.56	8.15	12.48	16.43	58.10	84.59	107.93
<i>n</i> -Octane	65.30	63.48	61.27	6.05	8.19	11.07	45.13	59.39	77.48
<i>n</i> -Nonane	60.71	58.62	58.46	3.93	6.37	8.42	30.60	47.90	63.13
<i>n</i> -Decane	53.93	52.72	52.05	3.00	4.89	6.88	23.02	36.69	50.95
<i>n</i> -Dodecane	46.43	44.59	44.37	1.96	3.33	4.67	15.50	25.30	35.39
<i>n</i> -Tetradecane	38.97	38.27	38.21	1.43	2.35	3.45	11.60	17.84	26.16
<i>n</i> -Hexadecane	33.84	32.70	32.33	0.77	1.73	2.72	5.90	12.81	19.91
TMP	56.98	54.76	54.25	3.43	4.98	6.87	22.33	31.15	42.57
Cyclohexane	128.1	126.9	123.3	4.76	7.04	9.66	51.3	7.52	10.02
Cyclohexanone	24.8	32.1	38.9	0.83	1.56	2.32	2.0	4.9	8.9
Tetralin	88.0	89.2	89.1	2.48	3.68	5.46	28.9	43.4	64.3
II. 천연고무									
<i>n</i> -Hexane	80.66	79.66	78.94	11.55	14.77	17.76	80.28	101.40	120.82
<i>n</i> -Heptane	71.81	71.75	70.78	8.48	10.96	14.48	61.01	78.79	102.69
<i>n</i> -Octane	64.75	66.14	66.65	6.82	8.81	11.24	50.44	66.57	85.58
<i>n</i> -Nonane	60.69	60.69	61.61	4.41	5.94	8.48	34.33	46.24	67.01
<i>n</i> -Decane	52.57	53.32	55.25	3.25	4.85	6.23	24.31	36.80	48.98
<i>n</i> -Dodecane	40.78	42.19	45.20	2.01	3.34	4.70	14.31	24.01	36.19
<i>n</i> -Tetradecane	33.89	34.78	36.08	1.46	2.32	3.95	9.82	16.01	28.28
<i>n</i> -Hexadecane	28.16	29.45	33.58	0.84	1.77	2.32	5.36	11.69	17.64
TMP	56.19	55.52	54.82	4.10	5.52	7.34	26.32	35.01	45.96
Cyclohexane	149.5	151.7	143.4	6.22	8.18	10.69	78.3	104.4	138.0
Cyclohexanone	109.4	118.2	132.5	2.13	2.85	3.55	22.9	33.3	46.2
Tetralin	130.6	133.0	139.8	3.77	4.42	5.93	65.1	77.7	109.6
III. 클로로프렌									
<i>n</i> -Hexane	14.18	14.90	15.67	1.71	3.39	5.09	2.09	4.35	6.87
<i>n</i> -Heptane	10.81	14.90	12.46	1.37	2.72	4.09	1.48	3.26	5.10
<i>n</i> -Octane	9.55	10.14	10.96	0.98	2.16	3.30	1.70	2.50	4.13
<i>n</i> -Nonane	8.51	9.24	10.19	0.65	1.49	2.63	0.71	1.77	3.44
<i>n</i> -Decane	6.88	7.72	8.16	0.61	1.04	1.83	0.60	1.14	2.13
<i>n</i> -Dodecane	5.30	5.86	6.66	0.24	0.80	1.46	0.22	0.80	1.66
<i>n</i> -Tetradecane	3.86	4.26	4.83	0.19	0.67	1.32	0.15	0.17	1.27
<i>n</i> -Hexadecane	2.45	3.25	3.61	0.19	0.41	0.78	0.11	0.30	0.64
TMP	8.33	8.79	9.13	0.33	0.95	1.83	0.31	0.55	1.01
Cyclohexane	44.5	47.2	48.8	1.31	2.14	3.79	4.9	8.5	15.6
Cyclohexanone	98.8	99.2	104.4	1.72	2.58	3.63	16.7	25.1	37.2
Tetralin	83.2	81.7	79.8	1.70	2.63	4.06	18.7	28.4	42.8

IV. SBR

<i>n</i> -Hexane	55.09	55.57	55.22	6.89	9.34	11.77	32.71	44.73	56.01
<i>n</i> -Heptane	48.52	49.20	48.26	5.29	8.06	10.82	25.72	39.74	52.33
<i>n</i> -Octane	44.82	45.53	46.52	4.04	6.49	8.42	20.69	33.76	44.74
<i>n</i> -Nonane	40.86	42.16	42.66	2.61	4.28	6.00	13.68	23.42	32.83
<i>n</i> -Decane	35.85	36.66	38.06	2.04	3.28	4.70	10.41	17.09	25.48
<i>n</i> -Dodecane	27.33	30.29	31.67	1.29	2.29	3.62	5.98	11.82	19.53
<i>n</i> -Tetradecane	22.47	24.29	25.79	0.92	1.56	2.71	4.10	7.52	13.87
<i>n</i> -Hexadecane	17.48	19.57	21.03	0.50	1.14	1.82	1.98	4.92	8.67
TMP	29.46	30.81	31.20	2.01	3.31	4.95	6.76	11.65	17.64
Cyclohexane	132.4	133.2	131.5	4.00	6.40	8.38	44.6	71.7	92.7
Cyclohexanone	137.2	133.2	131.5	4.00	6.40	8.38	44.6	71.7	92.7
Tetralin	139.9	137.5	137.5	3.00	4.20	6.55	55.5	76.3	119.1

V. NBR

Cyclohexane	2.3	5.0	10.4	—	—	—	—	—	—
Cyclohexanone	164.6	161.8	162.4	1.62	2.46	3.65	26.2	39.1	58.2
Tetralin	46.1	46.5	45.9	0.39	0.85	1.72	2.4	5.2	10.4

VI. 폴리 우레탄

<i>n</i> -Hexane	9.50	10.30	10.83	1.11	1.85	2.59	0.90	1.7	2.5
<i>n</i> -Heptane	6.87	7.61	8.55	1.02	1.62	2.24	0.70	1.3	2.1
<i>n</i> -Octane	5.42	6.48	7.09	0.86	1.50	2.49	0.5	1.3	2.1
<i>n</i> -Nonane	4.73	5.08	5.64	0.71	1.31	1.71	0.5	0.9	1.2
<i>n</i> -Decane	3.54	4.14	4.29	0.64	1.25	1.69	0.30	0.8	1.1
<i>n</i> -Dodecane	5.10	5.60	5.60	0.58	0.95	1.24	0.3	0.6	0.8
TMP	5.10	5.60	5.60	0.58	0.95	1.24	0.3	0.6	0.8
Cyclohexane	20.8	22.6	24.6	0.51	1.25	2.06	0.9	2.4	4.3
Cyclohexanone	370.7	357.5	348.4	0.62	1.07	1.66	22.6	37.5	56.8
Tetralin	45.9	46.0	48.7	0.72	1.35	2.17	4.4	8.2	14.0

표 12. 고무-탄화수소의 활성 파라미터

탄화수소	E_p (kJ/mol)	E_D (kJ/mol)	ΔH_s (kJ/mol)	X	M_c
I. Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer(EPDM)					
<i>n</i> -Hexane	11.88	13.58	-1.70	-0.25	357
<i>n</i> -Heptane	14.67	16.62	-1.95	-0.507	320
<i>n</i> -Octane	12.70	14.19	-1.49	-0.247	459
<i>n</i> -Nonane	18.62	19.54	-0.92	0.001	692
<i>n</i> -Decane	18.80	19.64	-0.84	0.010	732
<i>n</i> -Dodecane	19.48	20.66	-1.10	-0.117	732
<i>n</i> -Tetradecane	20.31	20.85	-0.48	0.344	1,691
<i>n</i> -Hexadecane	28.91	29.92	-1.10	0.038	1,050
TMP	15.17	16.36	-1.18	0.064	490

고무-용매의 상호 작용

Cyclohexane	17.60	16.73	0.87	0.049	629
Cyclohexanone	35.02	24.36	10.66	1.575	a
Tetralin	18.82	18.52	0.30	0.260	943

II. 천연고무

<i>n</i> -Hexane	9.65	10.16	-0.51	0.177	716
<i>n</i> -Heptane	12.22	11.55	-0.33	0.205	841
<i>n</i> -Octane	12.41	11.71	0.70	0.366	1,343
<i>n</i> -Nonane	16.72	16.38	0.34	0.307	1,329
<i>n</i> -Decane	16.57	15.43	1.14	0.412	1,757
<i>n</i> -Dodecane	21.88	19.59	2.38	0.52	2,620
<i>n</i> -Tetradecane	24.73	23.26	1.46	0.447	2,017
<i>n</i> -Hexadecane	28.38	24.40	4.04	0.653	5,155
TMP	13.10	13.64	-0.58	0.137	704
Cyclohexane	13.32	12.72	0.69	0.339	1,666
Cyclohexanone	16.47	12.02	4.45	0.604	2,962
Tetralin	14.79	13.22	1.52	0.397	3,023

III. 클로로프렌

<i>n</i> -Hexane	28.00	25.93	2.07	0.823	383
<i>n</i> -Heptane	29.45	26.08	3.37	1.012	561
<i>n</i> -Octane	35.16	28.95	6.21	0.986	537
<i>n</i> -Nonane	37.10	32.89	4.21	1.143	1,028
<i>n</i> -Decane	29.86	25.77	4.09	1.159	844
<i>n</i> -Dodecane	48.35	43.30	5.30	1.416	4,853
<i>n</i> -Tetradecane	51.36	45.95	5.22	1.480	2,745
<i>n</i> -Hexadecane	42.57	31.99	9.37	-11.933	19
TMP	42.55	40.45	2.17	-0.822	312
Cyclohexane	26.95	24.78	2.17	0.593	865
Cyclohexanone	18.89	17.65	1.24	0.401	1,623
Tetralin	19.40	20.36	-0.96	-0.118	891

IV. SBR

<i>n</i> -Hexane	12.71	12.64	0.07	0.314	551
<i>n</i> -Heptane	16.84	16.93	-0.09	0.260	548
<i>n</i> -Octane	18.32	17.46	0.86	0.415	871
<i>n</i> -Nonane	20.79	19.76	1.03	0.428	992
<i>n</i> -Decane	21.12	19.73	1.39	0.481	1167
<i>n</i> -Dodecane	27.96	24.43	3.61	0.685	2489
<i>n</i> -Tetradecane	28.58	25.47	3.25	0.670	2233
<i>n</i> -Hexadecane	35.04	30.57	4.38	0.790	3668
TMP	22.64	21.25	1.38	0.400	476
Cyclohexane	16.46	17.61	-1.15	0.229	1053
Cyclohexanone	16.16	15.72	0.44	0.297	1173
Tetralin	17.75	18.18	-0.43	0.092	1546

V. NBR

Cyclohexane	—	—	—	—	—
Cyclohexanone	18.81	19.14	-0.33	0.144	1249
Tetralin	34.67	34.77	-0.10	0.178	423

VI. 폴리우레탄

<i>n</i> -Hexane	23.11	19.99	3.11	1.14	398
<i>n</i> -Heptane	23.68	18.57	5.11	1.29	457
<i>n</i> -Octane	31.40	25.01	6.39	1.97	a
<i>n</i> -Nonane	25.18	21.10	4.08	1.44	542
<i>n</i> -Decane	27.94	23.31	4.63	1.63	692
TMP	23.46	18.31	5.15	0.91	239
Cyclohexane	37.14	33.56	3.58	1.07	903
Cyclohexanone	21.73	23.31	-1.58	0.73	a
Tetralin	27.25	25.95	1.30	0.46	899

* A negative value is obtained

표 14에 주어진 활동도 척도의 결과는 메틸아세테이트까지 용매 크기의 증가에 따라 체계적으로 감소하는 것을 잘 보여주고 있다.

작업환경에서 고무를 근로자의 피부를 보호하는 보호의류 재료로 사용할 때 고무의 안전성을 평가하는데 큰 도움이 되리라 생각한다.

4. 결 론

참 고 문 헌

고무 필름은 여러가지 종류의 유기용매나 수용액에 대한 저항성이 양호한 것으로 잘 알려져 있다. 많은 유리상, 고무상 고분자를 통한 유기용매의 이용에 대한 수많은 정보들이 있다. NBR, SBR, EPDM, 클로로프렌, 천연고무, 폴리우레탄 등과 같은 몇몇 고무상 고분자 막의 상업적 중요성 때문에 그리고 이러한 막들의 용매 상호작용에 대한 광범위한 실험 자료의 유용성 때문에 고무-용매 상호작용에 대한 본 자료는 고무 기술자들에게도 유용한 자료가 될 것으로 기대된다. 이런 연구는 특히 용매를 많이 사용하는

1. B. D. Barr-Howell, N. A. Peppas, and T. G. Squires, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 39 (1986).
2. L. M. Lucht and N. A. Peppas, *Ibid.*, **33**, 1557 (1987).
3. U. S. Aithal, PhD Thesis, Karnatak University, Dharwad, India, 1989.
4. H. B. Hopfenberg, A. Apicella, and D. E. Saleeby, *J. Membr. Sci.*, **8**, 273 (1981).
5. A. Apicella and H. B. Hopfenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1139 (1982).

표 13. 각종 유기 에스테르에 대한 고무의 이동 결과

에스테르	$S \times 10^2 (\text{mol } \%) \text{ at } ^\circ\text{C}$			$D \times 10^7 (\text{cm}^2/\text{s}) \text{ at } ^\circ\text{C}$			$P \times 10^8 (\text{cm}^2/\text{s}) \text{ at } ^\circ\text{C}$		
	25	44	60	25	44	60	25	44	60
I. Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer(EPDM)									
Methyl acetate*	8.7	10.6	12.0	2.02	6.05	6.72	0.13	0.51	0.60

고무-용매의 상호 작용

Ethyl acetate	13.0	17.4	20.0	3.41	6.42	9.65	0.39	0.98	1.70
<i>n</i> -Propyl acetate	18.3	23.0	26.6	2.32	5.01	7.62	0.44	1.18	2.07
<i>n</i> -Butyl acetate	22.4	26.7	30.4	2.16	4.68	6.71	0.56	1.45	2.37
Isoamyl acetate	23.0	26.4	30.4	1.39	3.04	4.64	0.42	1.05	1.84
Methyl acetoacetate	1.0	1.4	1.8	0.39	1.34	2.81	0.01	0.02	0.06
Ethyl acetoacetate	1.7	2.2	2.6	0.40	1.53	3.42	0.01	0.04	0.11
Methyl salicylate	12.8	17.2	21.2	0.55	1.70	2.97	0.11	0.45	0.96

II. 천연 고무

Methyl acetate ^a	22.4	26.3	29.2	6.84	12.10	15.08	1.14	2.35	3.26
Ethyl acetate	46.2	53.8	58.6	6.20	9.92	13.42	2.53	4.70	6.93
<i>n</i> -Propyl acetate	61.2	67.8	71.9	5.14	8.21	9.64	3.21	5.68	7.08
<i>n</i> -Butyl acetate	66.6	73.0	86.2	4.20	6.40	7.64	3.25	5.42	7.65
Isoamyl acetate	61.0	64.4	77.8	2.72	5.13	6.19	2.17	4.30	6.27
Methyl acetoacetate	1.7	2.7	3.2	1.09	3.37	8.03	0.02	0.11	0.30
Ethyl acetoacetate	3.9	5.0	6.0	1.13	3.14	5.39	0.06	0.21	0.42
Methyl salicylate	53.1	67.1	84.2	0.82	1.84	2.48	0.66	1.88	3.18

III. 클로로프렌

Methyl acetate ^a	30.3	32.7	34.2	4.12	6.84	8.20	0.93	1.66	2.08
Ethyl acetate	46.0	46.2	46.4	4.19	7.00	9.29	1.70	2.85	3.80
<i>n</i> -Propyl acetate	50.0	49.0	48.0	2.93	5.38	7.46	1.50	2.70	3.66
<i>n</i> -Butyl acetate	48.1	47.0	46.7	2.38	4.58	5.72	1.33	2.50	3.10
Isoamyl acetate	41.7	40.6	39.1	1.27	2.83	4.25	0.49	1.50	2.16
Methyl acetoacetate	—	23.7	17.6	—	0.27	0.82	—	0.07	0.17
Ethyl acetoacetate	27.9	26.3	22.7	0.14	0.61	1.29	0.05	0.18	0.38
Methyl salicylate	65.9	62.9	66.5	0.49	1.53	2.53	0.49	1.49	2.56

IV. SBR

Methyl acetate ^a	32.8	38.0	40.9	6.33	8.93	11.14	1.54	2.51	3.37
Ethyl acetate	62.2	67.6	69.1	5.91	9.39	12.27	3.24	5.59	7.47
<i>n</i> -Propyl acetate	76.2	79.4	80.4	4.58	6.87	9.27	3.57	5.57	7.62
<i>n</i> -Butyl acetate	79.0	80.0	79.3	3.63	6.04	8.35	3.33	5.62	7.69
Isoamyl acetate	67.0	67.9	68.2	2.21	3.88	6.00	1.93	3.43	5.24
Methyl acetoacetate	3.2	4.7	4.4	0.83	2.19	3.65	0.36	0.12	0.19
Ethyl acetoacetate	6.5	8.1	9.7	0.75	2.07	3.59	0.06	0.22	0.45
Methyl salicylate	83.9	91.8	95.3	0.86	1.82	2.98	1.10	2.54	4.32

V. NBR

Methyl acetate ^a	112.9	112.1	110.8	5.43	7.82	10.32	4.54	6.50	8.47
Ethyl acetate	88.5	84.7	81.4	3.45	5.54	7.66	2.69	4.13	5.49
<i>n</i> -Propyl acetate	71.4	68.1	65.8	1.93	3.51	5.28	1.41	2.44	3.55
<i>n</i> -Butyl acetate	54.4	51.8	50.6	1.18	2.49	3.64	0.75	1.50	2.14
Isoamyl acetate	36.4	35.3	34.3	0.49	1.27	2.10	0.23	0.58	0.94

Methyl acetoacetate	77.7	84.8	87.6	0.74	1.98	3.00	0.67	1.95	3.05
Ethyl acetoacetate	80.5	81.9	83.0	0.84	1.80	2.76	0.88	1.92	2.98
Methyl salicylate	107.8	105.7	106.2	0.28	0.92	1.70	0.45	1.48	3.06

VI. 폴리우레탄

Methyl acetate ^a	77.9	86.4	87.9	3.38	5.58	5.96	1.95	3.46	3.88
Ethyl acetate	58.7	59.7	60.0	2.65	4.62	6.87	1.37	2.43	3.63
<i>n</i> -Propyl acetate	53.7	51.4	51.4	1.59	3.32	4.60	0.87	1.74	2.42
<i>n</i> -Butyl acetate	42.8	43.2	43.9	1.14	2.30	3.63	0.57	1.15	1.80
Isoamyl acetate	33.2	32.3	33.2	0.80	1.55	2.42	0.35	0.65	1.05
Methyl acetoacetate	20.5	23.9	26.9	0.49	1.35	2.26	0.12	0.37	0.71
Ethyl acetoacetate	24.9	27.9	30.1	0.50	1.22	2.03	0.16	0.44	0.80
Methyl salicylate	54.1	56.4	59.5	0.46	0.95	1.70	0.30	0.82	1.54
Methyl benzoate	81.9	84.6	96.2	2.55	4.34	5.95	0.90	1.71	2.61
Ethyl malonate	22.0	22.9	24.7	1.88	3.32	5.63	0.22	0.39	0.69

표 14. 고무-에스테르의 활성 파라미터

에스테르	E _p (kJ/mol)	E _D (kJ/mol)	ΔH _s (kJ/mol)
I. Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer (EPDM)			
Methyl acetate	50.72	40.20	10.52
Ethyl acetate	34.90	26.64	10.26
<i>n</i> -Propyl acetate	37.04	28.24	8.80
<i>n</i> -Butyl acetate	34.19	27.04	7.15
Isoamyl acetate	35.29	28.74	6.55
Methyl acetoacetate	59.25	46.62	12.63
Ethyl acetoacetate	61.22	50.66	10.56
Methyl salicylate	52.37	40.43	11.94
II. 천연고무			
Methyl acetate	34.10	25.67	8.43
Ethyl acetate	23.94	18.28	5.66
<i>n</i> -Propyl acetate	18.93	15.09	3.84
<i>n</i> -Butyl acetate	20.25	14.92	5.33
Isoamyl acetate	25.29	19.77	5.52
Methyl acetoacetate	62.11	47.25	14.86
Ethyl acetoacetate	47.52	37.29	10.23
Methyl salicylate	37.32	26.51	10.81
III. 클로로프렌			
Methyl acetate	26.19	22.39	3.80
Ethyl acetate	19.15	18.95	0.20
<i>n</i> -Propyl acetate	21.32	22.28	-0.96
<i>n</i> -Butyl acetate	20.33	21.06	-0.73

Isoamyl acetate	37.33	28.81	-1.48
Methyl acetoacetate	-	-	-
Ethyl acetoacetate	47.52	52.63	-5.11
Methyl salicylate	39.19	35.08	0.11

IV. SBR

Methyl acetate	35.13	18.06	7.07
Ethyl acetate	10.89	17.35	-2.21
<i>n</i> -Propyl acetate	17.93	16.64	1.29
<i>n</i> -Butyl acetate	19.94	19.75	6.09
Isoamyl acetate	23.97	23.57	0.40
Methyl acetoacetate	48.27	35.21	8.06
Ethyl acetoacetate	46.58	37.18	9.40
Methyl salicylate	32.37	29.32	3.04

V. NBR

Methyl acetate	18.79	20.39	-0.60
Ethyl acetate	16.94	18.19	-1.25
<i>n</i> -Propyl acetate	21.82	23.89	-2.07
<i>n</i> -Butyl acetate	25.3	26.78	-1.75
Isoamyl acetate	33.03	34.40	-1.37
Methyl acetoacetate	36.41	33.53	2.88
Ethyl acetoacetate	28.95	28.23	0.72
Methyl salicylate	45.29	45.66	-0.37

VI. 폴리우레탄

Methyl acetate	22.73	18.91	3.82
Ethyl acetate	23.11	11.49	0.52
<i>n</i> -Propyl acetate	24.29	25.37	-1.08

<i>n</i> -Butyl acetate	27.44	27.42	0.02
Isoamyl acetate	26.13	26.21	-0.08
Methyl acetoacetate	43.05	36.62	6.43
Ethyl acetoacetate	46.58	33.17	4.69
Methyl salicylate	32.37	36.93	2.25
Methyl benzoate	25.10	21.49	3.61
Ethyl malonate	25.10	21.49	3.61

6. J. Crank and G. S. Park(eds.), *Diffusion in Polymers*, Academic Press, New York, 1968.
7. J. S. Vrentas, C. M. Jarzebski, and J. L. Duda, *AIChE J.*, **21**, 894 (1975).
8. J. S. Vrentas, C. M. Jarzebsik, and J. L. Duda, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 441 (1988).
9. S. B. Harogopad and T. M. Aminabhavi, *Polymer*, **32**(5), 870 (1991).
10. C. H. Shen and G. S. Springer, *J. Polym. Compos.*, **10**, 2 (1976).
11. E. M. Dannenberg, *Ind. Eng., Chem.*, **40**, 2199 (1948).
12. G. O. Nelson, B. Y. Lum, G. J. Carlson, C. M. Wong, and J. S. Johnson, *Ibid.*, **42**, 217 (1981).
13. E. B. Sansone and Y. B. Tewari, *Ibid.*, **41**, 170 (1980).
14. J. S. Pegum and F. A. Medhurst, *Br. Med. J.*, **2**, 141 (1971).
15. H. T. Moursiden and O./Faber, *Dermatol. Soc.*, **59**, 230 (1973).
16. R. W. Weeks Jr. and B. J. Dean, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **38**, 721 (1977).
17. E. B. Sansone and Y. B. Tewari, *Ibid.*, **39**, 921 (1978).
18. W. J. Mueller, *Rubber Age*, **81**, 982 (1957).
19. E. B. Sansone and Y. B. Tewari, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **39**, 169 (1978).
20. R. M. Barrer and R. R. Fergusson, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 989 (1958).
21. J. E. Curry and M. D. McKinley, *J. Polym. Sci.*, **11**, 2209 (1973).
22. M. J. Hayes and G. S. Park, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1134 (1955).
23. A. Aitken and R. M. Barrer, *Ibid.*, **51**, 116 (1955).
24. L. S. Waksman, N. S. Schneider, and N. H. Sung, in *Barrier Polymers and Structures*(W. J. Koros, ed.) (Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 423), Washington, D. C., 1990, Chap. 20.
25. M. J. Jayes and G. S. Park, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 949 (1956).
26. H. Fujita, in *Diffusion in Polymers*(J. Crank and G. S. Park, eds.), Academic Press, New York, 1968.
27. P. B. Stickney and W. J. Mueller, *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 604 (1969).
28. E. Southern and A. G. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1913 (1967).
29. E. Southern, *Use of Rubber in Engineering*, Macclarenm London, 1967, p. 49.
30. E. Southern and A. G. Thomas, *J. Polym. Sci., Part, A*, **3**, 46 (1965).
31. S. N. Lawandy and F. H. Helaly, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5279 (1986).
32. E. von Meerwall and R. D. Fergusson, *Ibid.*, **23**, 3657 (1979).
33. B. N. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 902 (1982).
34. R. Goydan, A. D. Schwope, T. R. Carrol, H. S. Tseng, and R. C. Reid, EPT/600/Ss-87/104, January 1988, p. 1.
35. A. Neppel, *Ibid.*, **63**, 46 (1990).
36. L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Clarendon Press, Oxford, 1975.
37. G. Gee, L. R. G. Treloar, C. Price, P. J. Flory,

<159 page로 계속 이어짐>

- Polym. Sci.*, **31**, 123 (1986)
261. Yu, X-H., Okkema, A. Z., Cooper, S. L. : AD Rep., 44P (1989)
262. Washita, H., Kuga, K., Nishimura, H. : 旭硝子 研究報告, **38**(2), 279 (1988)
263. Rutkowska, M. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1469 (1986)
264. Sendi Jarevic, A., Sendi Jarevic, V., Frisch, K. C., Korugalazarevic, B., Torlic, E. : *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **28**, 3603 (1990)
265. Dalmolen, L. G. P. : *Kaut. Gummi Kunstst.*, **42** (3), 205 (1989)
266. Shit, S. C., Mahato, B. M., Maiti, M. M. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 55 (1986)
- Walch, E., Gaymans, R. J. : IRC 90 Paris, 88 (1990)
267. Chen, A. T., Nelb, R. G., Onder, K. : *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 615 (1986)
268. 山下晋三, 藤村秀樹, 稻木基孝 : 日ゴム協1990年年次大會講演要旨集, p. 25 (1990)
269. De Candia, F., Maglio, G., Palumbo, R. : *Colloid Polym. Sci.*, **267**(1), 9(1989)
270. Otsuki, T., Kakimoto, M., Imai, Y. : *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **29**(5), 611 (1991)
271. 岡正彦 : 化學裝置, **29**(2), 59 (1987)
272. 川島親史, 古賀保文 : プラスチックス, **39**(3), 98 (1988)
273. Inaki, M., Ikeda, Y., Yamasita, S. : *Polymer Preprints, Japan*, **38**(4), 971 (1989)
274. Niki, A., Doyama, K., Yamaguchi, M. : *ibid.*, **38** (7), 2364 (1989)

<177 page에서 계속 이어짐>

- G. Allen, and S. Edward, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **351**, 295 (1976).
38. T. Kusano, S. Tamura, and K. Murakami, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **46**, 251 (1970).
39. Y. H. Zang, R. Muller, and D. Froelick, *Polymer*, **30**, 2060 (1989).
40. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
41. K. Dusek, Polymer Networks, Springer-Verlag, New York, 1982.
42. P. G. de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
43. J. P. Munch, S. Candau, J. Herz, and G. Hild, *J. Phys.(Les Ulis, Fr.)*, **38**, 974 (1977).
44. H. Oikawa and K. Murakami, *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 579 (1987).
45. U. S. Aithal, T. M. Aminabhavi, R. H. Balundgi, and S. S. Shukla, *J. Macromol. Sci.- Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C30**(1), 43 (1990).
46. U. S. Aithal, T. M. Aminabhavi, and S. S. Shukla, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **28**(5&6), 567 (1989).
47. T. M. Aminabhavi, U. S. Aithal and S. S. Shukla, *J. Macromol. Sci.- Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C28**(3&4), 421 (1988).
48. L. N. Britton, R. B. Ashman, T. M. Aminabhavi, and P. E. Cassidy, *J. Chem. Educ.*, **65**, 368 (1988).
49. L. N. Britton, R. B. Ashman, T. M. Aminabhavi, and P. E. Cassidy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 227 (1989).
50. A. S. Ainalthal and T. M. Aminabhavi, *J. Chem. Educ.*, **67**, 82 (1990).