

고무의 내림작업과 Mechanochemistry

I. 천연 고무와 폴리이소프렌

하 창 식 · 조 영 욱 · 조 원 제

1. 서 론

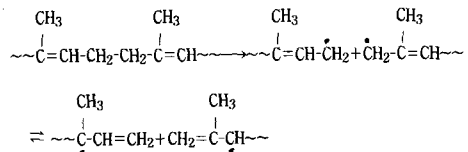
천연 고분자와 합성 고분자 양쪽 모두 가공 중에 응력이 가해지면 분자량이 감소하는 등 상당한 물성 변화가 일어나고 분자내 사슬이 절단되는 등 화학적 변화가 일어나게 된다. 이러한 응력에 의한 물리·화학적 변화를 mechanochemistry라 총칭할 수 있다. 고무의 내림작업시 고무에 가해지는 응력에 의한 물성 변화는 고무 가공 공정에서 중요한 연구 과제중의 하나이며, 특히 산업현장에서 흔히 부딪히는 문제이기 때문에 그에 대한 이해는 대단히 중요하다고 보겠다.

본 총설에서는 고무 가공 특히 고무의 내림작업시 mechanochemistry가 어떻게 되는가를 일반적으로 고찰하고자 한다. 먼저 I보에서는 천연고무와 폴리이소프렌의 내림작업과 mechanochemistry와의 관계를 살펴보고, II보에서 다른 몇 가지 합성고무의 내림작업과 mechanochemistry에 관한 현재까지의 연구결과를 비교 검토하고자 한다.

2. 고무의 내림작업과 Mechanochemistry

2.1 천연고무

천연고무를 저온 내림작업(cold mastication)하면 주쇄의 가장 약한 탄소 결합에 균일한 파괴가 일어난다. 다음과 같이 생성된 라디칼(radical)의 공명 안정화 때문에 allyl위치에 있는 결합이 가장 취약하다.



산소나 다른 라디칼 수용체(acceptor)가 없을 경우 가장 유력한 매크로라디칼 반응은 재결합이다. 라디칼은 이중 결합과도 반응할 수도 있고, 가지(branch)나 가교(cross-link)를 형성하는 α-methylene 수소를 분리할 수도 있다. 만약 제 2의 고분자가 있으면 블록 공중합체나 그라프트 공중합체가 생성될 수도 있다.

NRPRA(Natural Rubber Producers Research Association)의 연구자들에 따르면 가지화(branching)

반응의 실험적인 증거로서 Huggins 상수나 Flory-Huggins 상수가 증가할 것이라고 한다.^{1,2)} Dogadkin과 Kuleznev는 내림작업동안 고유점도곡선의 기울기가 감소한다고 보고하였다.³⁾ 내림작업 시작시 고유 점도의 감소에도 불구하고 고무의 점도가 증가한다는 사실로부터 가지가 생성됨을 알 수 있다. 공기와 질소 기류하에서의 내림작업 데이터를 그림 1에 나타내었다.²⁾ 이러한 차이는 동일한 분자량의 선형 주쇄에 비해 가지화된 고분자의 고유 점도가 더 낮기 때문에 발생한다. 또 다른 고무에서의 반응 때 Kraus와 Rollmann⁴⁾은 시스-폴리부타디엔의 내림작업시에 소량의 가지화가 일어남을 발견하였는데 이 가지화는 묽은 용액점도에는 조금밖에 영향을 미치지 않지만 저 전단(low shear) 용융흐름을 감소시킨다.

비활성 기류하에서 천연고무를 내림작업시킬 때 겔(gel)화가 급속히 진행된다.⁷⁻⁹⁾ 겔의 생성은 광산란 방법에서의 Zimm-plot의 모양이 변화함으로부터 증명된다.⁶⁾ 장시간의 내림작업에 의해 겔 가교화의

조밀도(tightness)는 감소하지만 겔화도(gel content)는 최대치에 도달하고 그 다음에는 거의 일정하게 된다. 그리고 가용 부분의 점도는 내림작업시간에 따라 일정하게 천천히 감소하고 이와는 대조적으로 Dogadkin과 Kuleznev는 아르곤하에서의 내림작업 동안 겔화도는 10분 후에 최대인 20%에 도달하고 좀더 내림작업을 계속하면 겔의 파괴가 일어남을 보고했다(그림 2).³⁾ 겔화 범위와 조밀도는 초기 분자량(M_{in})이 작을수록 작다(그림 3).⁷⁾

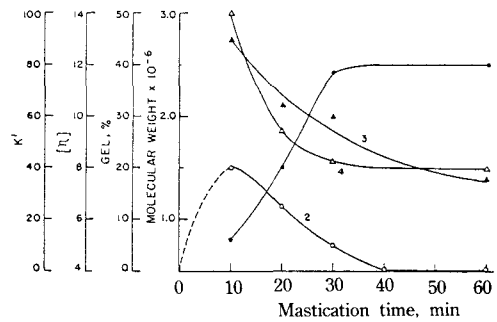


그림 2. 아르곤하에서의 천연고무의 내림작업 : (1) 광산란에 의해 측정된 분자량 ; (2) gel 함량 ; (3) 고유점도 ; (4) Huggins 상수, K' 의 변화³⁾.

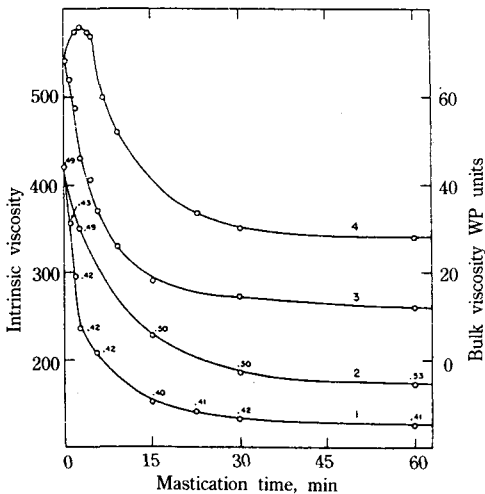


그림 1. 산소(곡선 1과 3) 및 질소(곡선 2와 4)하에서의 천연고무의 내림작업 : 고유점도의 변화(곡선 1과 2)와 bulk점도(Wallace 소성단위)의 변화(곡선 3과 4).²⁾ 곡선위의 값은 Huggins 상수임.

겔화 정도는 0~100°C 범위의 온도나 전단 속도에 의해 크게 영향을 받지 않는다. 겔의 생성은 만약 대기에 0.05% 이상의 산소가 포함되어 있으면 관찰되지 않는다. 이러한 결과는 Morton등에 의해 지지되었는데,⁵⁾ 그들은 서로 다른 순도의 천연 고무를 내림작업하였다. 겔화도는 순도에 의존한다. 정상상태의 겔 생성의 현상은 가용 부분의 고유 점도가 계속해서 감소함으로부터 알 수 있듯이 정적이기 보다는 동적인 것으로 알려져 있다.

겔화도는 연속적인 연쇄 절단과 가교에 충분한 전단 점도를 준다. 가끔 연구자들간의 의견이 일치하지 않는 것은 고무의 불순물 때문이거나 불활성 기체로 가정하였지만 산소가 잔존하기 때문이다. 겔의 가황

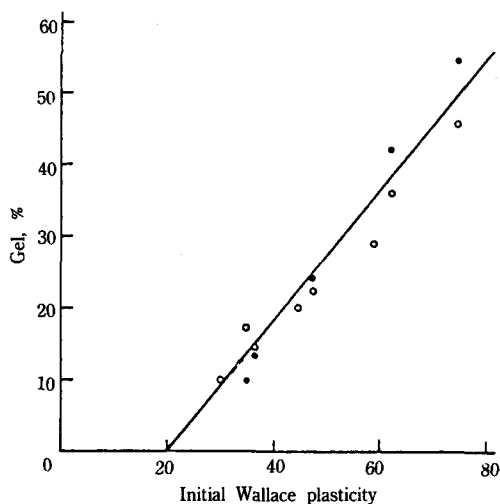
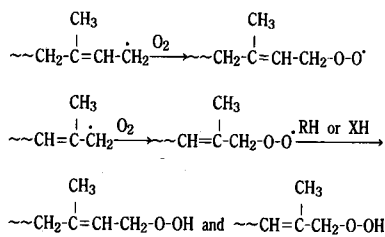
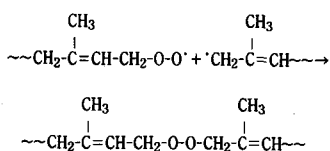


그림 3. 아르곤하에서의 천연고무의 내림작업시의 gel 생성 : 초기 Wallace 소성의 함수로서의 10분의 내림작업(○)과 30분의 내림작업(●)후.

강도는 상당한 負의 영향을 준다.³⁾ 아르곤하에서 내림작업된 충전되지 않은 가황물의 인장강도는 대략 전형적인 값의 1/10 정도이다(200~250 kg/cm²). 만약 내림작업 동안 산소가 존재하면 산소가 매크로라디칼과 쉽게 반응하여 다른 고무 분자나 비고무 구성물로부터 수소의 추출에 의해 비활성화된 peroxy-radical을 생성한다.^{8,9)}



peroxy radical은 고무 매크로라디칼과도 반응할 수 있다.



이렇게 산화된 고무는 블록 공중합체 합성에서 개시제로 사용되었다.¹⁰⁾

몇몇 고분자들의 기계적인 열분해가 이루어지는 동안 휘발성의 과산화물이 생성됨이 photograpic 방법에 의해 발견되었다.⁷⁾ 이런 방식으로 연구된 고분자들에는 천연 고무, 가황 고무, 열가소성 고분자, 폴리에틸렌, 폴리스티렌 등이 있다. 산소의 영향은 라디칼의 재결합과 이로 인해 생기는 짧은 분자 사슬을 가진 안정한 분자들의 생성을 막는 것이다. 내림작업시 고온에서 과산화물은 열산화 반응을 촉진시킨다. 이는 산소 하에서의 내림작업 동안 가지화 주쇄가 선형 연쇄 열분해물로 변화할 때 용해도가 증가하는 것과 관계있다. 분해는 상당히 크고 파괴의 초기 속도는, 공기보다는 산소하에서 더 크다.

그러나 만약 산소의 압력이 1기압 이상으로 증가될 때는 파괴 속도는 증가되지 않는다.⁹⁾ 고무를 느린 흐름의 기체(각기 다른 분율의 O₂, N₂, 공기)하에서 내림작업하는 실험들이 시행되어져 왔다. 결과는 기계적인 응력들에 의해 생기는 것과 함께 과산화물과 hydroperoxide의 분해에 의해 라디칼이 생성됨을 가정함으로써 설명된다. 이 가설은 아래⁹⁾와 같이 요약된다.

1. 산소하에서 RO₂·라디칼과 반응하는 산화 방지제가 존재하는 산소하에서, 그리고 라디칼 수용체가 있는 질소하에서의 내림작업 실험 : 그 결과 분해의 정도는 마지막 두 경우에 있어서 처음의 반응과 유사함을 알 수 있었다(그림 4).

2. 다른 온도에서의 산소와 질소하에서의 내림작업 실험 : 분해 정도의 차이는 내림작업온도가 증가함에 따라 증가하고 산소하에서 좀 더 많이 증가한다.

3. 장시간동안 산소와 질소하에서의 내림작업 : 산소에서 20시간 노출시킨 후 파괴의 한계는 관찰되지 않았다.

이와 함께 내림작업된 고무에 과산화물과 hydroperoxide가 존재하면 100°C에서 좀 더 정적인 산화에 의한 파괴가 일어난다.

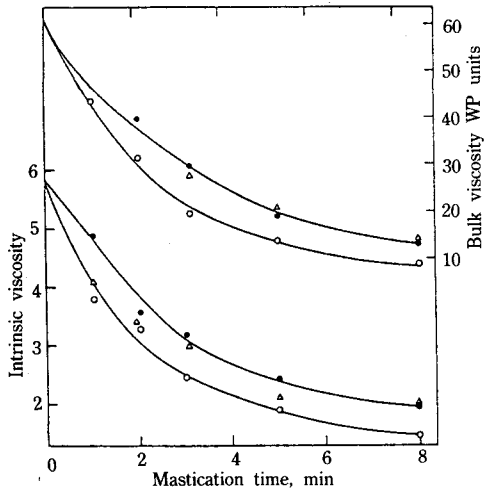
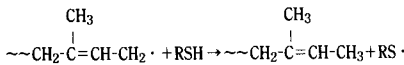
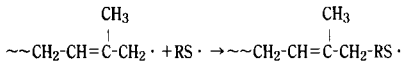


그림 4. 천연고무의 내림작업에 있어서 반응 정도에 대한 산화 분해의 억제 영향: 산소(○); 질소+1% 티오-β-나프톨(△); 산소+1% 페닐-β-나프틸아민(●).⁹⁾

질소하에서 자유 라디칼 수용체가 존재할 경우, 기계적 연쇄절단에 의해 생성된 매크로라디칼은 수소이동이나 라디칼 수용체에 의해 정지된다. 예를 들면



또는



라디칼 수용체와 내림촉진제(peptizer)들의 효율성과 내림작업 반응에서 그 반응기구를 알아내기 위한 많은 연구가 있어왔다.^{2,11~14)} 라디칼 수용체의 역할은 내림촉진제의 역할과는 다르다. 내림촉진제는 산화 연쇄 절단 촉진제의 역할을 하고 만약 산소가 없으면 아무런 역할을 하지 않는다. 고온의 산소하에서 내림작업의 효율성은 라디칼 수용체가 산화 반응을 금지시킬 때 뚜렷하게 감소된다.^{9,15)} 비교적 저온에서는 라디칼 수용체의 효과는 작다. 활성이 큰 수용체를

써서 내림작업했을 때의 결과는 기체상태의 주위 환경에 무관하다. 내림작업의 효율성은 본질적으로 라디칼 수용체의 반응성에 관계된다.

천연 고무의 내림작업을 연구하기 위해 2,2,4-trimethyl-6-ethoxy-1,2-dihydroquinoline(Santoflex AW)의 산화 때 생성되는 안정한 라디칼이 사용되었다. 안정한 라디칼이 생성되는데 반응을 연구하기 위해 전자스핀공명(ESR) 기법을 사용할 수 있다. 이와는 반대로 매크로라디칼의 직접적인 조사를 위해 ESR방법을 적용하는 것은 내림작업온도에서 반응속도가 너무 크기 때문에 어렵다. 라디칼 농도의 가장 큰 변화는 분해 초기에 일어난다. 이 점은 고무의 분자량의 변화와도 일치한다. 단량체가 존재할 경우 매크로라디칼은 반응에 의해 그래프트와 블록 공중합체를 생성한다. 그래프트 공중합체는 비교적 불안정한 α-methylene proton 때문에 쉽게 생성된다. 매크로라디칼은 충전제와도 반응한다. 장기간 활성이 살아있던 라디칼은 유리상에서의 저온에서의 고무의 인장 시험 때 ESR에 의해 직접 관찰될 수 있다.¹⁴⁾

고무의 내림작업에서 온도의 영향은 대기에 의존하고 라디칼 수용체의 존재 유무에도 의존한다. 이미 언급된 것과 마찬가지로 공기나 산소하에서 효율성-온도 곡선은 기계적인 반응과 열적 산화 반응의 중첩으로 인해 U자 모양을 나타낸다. 천연 고무에서 최소점은 거의 115°C이다. 비활성 대기와 라디칼 수용체의 존재시 최소 효율 온도가 없고 (-)의 온도 계수를 가진다고 발표되었다.^{9,15)} 이 점은 저온내림작업과 마찬가지로 고온내림작업시 전단에 의존하는 과정임을 나타낸다. 고온내림작업된 고무가 저온내림작업에 의해 얻어진 nonrandom연쇄 절단에 대해 예견된 점도-분자량 관계를 거의 따른다는 사실도 알려져 있다. 이러한 점은 저온내림작업과 마찬가지로 고온내림작업이 정적 산화보다는 더 급속한 반응을 야기시킨다. 열분해의 효율성은 분자량이 큰 고무에 있어서 더 크다(그림 5).¹⁵⁾ 작업 동안의 온도도 역시 천연 고무의 순차적인 가공 특성에 영향을 미친다.

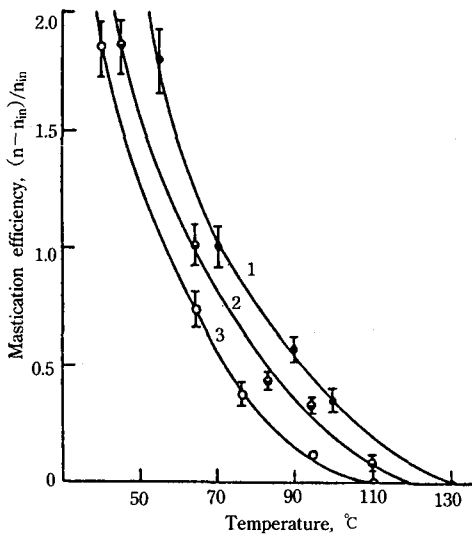


그림 5. 각기 다른 Mooney 점도를 가진 천연고무의 내림작업 효율성에 대한 온도의 영향 : 초기 Mooney 점도 : (1) 84 ± 3 ; (2) 57 ± 3 ; (3) 44 ± 3 . 30분 동안 질소하에서의 내림작업. 세로 좌표는 비 효율성 $[(n - n_{in}) / n_{in}] \times 1 / M_{n, in} \times 10^6$. 여기서 n 과 n_{in} 은 t 시간 후와 초기 사슬의 수이고 $M_{n, in}$ 은 초기 수평균 분자량임.³⁾

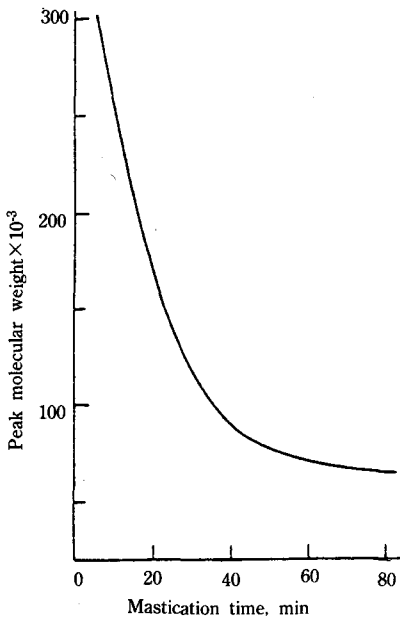


그림 6. 52°C에서 천연고무를 내림작업했을 경우의 작업시간에 따른 peak 분자량의 변화.¹⁷⁾

예를들면 scorch와 경화 시간은 롤 밀링(milling) 온도가 증가함에 따라 증가하다.¹⁶⁾

천연 고무의 분자량 분포는 가장 큰 분자의 파괴를 통해 주로 전단력(shear)에 의해 좁혀진다.¹⁷⁾(그림 6) 초기 곡선의 높은 끝점에서 혹 같은 모양의 분포(hump)가 생기는데 이것은 아마도 파괴된 거대분자들의 재결합 때문인 것 같다. 계속적으로 이 혹분포는 저 분자량 쪽으로 이동하고 마지막에는 사라진다. 최소의 분자량에서는 근본적으로 내림작업시간의 변화는 없는데 이 사실은 한계 분자량 M_n 에 접근함을 가리킨다. 대개 분자량이 70,000 이하인 천연 고무는 안정한 것으로 알려져 있다.¹⁸⁾

가황물과 충전되지 않은 혼련된 슈이트에 대한 실험 결과가 보고되어 있는데¹⁹⁾ 내림작업의 초기에 고무가 분쇄되어졌고 그 다음 20~30회 후에 분쇄된 고무가 서로 엉겨 붙은 슈이트가 생성됨이 관찰되었다. 가황 후의 기계적 성질들은 부타디엔고무와 유사하였다. 황을 쓰지 않은 가황물에서는 분해가 더 컸다. 생성된 라디칼과 반응하는 mercaptan으로 가황된 가황 고무는 내림작업으로 인해 기계적 성질이 더 향상된 것으로 나타났다. 천연 고무의 점탄성 성질, 물리적, 유변학적 성질, 가황물의 피로수명은 롤밀에 의한 내림작업의 조건에 매우 의존하고 첨가제의 양과 종류에 의존한다. 천연고무를 볼 밀로 가공하면 0.1%의 라디칼 수용체의 존재시 가공에 의해 분해가 일어남이 관찰되었다. 벤젠 용액으로 측정된 고유 점도는 3.5분 동안 5.21 dl/g에서 2.86으로 감소하였다.⁸⁾ 천연 고무의 벤젠 용액을 얼려서도 분해시킬 수 있다. 몇 번의 냉동과 해동 순환 과정을 거친 이후에 고무 점도가 4~12% 변화됨이 보고되었다.⁸⁾

가교 형태가 다른(C-S, C-S-C, C-S_n-C) 가황된 샘플을 저온에서 진동 밀링(vibromilling)시킨 결과 황분자가 존재할 경우 황분자들에서 분해가 일어남을 발견하였다. 그러나 단지 초기분괴의 대략 1/3 정도의 황 link에서 발생한다. 부가적인 황 라디칼은 이차 라디칼반응에서 생성된다.²⁰⁾ 표 1은 천연 고무에 대해

표 1. 천연고무의 주요 mechanochemistry 실험의 요약

State and method	Reference
Solid state	
Milling	8
Wear	21
Fatigue	22, 23
Uniaxial stressing	24, 25
Rubbery state	
Masticator	1, 5
Brabender	12
Internal mixer	15
Roll mills	3, 6, 7, 16, 18
General	2, 9, 13, 26
Solution state	
Freezing and thawing	27
Ultrasonic irradiation	28, 29

연구된 주요한 기계 화학적(mechanochemistry) 실험들의 요약이다.

2.2 폴리이소프렌

Cis-폴리이소프렌의 내림작업거동은 천연 고무의 거동과 유사할 것이라 생각되며(표 2, 표 3) 실제로 그러하다. 공기하에서 주쇄의 절단이 관측되고 질소

표 2. 공기하에서의 cis-polyisoprene의 상온내림작업(Rotor speed 80rpm): 시간에 따른 고유점도의 변화^a

Mastication time (min)	Intrinsic viscosity (dl/g in benzene at 30°C)		
	Extracted with acetone	Reprecipitated from benzene by isopropanol	Extracted from benzene by isopropanol
0	4.53	4.94	5.18
10	2.20	2.79	2.82
20	—	—	2.55
30	1.40	1.80	2.13
60	1.20	1.43	1.58

^aFrom Morton *et al.*³⁰⁾

존재하에서는 대부분의 가교 결합이 관찰된다.³⁰⁾ 천연 고무와 시스-폴리이소프렌의 초기 분자량 M_{in} 은 상당히 다를 수도 있지만 연속적인 밀 작업후에 양 쪽이 같은 분자량과 분포를 가지게 된다. 분해 속도는 M_{in} 에 비례한다. 내림작업동안의 분해의 온도 의존성은 대략 100°C에서 최소값을 가지는 U-형태의 곡선으로 나타내어질 수 있다. 그러나 최소값의 온도와 열적 산화 분해의 강도는 안정제의 양과 종류에 의존한다. Amine은 0.5~1.0% 범위의 농도에서 최대 효율을 나타낸다.

표 3. 질소하에서의 cis-polyisoprene의 저온내림작업(Rotor speed 80rpm): 시간에 따른 고유점도와 젤 함량의 변화^a

Mastication time (min)	Containing antioxidant			Antioxidant free	
	Extracted with acetone [η] ^b	Reprecipitated from benzene by isopropanol [η]	Gel (%)	[η]	Gel (%)
0	4.92	5.20	Nil	8.05	Nil
10	4.18	3.74	13	4.88	52
20	4.12	3.20	5	3.52	63
30	3.62	3.77	11	2.56	71
60	3.06	2.86	15	1.80	77
90	—	2.46	20	1.88	77
120	2.51	1.00	20	—	—

^aFrom Morton *et al.*³⁰⁾: see Table 2.

^bPolymer remained completely soluble during this mastication.

내림작업 반응과 산소의 역할에 대해 선택적 라디칼 수용체(산소를 포함하는 라디칼과만 반응하는 amines, 자유 전자가 탄소 원자에 있는 라디칼과만 반응하는 4-hydroxypiperidine)를 사용해서 연구한 결과를 그림 7에 요약하였다.³¹⁾ 산소의 존재 하에서 내림작업하는 동안과 각기 다른 온도와 다른 시행 횟수로 열처리하는 동안 시스-폴리이소프렌에 일어나는 화학적 변화를 infrared(IR) spectroscopy에 의해 연구한 결과 내림작업한 경우, 카르보닐기의 진동에 해당하는 1750~1720cm⁻¹ 영역에 흡수 밴드(band)가 나타나고 hydroxy기에 해당하는 3450cm⁻¹에 밴드가 나타났다.³¹⁾ 장시간 저온에서 내림작업했을 경우에서만 산소를 포함하는 기들의 관찰이 가능하다. 고

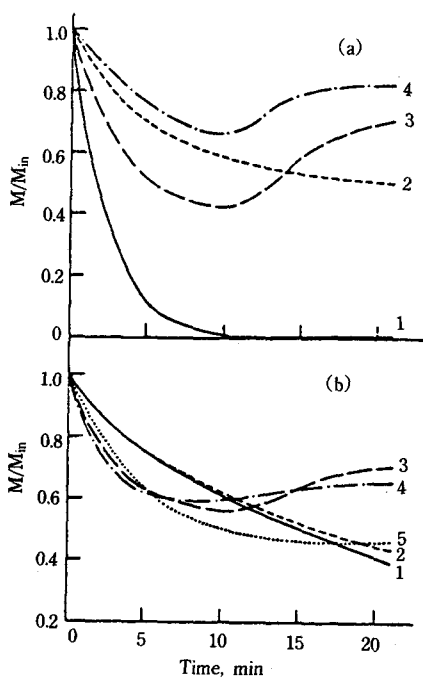


그림 7. (a) 140°C, (b) 15°C에서의 공기(곡선 1과 2)와 아르곤(곡선 3과 4)하에서의 *cis*-polyisoprene의 내림작업. 금지제가 없는 경우(곡선 1과 3), *N*-phenyl-*N'*-isopropyl-*p*-phenylene-diamine이 존재할 경우(곡선 2와 4) 그리고 4-hydroxypiperidine(곡선 5)이 존재할 경우.³¹⁾

온에서는 작용기들이 불과 수 분의 내림작업 이후에 관찰된다. 가열만 시킬 경우 단지 소량의 카르보닐 농도만 생성된다. 130°C에서 20분 후 카르보닐기의 농도는 같은 온도에서 내림작업한 후 얻어진 농도보다 대략 4.5배 정도 작다. 이러한 결과로 다음과 같은 결론이 내려진다.

1. 응력에 의해 야기된 반응은 음의 온도 계수를 가진다. 100°C 이상에서는 기계적인 분해가 2차적인 과정이 된다.
2. 80°C이상에서의 내림작업시 상당한 산화가 일어난다. 산화 과정은 기계적으로 활성화 되어진다.
3. 산소는 a) 과산화물과 hydroperoxide 라디칼의 isomerization과 분해 양쪽 모두에 관련된 기계적으로 활성화된 산화 분해 반응을 일으키고, b) 라디칼의 재결합을 방해하고 가교 결합을 지연시키는 것으로 작용한다. 첫번째 효과는 고온에서 일어나고 두번째 효과는 저온에서 잘 일어난다.

Reztsova와 Chubarova³²⁾에 의하면 시스-폴리이소프렌의 내림작업의 초기 단계 때 겔의 최대 농도에 도달되는데 이 농도는 두번째 단계에서 떨어진다(그

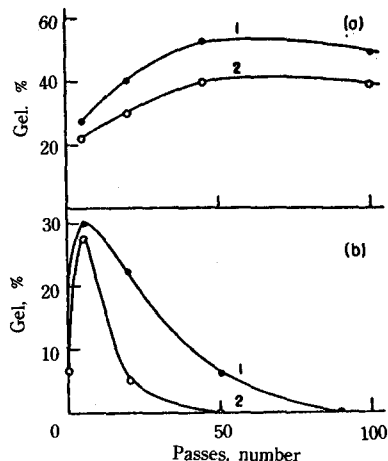


그림 8. 첨가제를 가하지 않은 경우(곡선 1)와 1%의 Santoflex AW를 가했을 경우(곡선 2)의 겔 분율 농도 대 내림작업 시간: (a) 천연고무 (b) *cis*-polyisoprene.³²⁾

림 8). 만일 일정한 자유 라디칼(예를 들면 Santoflex AW)가 가해지면 가교 결합은 감소한다. 산화 방지제의 영향은 추출된 것과 재침전된 것 그리고 산화 방지제가 없는 샘플을 비교함으로써 조사되었다(표 2와 표 3). 산화에 대한 그리고 내림작업 동안의 고무의 구조의 변화에 대한 amine 구조의 영향을 다른 조건하의 공기하에서 관찰하면³³⁾ monoamine에서 diamine으로 변화함에 따라 첨가제의 영향이 증가하였고, 아민내에서 공명 구조 conjugation이 증가되었다. 예견된 것처럼 금지제는 산화가 중요하게 작용하는 고온 분해 반응에서 더욱 더 효과적이다. 내림작업의 영향은 폴리이소프렌의 시스-폴리이소프렌 농도에 의해 상당히 영향을 받고, 또한 내림작업시 torque에 영향을 받는다. 낮은 시스 농도의 폴리이소프렌에서 Mooney 점도는 낮다(그림 9).³⁴⁾

Grechanovskii와 그 동료들에 의하면³⁵⁾ 합성 폴리

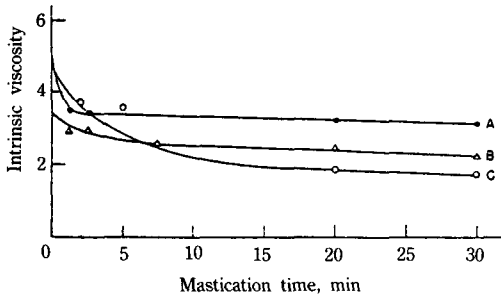


그림 9. Brabender Plastograph에서 polyisoprene을 내림작업할 때의 고유점도 대 내림작업 시간 : cis 농도의 영향.³⁴⁾

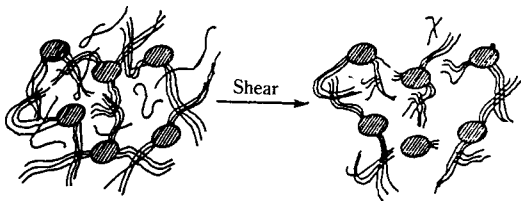


그림 10. Cis-polyisoprene의 개략도 및 전단력하에서의 분해 구조.

이소프렌에 분자의 cluster들의 집합체가 있다고 보고되어 있다. 그 집합체는 분자들의 한쪽 끝에서부터 다른 종류의 촉매의 잔존물로 여겨지는 밀집된 핵까지 연결된 거대 분자로 구성되어 있을 것이다. 이러한 집합체들은 전단력하에서는 부서진다(그림 10). 그러면 집합체내의 거대 분자들의 분자량은 저하되며 그 파편들이 선형적이고 안정한 거대 분자들을 형성한다. 내림작업후의 분해된 집합체들의 존재는 침강 분석에 의해 입증된 바 있다.

원래의 M_w/M_n 인 시스-폴리이소프렌의 용액 성질에 따라서 내림작업으로 인해 nonrandom 과정과 일치하게 분자량 분포가 낮아지게 된다. 내림작업시 분자량 분포는 처음에는 수많은 짧은 사슬들을 형성하면서 증가하지만 그 다음엔 급속히 감소한다. 큰 분자들이 우선적으로 파괴됨을 M_w/M_n 의 경향으로 알 수 있다. 다른 연구자들에 의해 분포가 좁아짐이 확인되었다.³⁶⁾ 내림작업의 초기 단계에서 고분자량 사슬이 급속히 분쇄되어 M_w/M_n 이 2.1에서 1.4로 감소했다.

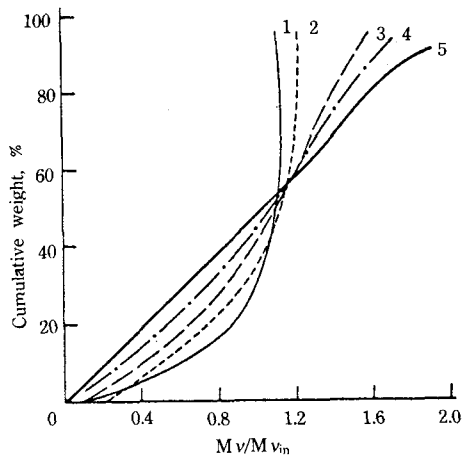


그림 11. 저하된 분자량 분포(MWD) : (1) 원래의 polyisoprene ; (2) 고속 교반 ; (3) Laboratory masticator ; (4) Micromill ; (5) Random scission(γ irradiation)에 의해 생성된 polyisoprene의 분해물.³⁷⁾

고무 산업에서는 기술을 단순화시키는 분말 고무의 사용이 많은데 20°C에서 hammer mill을 한번 통과 하면(약 1초의 분쇄) 분자들은 직경이 0.25~5.0 mm로 작아진다. 분쇄된 분자들의 많은 비율(60%)이 직경이 2~3 mm이고 단지 15%만이 1 mm 이하이다.

그 결과로 다음 사실을 알 수 있다.

(1) 분자량의 감소는 입자 크기에 비례하고 (2) 시스-트랜스 isomer화가 일어나지 않고 (3) 0.5 mm 이하의 입자에서 배향 및 결정화가 지연되었는데 이

표 4. 공기와 질소하에서의 유화 polyisoprene의 저온내림작업(soluble product)(Rotor speed : 74rpm) : 시간에 따른 고유점도의 변화^a

Mastication time (min)	Intrinsic viscosity (dl/g in benzene 30°C)	
	Air	Nitrogen
0	3.40	3.31
10	2.31	3.21
20	1.93	2.98
30	1.84	2.82
45	1.68	2.53
60	1.52	2.41
90	—	2.24

^a From Morton *et al.*³⁰⁾; see Table 2

것은 아마도 사슬의 가지화가 증가되었기 때문이라고 생각되며 (4) 충전제의 선택이 구조적 변화를 야기 시키는데, 예를 들면 kaoline은 카본 블랙보다 더 효과적이었다.

가공 방법(고속 교반, micromilling, laboratory mixing 등)에 따라 좁은 분자량 분포의 고무자의 분해는 서로 다른 결과를 낳는다.³⁷⁾ 좀더 심한 분해에 의해 분자량 분포는 더욱 더 넓어진다(그림 11). 밀 작업에 의해 가지화와 가교 반응이 관찰된다. 이로써 연쇄 절단이 분자의 중앙에서 일어나는 것이 아니라 말단으로부터 일정 거리 떨어진 곳에서 일어남을 알 수 있다. 파편들의 분자량(이것은 전단 응력에 반비례함)은 대략 0.6×10^8 정도로 계산되었다. M_n 은 2.9×10^8 이었다.

표 4와 5는 12%의 1,2-vinyl 단위가 포함된 emulsion 폴리이소프렌의 가용 부분과 겔 분율 부분에 대한 것이다.³⁰⁾ 산소의 존재가 분해 속도를 현저하게 가속화시킨 했지만 폴리이소프렌의 가용부분은 질소와 공기 양쪽 모두에서 내림작업을 하는 동안 겔이 생성되지 않았다. 산소의 부재하에서 밀 작업하는 동안 겔을 생성하는 가교 결합반응이 일어났다. Emu-

표 5. 유화 polyisoprene의 저온내림작업(Gel polymer)^a

Mastication time (min)	In air			In air + 2% antioxidant ^b			Nitrogen			Nitrogen + 2% antioxidant		
	Gel(%)	SI ^c	[η]	Gel(%)	SI ^c	[η]	Gel(%)	SI ^c	[η]	Gel(%)	SI ^c	[η]
10	21	76	1.92	17.6	122	2.52	59	29	1.72	47	41	2.01
20	15	61	1.60	0	—	2.49	59	23	1.65	38	42	2.05
30	5	43	1.33	0	—	2.34	60	21	1.82	33	38	1.96
40	0	—	1.36	0	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	1.65
50	0	—	1.19	0	—	2.15	—	—	—	—	—	—
60	—	—	—	—	—	—	56	15	2.00	0	—	1.47
90	—	—	—	—	—	—	52	13	1.94	0	—	1.45

^a 65% Gel. swelling Index=100, [η](benzene, 30°C)=1.79dl/g; Rotor Speed 55rpm. From Morton *et al.*³⁰⁾; see Table 2.

^b Phenyl- β -naphthylamine.

^c SI. swelling index.

표 6. 합성 polyisoprene의 주요 mechanochemistry 실험의 요약

State and method	Reference
Solid state	
Milling	38
Wear, tear	39, 40
Rubber state	
Lab masticator	30
Brabender	34
Roll mill	31-33, 37
General	35, 39
Molten state : Capillary extrusion	40
Solution state : High-speed stirring	37

lision 중합체는 명백히 어느 정도 가교되어서 가용 부분의 고유 점도가 증가됨을 나타내었다.

표 6은 폴리이소프렌에 대한 주요한 기계 화학적 실험들의 요약이다.

3. 결 론

I보에서 주로 천연고무와 합성고무 중 가장 널리 이용되는 고무중의 하나인 폴리이소프렌의 내립작업 시 관련된 mechanochemistry를 정리하여 보았다. 본 총설을 통하여 내립작업시 가공조건에 따라 mechanochemistry가 어떻게 변하고 그에 따라 물성이 어떻게 달라지는가에 대해 어느정도 이해가 되었으리라 생각한다. II보에서 계속해서 대표적인 합성고무의 mechanochemistry에 대해 보고하고자 한다.

참 고 문 헌

1. D. J. Angier, W. F. Watson, *J. Polym. Sci.*, **18**, 129 (1955).
2. D. J. Angier, W. T. Chambers, W. F. Watson, *J. Polym. Sci.*, **25**, 129 (1957).
3. B. A. Dogadkin and V. N. Kuleznev, *Kolloid Zh.*,

- 20, 674 (1958) ; *Rubber Chem. Technol.*, **33**, 940 (1960).
4. G. Kraus and K. Rollmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2585 (1964).
5. M. Morton, I. Piiram, R. J. Stein, and J. F. Meier, *Proc. Rubber Tech. Conf.*, 4th (1962).
6. P. W. Allen and G. M. Bristow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 510 (1961).
7. G. M. Bristow and W. F. Watson, Mastication and Mechanochemical Reactions of Polymers, in "The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances" (L. Bateman, ed.), Chapter 14, Wiley, New York, 1963.
8. R. J. Ceresa, "Block and Graft Copolymerization", Wiley(Interscience), New York, 1973.
9. G. M. Bristow, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **38**(3), T 104 (1962).
10. Y. Kozal, E. Hata, and Y. Ikeda, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **43**, 477 (1970).
11. G. Kraus and K. W. Rollmann, U. S. Pat., 3,223, 673 (1965).
12. K. W. Rollmann, U. S. Pat., 3,249,573 (1966).
13. W. Kleemann, G. Erben, and F. Schumacher, East Ger. Pat., **66**, 280 (1969).
14. K. L. Devries, E. R. Simonson, and M. L. Williams, *J. Macromol. Sci.*, **B4**, 671 (1970).
15. M. Pike and W. F. Watson, *J. Polym. Sci.*, **9**, 229 (1952).
16. S. Shoji, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **29**, 371 (1956).
17. D. J. Harmon and H. L. Jacobs, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 255 (1966).
18. W. F. Watson, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **34**, 237 (1958) ; *Rubber Chem. Technol.*, **33**(1), 80 (1960).
19. G. L. Slonimskii and E. V. Reztsova, *Zh. Fiz.*

- Khim.*, 33, 480 (1959); *Rubber Chem. Technol.*, 36(2), 473 (1963).
20. P. Yu. Butyagin, V. F. Drozdovskii, D. R. Razgon, and I. V. Kolbanev, *Sov. Phys.-Solid State*, 7, 757 (1965).
21. A. Schallamach, *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 281 (1968).
22. Ye. S. Brodskii, I. M. Lukashenko, R. N. Zaslavskii, K. Ye. Belozerova, Yu. Z. Zaslavskii, and Yu. A. Volkov, *Vysokomol Soed in.* A16(6), 1335 (1974)[English transl. *Polym. Sci. USSR*, 16(6), 1548 (1974)].
23. S. Ohto, M. Ueda, and S. Murakami, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 48(12), 775 (1975); *Intern. Polym. Sci. Technol.*, 3(4), T/75 (1976).
24. K. L. Devries, *J. Polym. Sci.*, C32, 325 (1971).
25. K. Murakami and S. Tagasaki, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jap.*, 20, 141 (1977).
26. O. Kimura, S. Tanimura, J. Ebisuya, and R. Tsuyama, *Japan Pat.*, 74, 04, 299 (1974).
27. R. J. Ceresa, "Block and Graft Copolymerization". p. 64, Wiley(Interscience), New York, 1973.
28. Th. G. F. Schoon and G. Gieber, *Angew. Makromol. Chem.*, 15, 263 (1971).
29. S. Chandra, P. Chowdhury, and A. Biswas, *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 2653 (1964).
30. M. Morton, I. Piirma, R. J. Stein, and J. F. Meier, *Proc. Rubber Tech. Conf.*, 4th (1962).
31. L. G. Angert, G. N. Mikhailova, and A. S. Kuzminskii, *Vysokomol. Soedin.*, 7(5), 765 (1965) [English transl. : *Polym. Sci. USSR*, 7(5), 843 (1965)].
32. E. V. Reztsova and G. V. Chubarova, *Vysokomol. Soedin.*, 7, 1335(1965)[English transl. : *Polym. Sci. USSR*, 7, 1481 (1965)].
33. L. G. Angert, G. N. Mikhailova, and A. S. Kuzminskii, *Vysokomol Soedin.*, 7, 2015 (1965).[English transl. : *Polym. Sci. USSR*, 7, 2206 (1965)].
34. M. Bruzone, G. Corradini and F. Amato, *Rubber Plast. Age*, 46, 278 (1965).
35. V. A. Grechanovskii, I. Ya. Poddubnyi, and L. S. Ivanova, *Rubber Chem. Technol.*, 47, 342 (1974).
36. T. Homma, N. Tagata, and K. Hibino, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 41(4), 242 (1968).
37. C. Booth, *Polymer*, 4, 471 (1963).
38. V. A. Pankratov, O. A. Zakharkin, N. D. Zakharov, G. I. Kostyrykina, and A. A. Zhurkov, *Vysokomol Soedin.*, A16(6), 1353 (1974)[English transl. *Polym. Sci. USSR*, 16(6), 1568 (1974)].
39. H. Ehrend, K. Morche, T. Kempermann, and W. Redetzky, *Ger. Offen.*, 2,214,810 (1973).
40. V. I. Dyrda, V. I. Vettegren, and V. P. Nadutyi, *Kauch. Rezina*, (4)26 (1976)[English transl. : *Int. Polym. Sci. Technol.*, 3(9), T/6 (1976)].