

天然고무의 化學的 性質

許 東 變*

1. 서 론

천연고무(NR)와 그 同族体는 약 2000여종의 식물에서 產生된다고 하며 그 중 약 500종의 식물에서 実質的인 NR가 얻어진다고 한다. 통상 NR는 Brazil지방의 自然產인 Hevea brasiliensis라는 고무나무에서 產生되는 latex로 얻어졌지만 열대아프리카와 아시아에서도 광범한 農場으로 발전되었다.

Hevea latex의 成分組成은 아주 광범위 하지만 그 代表的인 성분은 아래와 같다.

총고형분	36% (乾燥고무分 33% 포함)
단백질	1~1.5 %
樹脂	1~2.5 %
회분	1 % 이하
糖分	1 %
수분	60 %

비고무성분은 고무나무의 生物学的 機能을 가지며 乾燥고무(dry rubber)로 만들 때(응고)와 latex使用 技術에도 영향을 미친다. 이러한 비고무成分이 고무分子의 반응성에 미치는 영향 이외의 자세한 내용은 다른 서적을 참고바랍니다¹⁾.

2. 천연고무의 화학식

천연고무 分子의 일반적인 組成은 약 50여년

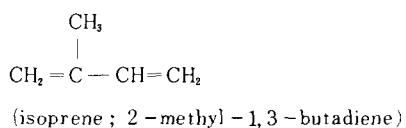
간의 연구로 확립되었다. 그것은 IR (infra-red spectroscopy) 나 NMR (nuclear magnetic resonance spectroscopy) 와 같은 分析機器가 발달되기 이전이라 여러해에 걸쳐 究明되었지만 근대의 명확한 構造決定에 큰 영향을 미친 점 등으로 가치가 인정된다.

1826년에 Faraday가 NR의 實驗式 (C_5H_8) 을 확립한 후 여러해 뒤에 Weber는 NR分子와 브롬(Br_2)과의 반응으로 실험식이 $C_5H_8Br_2$ 인 물질이 생긴다는 결과로 NR가 不飽和 構造이기 때문에 NR의 二重結合에 Br의 附加反應이 일어난 것이다. 이러한 화학반응은 1927년 Kemp氏의 “一塙化오오드 (ICl) 附加反應”과 1924년 Macallum과 Whitby氏의 굴절율 (refractive index) 측정법으로 확증되었다.

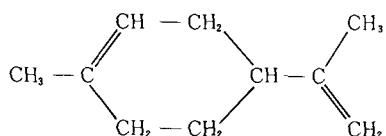
實驗式이 수립된 다음 고무分子를 구성하고 있는 탄소와 수소의 配列상태 即, 고무分子構造式 연구에서 Gregory Bouchardat와 Greville Williams는 분해종류로 많은 종류의 生成物이 얻어졌지만 分留하면 2개의 거의 같은 組成으로 된 溶分이 발견되었는데 하나는 34~37°C의 범위이고 또 하나는 175~176°C의 범위에서 分留되었다.

34~37°C의 溶分은 화학식이 C_5H_8 인 isoprene으로 다음 구조임을 Tilden이 제의하였고 Euler가 isoprene을 合成하므로서 그 구조가 확실시되었다.

* 國立工業試驗院 高分子化學科



175~176°C의 溶分은 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 의 화학식임을 Himpl氏가 발견하였다. 오늘날 이 물질은 dipentene으로 알려졌고 그構造는 1904년 Perkin이 合成하므로서 확정되었다.

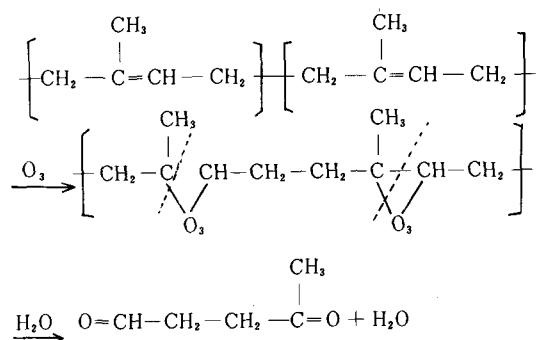


[dipentene; limonene; 1-methyl-4-(1-methylethenyl) cyclohexene]

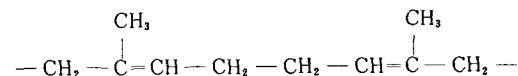
Dipentene은 isoprene의 二量体이고 isoprene은 270°C에서 dipentene으로 合成되고 보다 높은 온도에서는 逆反應 即 dipentene이 isoprene으로 분해된다. Isoprene과 NR과의 관계는 1882년 Tilden의 관찰(isoprene을 日光에 노출시키거나 暗所에서 長時間 보관만하여도 NR과 비슷한 물질로 변한다)로서 NR이 polyisoprene이라는 추측이 일반적으로 인식되었지만 그 후 많은 관찰에 의하여 확증되었다. (이것은 NR이 isoprene의 중합으로 생성된다고는 추측할 수 없다. 그런 반응은 거의 일어나지 않을 것이라고 했다¹⁾).

自然界에 존재하는 isoprene重合体(NR)의 진보된 情報는 Harries氏의 연구(고무와 오존과의 반응)결과가 크게 이바지되었다. 1904년 Harries氏는 고무용액에 오존을 통과시키면 오존이 고무分子의 이중결합에 들어가 ozonide를 형성한다는 것을 발견하였다. 이 ozonide를 물과 반응시키면 많은 生成物이 形成된 바 그 生成物質은 十中八九가 알데히드의 산화로 생성되는 laevelinic aldehyde, hydrogen peroxide 및 극소량의 laevelinic acid였다.

이 加오존分解(ozonolysis)는 다음 형태의 메카니즘을 포함하지만 ozonide의構造에 대해서는 몇 가지 의문점이 제기되었다.

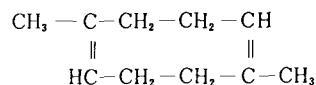


Isoprene單位가 반드시 위의 화학식으로 표시된 頭尾結合(head to tail)에서만 알데히드가 생성되고 아래의 화학식으로 표시된 頭頭結合(head to head)이나 尾尾結合(tail to tail)에서는 알데히드가 생성되지 않는다는 것이다.



그러나 이 실험결과(고무分子가 頭尾結合으로 配列된 isoprene의 긴 사슬중합체라는 점)만으로는 명확한 결론을 짓을 수 없다고 생각된다. 그것은 사실상 20세기의 初期 10년 동안에는 긴 사슬 중합체의 개념이 일반적으로 받아들여지지 않았고 당시의 많은 화학자에게는 어려운 문제였으며 또 한가지는 탄소-탄소 이중결합이 고무성질과 強韌性(tenacity)에 필요하다고 한 점이다.

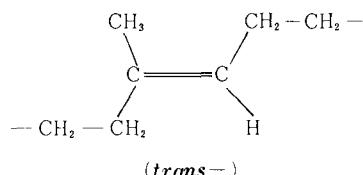
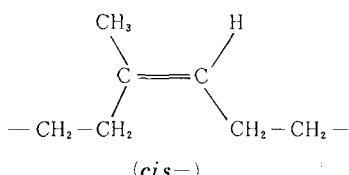
Harries氏는 NR의 分子는 dimethyl-cyclo-octadiene이라고 제안하면서 이 環化合物은 몇개



의 부분原子價(partial valance)와 이중결합이 서로 化合되어 이루어진다고 했다. 이 개념에 대해 1910년 S. S. Pickles²⁾은 개념의 불충분을 지적하였고 isoprene單位가 頭尾結合으로 연결된 긴 사슬중합체라고 다시 제의하였지만 대체적으로 금방 받아들여지지 않다가 Staudinger의 관찰결과(탄소와 수소로 결합된 NR에서 2중결합의 위

치가 이동되더라도 強韌性이 남는다)로 많은 지지를 얻었다. 1914년에는 isoprene 단위 6~8개로 된 더큰 고리구조라는 Pummer의 理論으로 인해 Harries의 cyclooctadiene 說은 포기되었지만 cyclooctadiene 說이 사라지는데는 오랜 세월이 걸렸다.

Pickles의 線形構造는 *cis*-와 *trans*-의 反復單位로 된 構造異性質體의 가능성을 제안했다.
(고무학회지 참조)³⁾



그 당시 주성분이 탄화수소로 된 gutta percha 와 balata (그 시기에 belt, 海底 cable, 골프공 등에 응용됨)는 각각 브롬의 부가반응이나 가오존 분해반응 결과 NR과 비슷한 결과를 나타내므로서 gutta percha나 balata는 NR의 異性質體임이 암시되었다. Staudinger는 처음에 *trans*-異性質體가 NR이고 gutta percha는 *cis*- 異性質體라고 생각했지만 Heyer와 Mark의 연구(伸張시킨 고무의 X-ray 纖維圖形 (fibre diagram)) 결과로 NR이 *cis*-polymer라는 것이 밝혀졌고, 結晶性고무를 伸張시킨 고무分子의 구조와 단위 cell (Fig. 1)을 実明한 Bunn (1942)⁴⁾의 연구결과로 확실시되었다.

IR研究로 NR이 *cis*-polymer라는 것이 확인되었고 97% 이상의 *cis*-1,4-polyisoprene이라는 것을 실제로 증명하였다. Vinyl基에 해당되는 어떤 peak가 존재하지 않는다는 것은 측정 가능한 1,2-구조가 존재하지 않는다는 것이지만 890cm⁻¹에서의 IR band는 3,4-구조의 물질이

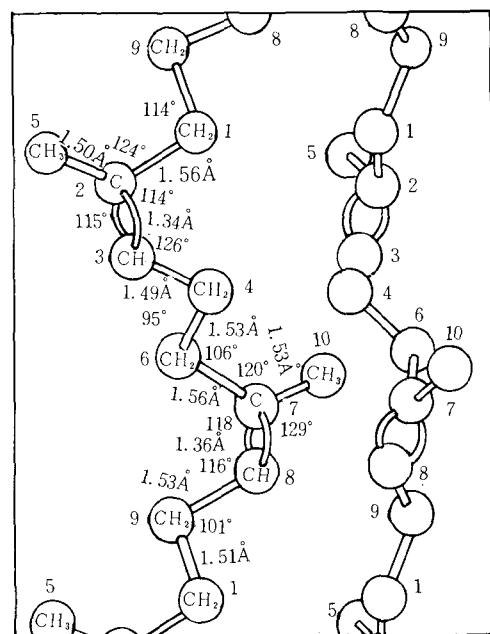
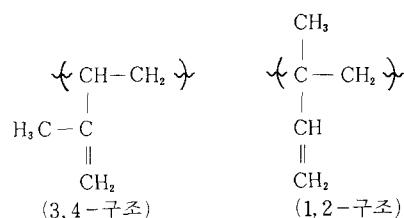
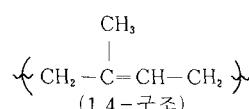


Fig. 1. NR分子의 単位 cell 구조⁴⁾

존재한다는 것을 뜻한다.



高分解能 NMR을 사용한 Time-averaging 技法은 0.3% 이하의 농도에서도 3,4-구조를 탐지할 수 있지만 흔적의 *trans*-물질이 발견되지 않았기에 고무는 99% 이상의 *cis*-1,4-polyisoprene이라고 했다. (Chem (1966)⁵⁾, Golab (1962)⁶⁾ 그렇기 때문에 isoprene의 중합으로는 自然產 NR 와 똑같은 성질을 얻을 수 없다는 결론은 1,2-와 3,4- 附加反應으로 생성된 매달린基 (pendant group)가 존재하지 않기 때문이라는 것은 당

언한 일이다.

3. 分子量과 分子量分布

數平均分子量(\bar{M}_n)은 단순히 모든 分子의 總分子量을 分子의 총수로 나눈 數學的平均 값으로 삼투압법(Osmotic method)으로 측정된다.(Allen and Bloofield, 1963)⁷. 계량적인 성질을 고려할 때에 더욱 적절한 무게평균분자량(\bar{M}_w)은 광산란법(light scattering method)으로 측정된다. 기타 粘度平均分子量(\bar{M}_v)과 Z-平均分子量(\bar{M}_z)도 가끔 사용된다. \bar{M}_w 는 \bar{M}_n 보다 훨씬 적으로 크고 分子量의 分布넓이는 \bar{M}_w/\bar{M}_n 의 比로 결정된다. 이 比값이 가장 낮은 경우($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1$)는 모든 분자가 같은 크기를 갖는 것으로 單分散(monodisperse)이라고 한다. NR의 \bar{M}_w 의 값은 고무樹種(clone)에 따라 변한다. NR에 대한 Nair(1970)⁸의 연구결과에 의하면 \bar{M}_n 은 $2.55 \times 10^6 \sim 27.09 \times 10^6$ 의 범위이고 \bar{M}_w 는 $3.4 \times 10^6 \sim 10.17 \times 10^6$ 의 범위였다. 이 자료에서 서로 다른 12종의 고무나무에서 각 樹種마다의 \bar{M}_w/\bar{M}_n 값이 3.63에서 10.94의 범위일 때 \bar{M}_n 의 평균값은 6.72였다.

정확한 분자량분포를 구한다는 것은 중요한 연구과제로 잔존한다. 일반적인 分別蒸溜法(fractionation)에 의한 측정에서는 고분자량의 NR보다 합성고무가 더욱 어렵다(Schnly와 Mula, 1961⁹) 고무가 單分子로 생각되는 球形의 單分子라

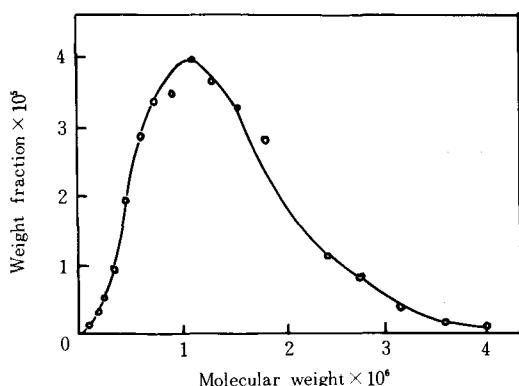


Fig. 2. NR의 分子量分布(전자현미경법)¹⁰

면 전자현미경으로 지름이 측정되고 측정된 지름의 분포로 분자크기의 분포가 얻어질 수 있다.

(Fig. 2)

이와 비슷한 결과는 용제추출법으로도 얻어진다.(Bristow와 Westall, 1967)¹⁰. 근래에는 GPC(gel permeation chromatography)로 분자량분포를 결정하고 있다.(Snbramaniam, 1972)¹¹. GPC법으로는 \bar{M}_n 의 값이 너무 낮게 나타나고 定量的으로 불충분한 결과가 얻어졌지만 흥미있는 결과로는 고무樹種에 따라 분자량분포가 변화 있음이 확인되었고 분포곡선모양이 2개의 最高值로 나타난다는 것이었다.(Fig. 3) 이와 같은 현상은 앞으로 더 진보된 기술의 세련과 확장으로 해석되겠지만 人工物이 아닌 自然產 NR의 生体合成 방법에 대한 의문은 아직도 잔존하는 것이다.

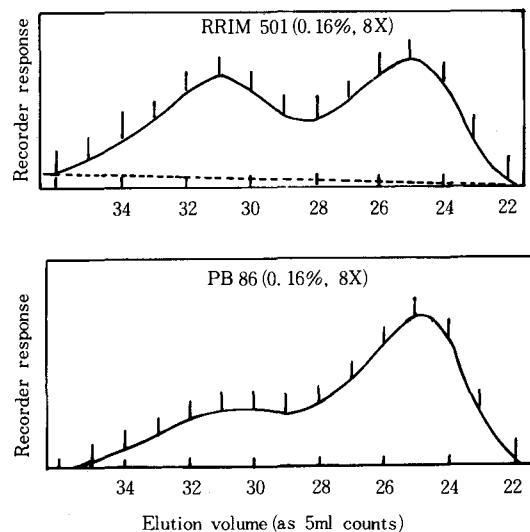


Fig. 3. GPC에 의한 NR (異樹種)의 分子量分布¹¹

4. Minor group과 Microgel

지금까지 NR分子가 적어도 99% 또는 그 이상의 cis-1, 4-polyisoprene이라는 명백한 증거가 소개되었고 (수)평균분자량은 역시 10^6 정도이다.

다른 관점에서 보면, 만약 고무 사슬中에 cis-1, 4-polyisoprene이 아닌 물질이 0.5% 존재

한다면 그것을 識別하기는 쉬울것이고 단위 사슬 길이의 數倍되는 사슬 지점에서 검출된다. 例를 들면 알데히드基(수소에 대한 相對質量이 27인것)가 분자량이 $\times 10^6$ 인 NR 中에 0.5% 含存한다면 약 5000개의 알데히드基가 있더라도 그基는 단위 사슬 길이의 약 185倍가 되는 길이 지점마다 검출될 것이다. 또 만약 그런基가 反應性이라면 例로 가교결합 지점이나 그와 유사한 부분에 반응성이 있다면 사슬은 매우 弱해져서 파괴될 것이고 그로인해 含存量의 比는 달라질 것이다.

그와같은 反應性基 中의 하나인 카보닐基가 처음에는 알데히드로 생각했지만 근래에는 6員環 lactone이라는 것이 확인되었고(Gregg와 MacCsey, 1973)¹³⁾ 이 물질은 microgel과 macrogel에 중대한 영향을 미친다는 것도 발견되었다.

新鮮한 latex粒子 속에는 microgel(既가교 결합된 물질)이 어느정도 함존되어 있다. 고무나무(*Hevea brasiliensis*)에서 채취된 latex 中의 microgel 함량은 tapping 직후에는 총고무 탄화수소의 70% 이상이지만 약 14일 경과 후에는 약 10%로 감소됨과 동시에 NR分子當 카보닐基의 수는 약 5에서 35로 증가된다. 결국 나중에는 microgel과 카보닐基의 백분율은 일정하게 된다. (Fig. 4)¹³⁾ 또 나무의 세포 속에 있는 카르보닐基

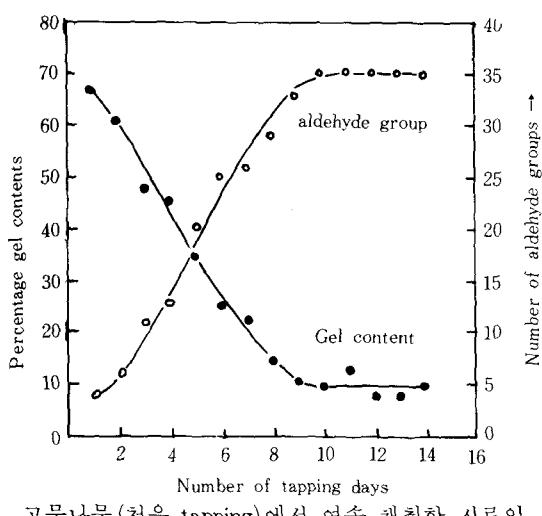


Fig. 4. NR中의 알데히드基와 gel含量의 변화¹³⁾

가 latex中의 NR分子에 붙어 流出되고 그것이 알데히드 縮合劑(aldehyde condensing agent)라고 부르는 몇몇 基와 반응한다고 제의하였다. 만약 고무나무에서 주기적으로 受液 한다면 가교결합되는 시간은 더 짧아질 것이고 채취된 latex中에는 카르보닐 성분이 더 많아지고 gel 성분은 더 적어진다.

또 그러한 latex가 外的嫌忌性 상태에서 저장된다면 카르보닐 농도는 떨어지고 gel함량은 증가된다. 이것은 카르보닐基와 알데히드축합제間의 가교결합이 일어나 microgel의 원인이 될 뿐만 아니라 저장중에 일어나는 전조고무의 硬化原因이 된다는 것을 의미한다(macrogel). 그러한 반응은 다음 중 어느하나로 방해될지도 모른다는 가능성을 암시한다. 即

①고무 中의 반응성 카르보닐基 또는 유사기능을 가진 基가 첨가된 알데히드축합제와 우선적으로 反應.

②NR分子 中의 카르보닐基보다 더 큰 반응성을 가진 카르보닐含化合物과 고무 中의 알데히드 축합제와의 反應이다.

实用되는 一定 점도고무(constant viscosity rubber)는 신선한 latex에 알데히드 축합제인 hydroxylamine hydrochloride를 0.15 wt % 첨가하여 제조되고 있다. NR의 점도는 樹種, 채취시간 및 經時, 계절 등으로 一定하지 않는 이유로 평균분자량, 분자량분포, macrogel 함량 등 여러 요인의 영향 때문이다. latex blending은 실제적인 문제로서 같은 점도(e.g. Mooney 점도로 측정된 것과 같은것)를 갖는 bulk material(기체, 액체, 분말처럼 1개, 2개로 헤아릴 수 없는 것)로 만드는 데 필요하다. 이 때 주의할 점은 bulk 점도와 solution 점도는 서로 다른 평균분자량과 분자량분포와의 相關관계로 같은 bulk 점도를 가지는 2가지의 고무가 같은 solution 점도를 갖고 있지 않을지 모른다는 것이다. 그것은 含存된 microgel의 영향때문이다.

원료고무는 내림공정 중에 일어나는 반응을 고려하여 보다 낮은 분자량을 필요로 하며 또 같은 bulk 점도를 가진 원료고무를 내림하더라도 solution 점도는 서로 다를 수 있다. 그 이유는

microgel은 내림작업으로는 쉽게 파괴되지 않기 때문이다.

5. 末端基

중합체 분자의 特性을 설명할 때 분자중에 있는 末端基(end group)의 特性 설명 없이는 불완전하게 된다. NR에 존재하는 末端基는 중요성이 거의 없다. 그 이유는 그러한 末端基가 NR 총분자수의 0.01%에 불과하며 또 NR은 거의가 내림작업을 거쳐야되는데 이 때 특성이 서로 다른 더욱 중요한 효능을 가진 많은 새로운 末端基가 발생하기 때문이다.

NR의 末端基는 全的으로 고무나무의 生体合成 과정에서 결정된다는 점과 末端基의 한쪽 끝은 isopropyl이고 또 다른 끝은 pyrophosphate의 존재가 있음직하다는 점이다.

6. 단백질의 영향

NR의 加黃體와 末加黃 고무배합물은 합성NR (*cis*-1, 4-polyisoprene)와는 물성상으로 차이가 있다. 그 예를 A群과 B群으로 아래에 나타냈다.

A群	B群
加黃 속도	末加黃 배합물의 低温塑性흐름(cold flow).
加黃時의 scorch性	末加黃 배합물의 green強度
加黃體의 modulus	未加黃 배합물의 처짐(Festoon sagging).
加黃體의 發熱性	加黃體의 Hot tear strength.

NR과 合成NR과의 차이점¹²⁾을 보면 A群은 거의 전적으로 NR에 함존된 비고무성분(약 6% 정도로서 용해성분과 불용해성분으로 구분됨)에 기인된다.

불용해성 비고무성분은 주로 變性단백질이고 몇몇 카르보닐基가 함유된 低分子量의 NR 중합체가 함유되어 있다. NR에서 이와같은 비고무성분(특히 불용해성)을 제거하면 合成NR과 물성상으로 더욱 비슷해지고, 불용해성 비고무성분을 合成NR에 첨가시키면 NR과 더욱 비슷하게 된다.

카르보닐基는 일반적으로 알데히드基보다 카르

복실基(NR의 IR 스펙트럼으로 관찰됨)와 더 잘 결합된다는 것은 카르보닐基는 6員環 lactone이라고 주장하는 Sekher의 논리가 맞다는 것을 암시한다.¹²⁾ 또 그들은 NR분자가 補欠分子族(prosthetic group) 기능을 가진 lactone을 거쳐 단백질분자에 결부된다는 것도 제의하였다. 이와 관련하여 단백질은 마치 고무에 첨가된 热逃散性(heat fugitive) 가교결합제로 작용한다.

B群의 성질은 위와같은 단백질의 영향과는 무관하며 일반적으로 合成NR 中에 含存된 소량의 다른 구조(例 3,4-구조의 존재)와 관계된다는 것이다.

참 고 문 헌

- Blackley, D. C., *High Polymer Latices*, Applied Science, London. (1966)
- Pickles, S. S., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 27, 148 (1951)
- 許東燮, 고무학회지, 20(4), 301 (1986)
- Bunn, C. W., *Proc. Roy Soc.*, A180, 40, 67, 82 (1942)
- Chen, H. Y., *J. Polymer Sci.*, B4, 891 (1966)
- Golub, M. A., Fnqua, S. A. and Bhacca, N.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4981 (1962)
- Allen, P. W. and Bloomfield, G. F., Chapter 1 of *The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances* (Ed. L. Bateman), Maclaren, London (1963)
- Nair, S. J., *Rubber Res. Inst. Malaya*, 23 (1), 76 (1970)
- Schulz, G. V. and Mula, A., *Makromol. Chem.*, 44, 479 (1961)
- Bristow, G. M. and Westall, B., *Polymer*, 8, 609 (1967)
- Subramaniam, A., *Rubber Chem. & Technol.*, 45, 346 (1972).
- Gregg, E. C. and Macey, J. H., *Rubber Chem. & Technol.*, 46, 47 (1973)
- Sekhar, B. C., *Proc. 4th Rubber Technol. Conf.* (Institute of the Rubber Industry), p. 460 (1962)