

고무加黃體의 架橋構造研究(Ⅱ)

白 南 哲*

I. 서 론

加黃고무의 架橋構造를 明確히 하고져 하는 研究는 오래前부터 試圖되어 왔으나 近年에 와서 分析器機의 發達과 더불어 이에 對한 關心이 高潮되어가는 傾向이 있다. 特히 著者가 年初부터 本學會誌¹⁾ 및 “타이어 및 고무”誌²⁾(韓國타이어工業協會發行 1975年 8號)에 總說로 發表한데 이어 日本고무協會誌³⁾가 10月號에 고무의 三次元架橋에 關한 最近의 話題”라는 題下에 特集을 실고 있다.

이와같은 움직임은 고무加黃體의 架橋構造가 物性에 미치는 影響이 至大하기 때문인 것이 첫째 理由이고, 둘째로는 아직까지도 嚴格한 뜻에 있어서 架橋構造의 決定이나 架橋密度의 定量이 明確하지 않는 어려운 課題로 남아 있기 때문이다.

보통 架橋構造는 物理的構造와 化學的構造로 나누어지며 構造決定方法 즉 分析方法도 物理的 및 化學的方法으로 分類하여 行하여지고 있다.

日本고무協會誌에 실린 題目을 紹介하면 1) 고무의 架橋反應, 2) 고무의 架橋構造, 3) 架橋고무의 靜的特性, 4) 大變形의 力學과 架橋고무, 5) 架橋고무의 機械的特性 등이다.

本稿에서는 器機를 利用한 고무加黃體의 構造決定에 關한 例와 化學的 및 物理的 構造決定方法에 對한 實驗方法의 實例를 記述하고져 한다.

이에 앞서 本稿에서 말하는 物理的 및 化學的構造라는 用語의 뜻은 1) 物理的構造에 있어서 化學構造를 무시하였을 때에 加黃고무의 物性에 影響을 미치는 因

자로 다음의 몇 가지를 생각할 수 있다.

즉 架橋結合이 이루어졌을 때에 매듭 1個에 모여있는 “分子鎖의 數”, 이것을 官能數라고 하고 이 매듭의 數가 同一할지라도 그물狀分子鎖농도는 官能數에 따라 다르다.

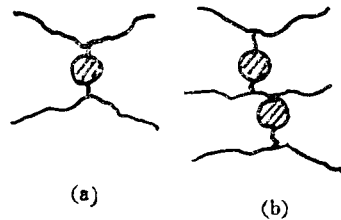


그림 1. 架橋點과 官能數

위의 그림에서 (a)는 매듭하나에 네가닥의 分子鎖가 있고 (b)에는 여섯가닥이 있다.

架橋密度라 함은 單位重量 또는 單位容積當 매듭의 數이며 그물狀分子鎖농도라 함은 架橋매듭사이의 分子鎖의 數이다. 架橋매듭사이의 分子鎖의 數平均分子量을 \bar{M}_c 로 나타낸다.²⁾

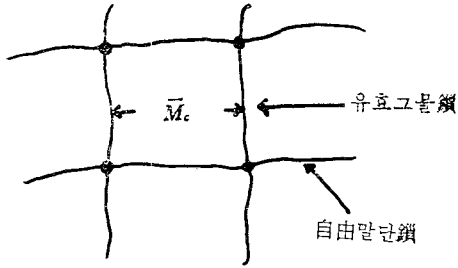
또 하나의 物理的구조에서 생각할 수 있는 것은 分子鎖가 엉켜려졌을 때이다.

物理的측정방법으로 얻은 有效그물鎖농도가 가교의 관능수로부터 예상한 以上으로 큰 그물鎖농도를 나타

* 慶熙大學校 工科大學

子內架橋 및 側鎖에 含有되어 있는 結合黃도 定量分析 值에 포함되기 때문에 이 事實을 감안하여야 한다.

다음은 黃 및 其他 架橋劑들에 의하여 이루어진 架橋 結合의 化學構造의 예이다.



2. 器機를 利用한 고무加黃體의 構造 研究

未加黃고무 및 加黃고무 또는 고무配合藥品의 構造 研究에 가장 많이 利用되는 器機는 赤外線分光分析器 (IR), 紫外線分光分析器(UV) 및 熱分解가스크로마토 그라프(Gas Chro.)이다.

IR 및 UV 는 高分子의 構造自體를 그대로 알아내는 것이며 가스크로는 熱에 의하여 重合體를 分解시켜 그 構造를 判斷하는 것이다.

1) 가스크로의 고무彈性體에 對한 應用

고무는 彈性體 그대로는 가스크로를 써서 分析할 수 없으나 試料를 熱分解시켜서 얻은 分解가스를 利用하면 可能하여진다.

熱分解技術에 의한 고무의 定性 및 定量分析法에 對하여는 많은 研究發表가 있으며 最近에는 熱分解方法의 改善으로 構造解析에 關한 研究가 進行되고 있다.

고무를 熱分解하면 그 分子의 구조의 特性에 따라 分子鎖가 切斷되어 그 物質特有的 單量體 또는 單一化合物을 放出한다. 이것을 가스크로에 집어넣어 分析하여 보면 그 物質特有的 크로마토그램을 얻을 수가 있다. 여기에 나타난 각 피이크의 retention time(保持時間)으로 試料의 定性이 可能한 것이다. 또한 原料彈性體만 의 定性定量 뿐만 아니라 可塑劑, 老化防止劑 및 기타 고무藥品의 分析도 可能하다.

熱分解에 依한 氣相가스크로法으로 1,4- 및 3,4- 附加 폴리이소프렌의 構造決定에 關한 一例를 紹介한다.

實驗

이 實驗에서는 天然고무, 발라타(balata) 및 合成폴리 이소프렌을 使用하였으며 NMR(核磁氣共鳴分析器)로 그들의 組成을 確認하였다 (Table 1).

i) 熱分解條件은 다음과 같다.

器種 : Aerograph 1520

試料量 : 0.5mg

分解溫度 : 500~600°C

分解時間 : 6秒

칼럼溫度 : 90°C

칼럼길이 : 2m, 1.5mm, id

充填劑 : 50% silicone SE 30, UCon HB 2C00

될 때가 있다. 이 인자에 대하여는 여러가지 이유를 생각할 수 있으나 주로 分子鎖가 영크리졌을 경우가 많다. 즉 매듭이 아니고 서로 걸려 있을 따름이다.

結局 이와같은 모든 구조를 物理的구조로 取扱한다.

ㄴ) 化學的構造란 고무分子 相互間에 이루어진 架橋 즉 物理的구조에서 매듭으로 나타낸 架橋點의 구조를 말한다. 이에 關하여는 本誌 10卷 1號(p.5~19)에서 詳細하게 說明한바 있다.

架橋구조에도 分子間 및 分子內架橋가 있어 加黃고무의 物性에 큰 影響을 미치는 것은 分子間架橋이나 化

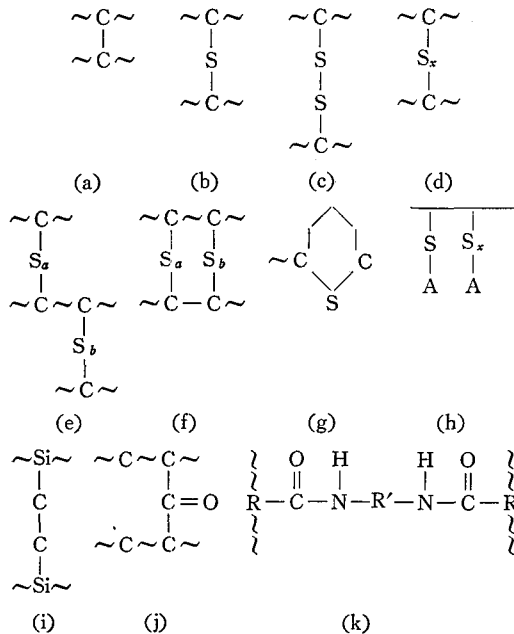


그림 2. 架橋의 種類

學的方法에 의한 黃一加黃體의 架橋構造決定時에는 分

檢出量：水素炎이온化檢出器

캐리어가스：N₂, He

ii) Table I 合成폴리이소프렌의 組成

시료번호	3,4	cis-1,4	trans-1,4	1,2
1	22%	22%	56%	0
2	30	70	0	0
3	35	53	12	0
4	44	50	6	0

iii) 크로마토그램

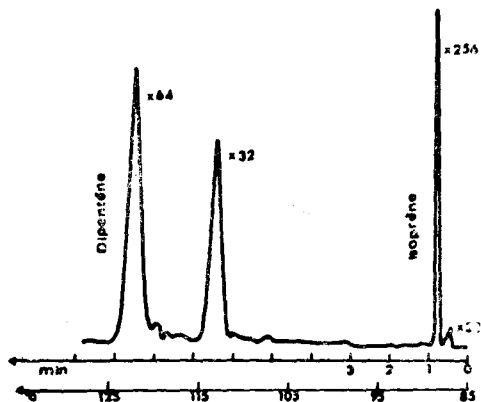


그림 3. Chromatogram for pure cis-1, 4-polyisoprene on Ucon HB2000.

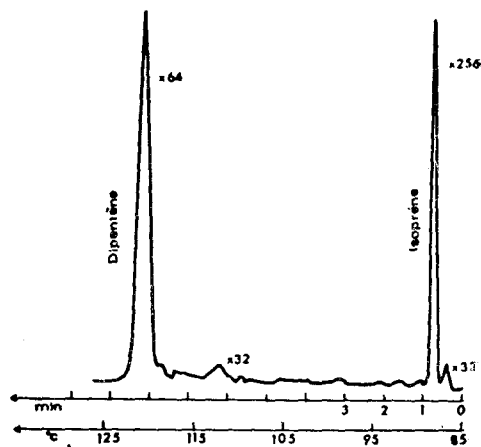


그림 4. Chromatogram from specimen 1, Table I.

實驗結果：

1) cis-1,4- 및 trans-1,4-의 熱分解生成物은 다만 isoprene 과 dipentene 만이 나타난다. 이것은 既知의 試料로 確認한 結果이다(Fig. 3).

2) 3,4-附加重合體의 熱分解에서는 새로운 分解生成物이 나타난다. 이 피이크는 C₁₀인 것으로 보이나 確認되지는 못하였다(Fig. 4).

이상은 同一系列의 重合體의 原子配列의 差異를 確認決定한 例이며 各種고무의 구조確認도 勿論 可能하다(Fig. 5).

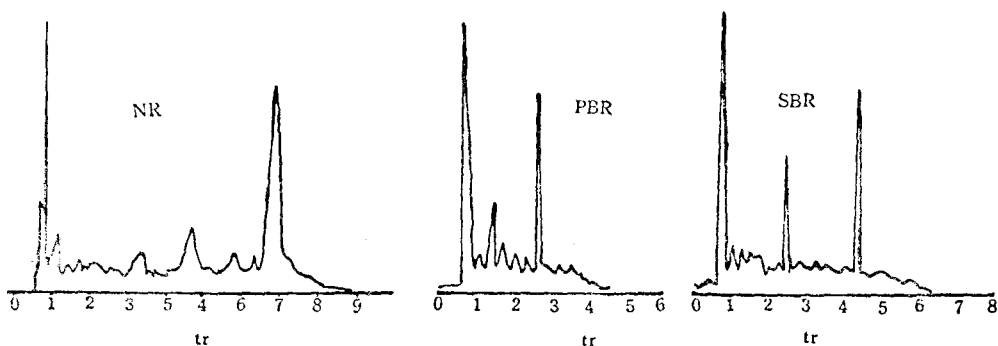


그림 5. Chromatograms of NR, PBR and SBR

다음은 紫外線分光分析(UV)에 依한 구조決定의 例를 보기로 한다. 7) 가스 크로마토의 경우와 같이 彈性體뿐만 아니고 고무藥品의 구조確認도 可能하다.

다음 셀리콘고무의 差異를 UV spectra 에서 알 수가 있다.

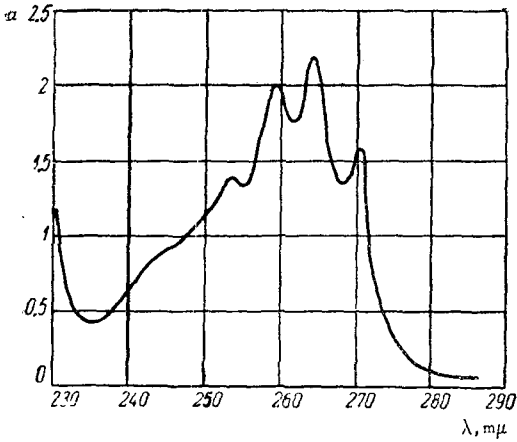


그림 6. Methylphenylsiloxane unit

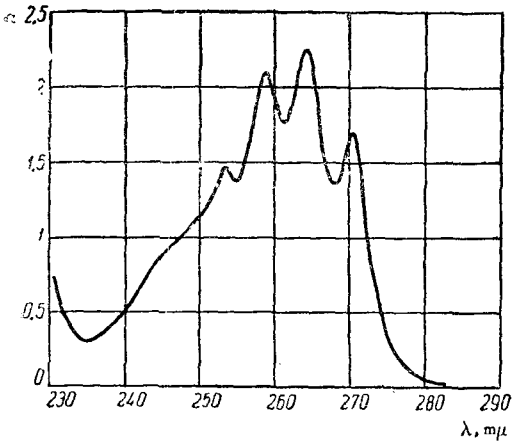
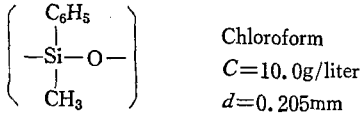


그림 7. Phenylvinylsiloxane unit

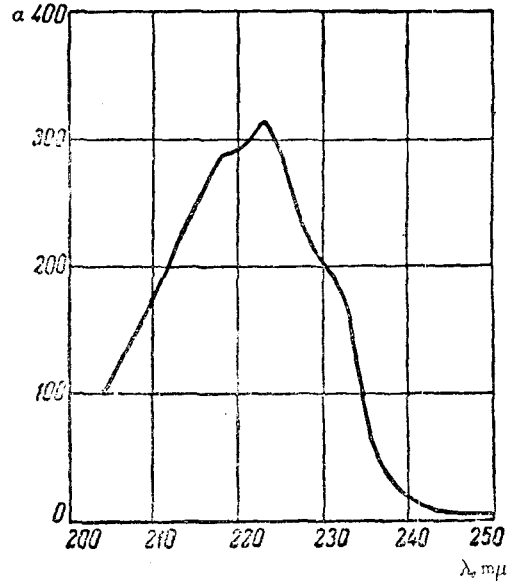
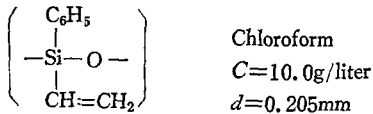


그림 8. Isoprene (2-methyl-1, 3-butadiene)

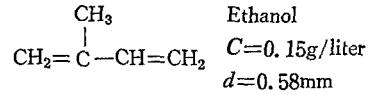


그림 8. 은 Isoprene monomer 를 에탄올에 녹인 試料에 對한 spectrum 이다.

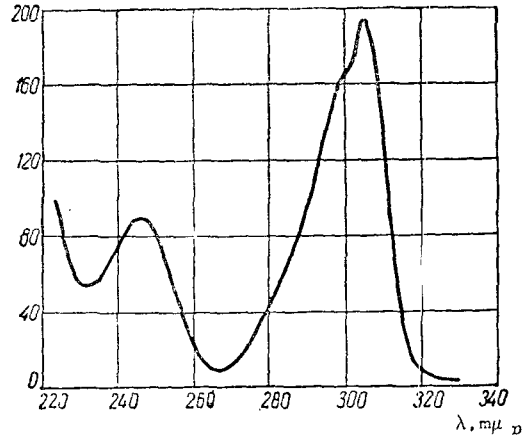


그림 9. Mercaptobenzimidazole(2-benzimidazolethiol)

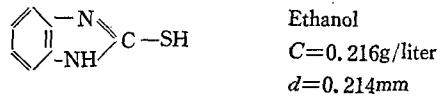


그림 9. 및 그림 10. 는 各各 酸化防止劑 및 促進劑(架橋劑)의 UV spectra 이다.

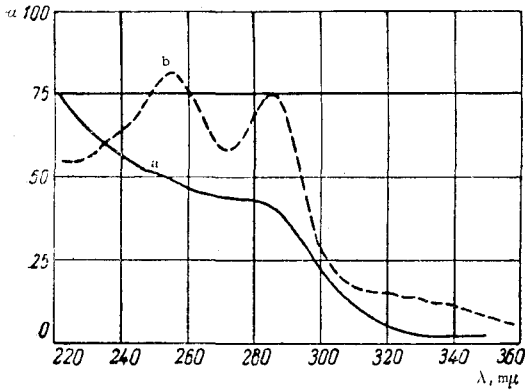
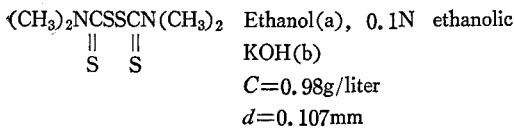


그림 10. Thiuram D [bis (dimethylthiocarbamoyl) disulfide]



赤外線分光分析法(IR)에 의한 고무 및 고무藥品에 對하여는 지금까지 많은 發表가 있어 여기서는 省略하고져 한다.⁸⁾

1960年代 初에 들어서면서 前述한 바와 같이 วัล럼 크로마토그래피, 赤外線 및 紫外線分光分析法에 의한 酸化防止劑, 促進劑 또는 可塑劑 등의 確認, 分析이 盛行되었고 아직까지 이와같은 目的에 널리 利用되고 있다.

다음은 加黃고무의 三次元架橋 파라미터를 決定하는 實驗方法을 紹介한다.

i) 實驗目的⁹⁾: 그물狀架橋구조에 있어서 結合點 사이의 平均分子량을 彈性모듈러스法 및 膨潤測定法으로 決定한다.

ii) 主된 器機 및 器具

- 고무밴드, 5mm×1~2mm×20cm
- 50cm 자, 스텐트
- 볼록클립
- 輕量팬
- 고운 쇠줄채

iii) 所要되는 藥品

- 벤젠
- 페닐 β나프틸아민(PBN)
- 메타놀

iv) 所要時間

約 1時間(1回)

v) 試驗方法

새로히 만든 고무밴드를 잘 씻고, 마르게한 다음 약 7cm 길이의 두개를 마련한다. 고무의 密度를 測定하기 위하여 약 5mm 길이의 고무밴드 조각을 25ml의 물이 들어있는 100ml 비이커속에 넣는다. 뷰렛으로 비이커속의 물에 메타놀을 少量씩 加하여 고무試片이 뜨지도 가라앉지도 않는 點을 찾는다. 이때의 水溶液이 고무의 密度와 一致하게 되며 비중병으로 이 密度를 測定할 수 있다.

스트레스-스트레인 曲線

볼록클립 및 팬을 정확히 단다. 고무밴드의 兩끝을 정확히 5cm 떠러진 곳에서 볼록클립으로 집는다. 볼록클립의 한쪽 끝을 고정시키고 한쪽끝을 수직으로 아래로 내린후 다시 클립간격을 50cm 자로 잰다. 팬을 아래쪽 클립에 대달고 다시한번 잰다. 추를 팬위에 올려 놓으면서 클립사이의 거리가 25cm 가 되는 것을 확인한다. 다시 추를 하나씩 내려놓으면서 클립사이의간격을 잰다. 이때에 클립이 미끄러지지 않도록 주의 하여야 한다.

여기서 α를 맨처음의 클립사이의 길이에 대한 늘어난 길이의 比라고 한다면 $x=\alpha-1$, x는 實伸長이된다 全體荷重, 즉, 추의무게, 팬 및 아래쪽 클립의 무게를 합한 것과 (α-1) 및 $[\alpha-(1/\alpha^2)]$ 을 圖表로 한다. 이렇게하면 이들의 關係는 直線으로 나타날 것이며 적어도 300% 伸長點을 直線이 통과할 것이다.

이 點에서의 傾斜를 적어라. 이것은 g 單位로 나타난다. 이 傾斜(s)를 利用하여 結合點사이의 分子량, M_c 를 計算할 수가 있다.

$$M_c = \frac{WRT}{981s} \quad (1)$$

여기서

W: 고무밴드 cm當의 무게

T: 絕對온도

R: (가스定數)=8.34×10⁷ 에르그/몰도

이다.

膨潤測定法

50ml의 증류 벤젠에 0.5g의 페닐 β-나프틸아민(PBN)(또는 이와 동일한 산화방지제)을 가한 것을 삼각 플라스크에 넣고 이속에 前 실험에서 사용한 고무밴드(7cm 길이)를 정확히 단후에 집어 넣는다. 매개를 하고 어두운 곳에 1週間放置한다. 다음 벤젠을 따라 버리고 나머지 겔을 고운 쇠줄채위에 올려놓고 5초후에 무게를 다는 병속에 넣어 매개를 한 다음 무게를 정확히 단다.

팽윤고무인 겔의 容量 V_2 는 팽윤고무의 重量, W_2 試料의 무게 W, 고무의 密度 d, 및 벤젠의 密度로부

터 計算할 수 있다.

겉狀고무에 對한 溶媒의 容量比 Q_m 는

$$Q_m = \frac{W_g - W}{d'} \bigg/ \frac{W}{d} \quad (2)$$

및

$$V_2 = \frac{1}{1 + Q_m} \quad (3)$$

벤젠의 分子量을 78.11, 密度를 25°C에서 0.8794로 한다던

몰容量은 (\bar{V}_0) 78.11/0.8794=89.4cm³/mole 이 된다.

이때에 또한 天然고무와 벤젠의 作用定數를 $\mu=0.43$ 이라고 하면 架橋結合點間의 平均分子量은 다음式으로 計算할 수가 있다.

$$\begin{aligned} \bar{M}_c &= \frac{-dV_0V_2^{\frac{1}{2}}}{\ln(1-V_2) + V_2 + \mu V_2} \\ &= \frac{-89.8dV_2^{\frac{1}{2}}}{\ln(1-V_2) + V_2 + 0.43V_2^2} \quad (4) \end{aligned}$$

正確度가 약간 떨어지기는 하나 다음式도 利用된다.

$$\bar{M}_c = \frac{d\bar{V}_0}{\frac{1}{2} - \mu} V_2^{-5/3} = 1283dV_2^{-5/3} \quad (5)$$

이 式은 容量留分이 架橋密度의 0.6승에 比例한다는 것을 意味하고 있다.

이 實驗에 얻은 結果로 고무의 密度, 式 (1), (4) 및 (5)에서 算出한 \bar{M}_c 의 값을 求할 수가 있다.

式 (1) 및 (4)에서 얻은 값은 약 20% 以內의 差異를 보일 것이다. 이 式들은 Flory의 訂正因子인 (1-2 M/\bar{M})를 考慮하지 않았기 때문에 實際의 \bar{M}_c 값과는 差異가 있다. 式 (5)에서 求한 값은 낮은 架橋度일 때에 잘 適用된다.

이들 實驗에 關한 보다 깊은 理論에 對하여는 大韓타이어工業協會가 發行하는 The Tire & Rubber誌 1975年 8月號를 參考하여 주시기 바란다.

지금까지는 物理的인 方法에 依한 고무加黃體의 架橋構造를 決定하는데 對하여 記述하였고 앞으로 化學的 方法에 對하여 略述하기로 한다.

3. 化學的方法에 依한 架橋構造의 決定

다음 그림에서 보는 바와같은 架橋點의 化學構造를 決定함과 同時에 이들의 定量分析을 하는 것이 目的이다.

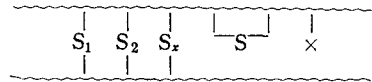


그림 11. 促進-黃 加黃體의 구조모형

一般고무의 黃 및 有機過酸化물架橋의 구조決定에 對하여는 많은 研究報告가 있으나 特殊고무에 對한 架橋 구조에 關한 論文은 많지 않다. 여기서는 다만 黃加黃體의 架橋構造에 對하여 考察하여 보기로 한다.

i) 黃架橋點의 位置確認

黃架橋고무의 架橋구조를 알아내기 위하여는 加黃體를 試藥으로 分解시켜, 이 分解된 架橋고무의 膨潤度 測定으로 架橋密度를 測定하는 것이 보통이다.

이때에 同一한 架橋形態를 하고 있어도 고무分子에서 架橋點의 位置가 다르면 分解試藥을 使用하였을 때에 反應樣式이 달라지기 때문에 試藥의 化學反應性을 充分히 理解한 後에 架橋點의 位置를 確認하여야 한다.

다음 그림은 反應物의 分析結果 얻은 여러가지 黃架橋點의 位置를 나타낸 例들이다.

앞서 말한바와 같이 架橋구조研究에 分解試藥이 必要하며 現在 利用할 수 있는 分解試藥의 種類를 들면

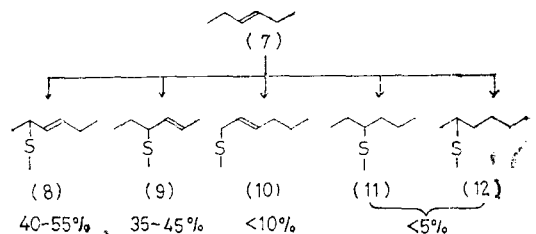
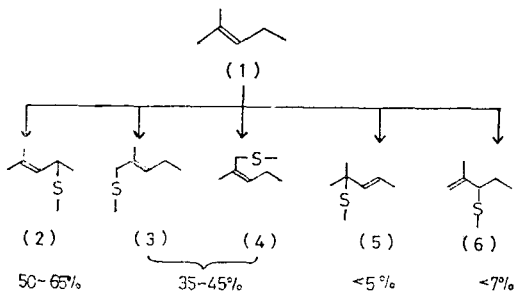


그림 12. 黃架橋點의 位置

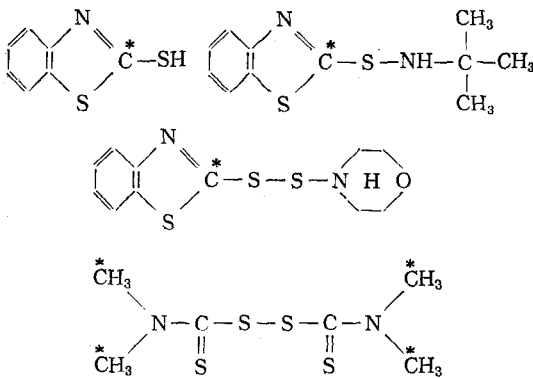
다음과 같다.

- ㄱ) 황화나트륨(sodium sulfide)
- ㄴ) 요오드화메틸(methyl iodide)
- ㄷ) 수산화리튬알루미늄화물(lithium aluminum hydride)
- ㄹ) 트리페닐포스핀(TPP)
- ㅁ) 트리알킬포스파이트 및 그의 유도체
- ㅂ) 페닐리튬(phenyl lithium)

ii) 放射線元素의 利用

放射線黃 및 加黃促進劑의 利用法이 있다. 즉, ³⁵S를 많이 含有한 黃으로 天然고무를 加黃하고 抽出後 加黃고무의 放射量을 測定하므로써 總結合黃量을 求할 수 가 있다.

促進劑의 경우 펜단트 促進劑殘基의 定量에 ¹⁴C를 添加한 촉진제가 使用된다. 이에 屬하는 것으로는 다음과 같은 것들이 있다.



이 原理는 黃의 경우와 同一하다.

펜단트加黃促進劑 殘基의 定量은 加黃促進機構의 究

明이나 加黃고무의 酸化劣化와 의 關係를 求하는데 重要한 手段이다.

4. 맺는 말

지금까지 3回(The Tire & Rubber誌)에 걸쳐 고무加黃體(또는 架橋고무)의 架橋구조에 對하여 記述하였다. 많은 分析手段이 發達된 오늘날까지 고무加黃體의 架橋구조와 物性과의 關係는 明確하게 確立되지 못하고 있는 實情이다.

本稿에서는 単純계 實驗할 수 있는 方法을 紹介하였으므로 뜻이 있는 분은 이 分野에 關하여 直接 實驗 및 研究가 可能하리라고 생각한다.

5. 文 獻

1. 白南哲, 고무工學會誌, Vol.10, No.1, p.5(1975)
2. 白南哲, *The Tire & Rubber*(대한 타이어 공업협회지 1975年 8月 p.3 (1975)
3. 山下晋三, 日本고무協會誌, Vol.48, No.10, p.609 (1975)
4. 白南哲, 고무技術協會誌, Vol.6, No.1, p.30(1971)
5. H.M.Cole, D.L.Petterson, V.A.Sljaka and D.S.Smith, *Rubber Chem. Technol.*, **39**, 259-277 (1966)
6. B.C.Cox and Bryan Ellis, *Analytical Chem.*, **36**, 90 (1964)
7. V.S.Fikhtengol'ts, R.V. Zolotareva, and Yu.A.L'vov, "Ultraviolet Spectra of Elastomers and Rubber Chemicals," Plenum Press Data Div., New York (1966)
8. E.Suito and M.Arakawa, *Rubber Chem. and Technol.* **38** (1) 219(1965)
9. P.H.Pinner, "A Practical Course in Polymer Chemistry" Pergamon Press, New York(1961)

<TOPICS>

星型構造의 새로운고무

Akron大學의 연구자는 종래의 열가소성 elastomer의 缺點 즉 고온이나 탄화수소 용제에 의하여 軟化되든가 應力이 변형되는 것을 改良한 새로운 type의 polymer를 開發하였다. 英國의 Revertex社와 독일의 Metallgesellschaft社가 카펫바킹용의 라이선스를 希望하고있다. 용도는 다른 粘착제, garden hose, 고무반도, 구두창, 醫療用品, 玩具등이 고려되고 있다. 보통의 열가소성 elastomer는 shell의 Kraton인데 styrene block / diene block / styrene block의 block copolymer이다. Phillips의 Solprene는 polystyrene block와 polydiene block로

된 구조이다. Akron의 新 polymer는 4個 以上の 側鎖를 갖는 星型구조이다. 이 때문에 보다 強하고 耐熱性, 耐溶劑性이 보다 좋으며 變型性이 적다. 이 分枝는 styrene / diene의 diblock copolymer의 溶液에 divinylbenzene을 加하여 達成된다. 6個 또는 2 以上の 星型 block copolymer는 보통의 copolymer의 永久 strain이 50~100%인데 對하여 10~20%이다. 星型 copolymer에 少量의 vinyl pyridene을 加하면 接着性, 특히 유리에 對한 接着性이 좋은 것을 볼 수 있다. 다시 極微量의 polyvinylpyridine 또는 polyacrylonitril을 加하면 耐溶劑性이 현저하게 改良된다.

Chemical Week, [5] 35(1975)