

고무의 내림작업과 Mechanochemistry

II. 기타 합성 고무

하창식 · 조영욱 · 허득범 · 조원제

1. 서 론

지난 I보에서 천연 고무와 폴리이소프렌 고무의 내림작업과 mechanochemistry에 대해 살펴보았다. 천연 고분자와 합성 고분자의 가공 중에 가해지는 응력에 의한 물리·화학적 변화를 mechanochemistry라 하며 고무의 내림작업시 고무에 가해지는 응력에 의한 물성 변화는 고무 가공 공정에서 중요한 연구 과제중의 하나임을 밝힌 바 있다.

본 II보에서는 합성 고무의 가공 특히 몇가지 합성 고무의 내림작업시 mechanochemistry가 어떻게 되는가를 살펴보하고자 한다.

2. 폴리부타디엔

시스-폴리부타디엔의 롤 밀링은 천연 고무와 시스-폴리이소프렌과 상당히 다르다. 전단력으로 인해 야기된 분해는 더욱 더 일어나기 어렵다.¹⁾ 이 점은 본래부터 mechanochemistry에 좀 더 민감한 고분자량의 성분이 없음에 기인된다. 이 가설은 bimodal 분포를 갖는 폴리부타디엔의 내림작업으로 확인되었

다. 고분자량 부분이 있을 경우 전단에 의해 분해가 일어난다.²⁾ 저분자량의 부분이 존재하면 저온에서의 반응 속도가 저하됨도 밝혀졌다. 시스-폴리부타디엔의 결과로부터 잘 특성화된 고분자에 대한 실험의 중요성이 강조되었다. 명백히 시스-폴리부타디엔은 원래부터 나쁜 밀 작업성을 보이는데 이 때문에 고무에 가해지는 전단 응력을 측정하는 것이 쉽지 않다.

시스-폴리부타디엔의 전단력에 의해 야기된 분해에 대한 큰 저항은 모세관 점도실험에서의 시스-폴리부타디엔과 비교되어 나타내어졌다.¹⁾ 후자와는 반대로 시스-폴리부타디엔을 반복해서 압출시키면 압출시키는데 필요한 힘이 단지 조금 줄어들 뿐이고, stress-oscillation의 전단 속도 범위를 좁히기는 하지만 이러한 현상들을 없애지는 못한다.

비활성 대기에서 시스-폴리부타디엔을 내림작업시키면 2차적인 반응들 즉, 가지화 그리고 가교결합이 일어난다. 이 과정의 초기 단계동안 단순 절단에서 가교결합반응이 주로 일어나는데 이 사실은 분자량 변화 곡선에서 최대값과 Huggins 상수의 증가에 의해 증명된다. (표 1)³⁾ 매크로라디칼수용체(이를테면 3, 5-tetra methyl piperide, N-oxide 혹은 4-oxypipe-

ride)가 존재할 경우 가교결합반응은 억제된다.³⁾ Morton 등⁴⁾은 장시간동안 25°C에서 Unirotator 혼련기로 내림작업시킴으로써 산소가 가교결합을 도운다는 사실을 발견했다. 이러한 거동은 이중결합에 대한 산소라디칼의 반응성이 폴리이소프렌의 경우보다도 더 크다는 점 때문일 것이라는 제시도 있었다.

분해의 속도와 양에 대한 온도와 M_{in} 에 대한 연구는 보통 음의 온도 계수가 15~65°C의 범위에서 구해졌다.³⁾ 예상되는 바와 같이 분해 속도는 M_{in} 의 증가와 더불어 커진다. 라디칼수용체가 있을 경우 밀 작업시에 분자량분포의 변화에 큰 영향을 미친다. 긴 사슬은 우선적으로 파괴되어 저분자 부분을 형성하는데 이러한 부분은 2차 가교반응 때문에 라디칼 수용체없이 내림이 된다.

기계적인 분해와 열에 의한 산화 분해의 차이는 100rpm의 Brabender plastograph 실험에서 연구되었다. 진공에서와 공기 중에서 한 실험의 결과가 그림 1과 2에 각각 나타나 있다. 그림 3에서는 응력 완화에 따른 열분해와 산화에 의한 분해에 대해 나타나 있다.

표 1. 25°C의 argon하에서의 *cis*-polybutadiene의 내림작업($M_{in}=3.6 \times 10^5$) : Milling 시간에 따른 Huggins상수 K' 의 변화

Milling time(min)	$[\eta]$	K'
Initial rubber	3.09	0.405
Without additive		
5	3.23	0.48
10	3.19	0.48
15	3.08	0.48
20	2.92	0.45
30	2.82	0.46
Stable free radical ^b (40mmole/kg)		
5	2.91	0.39
10	2.79	0.39
15	2.72	0.39
20	2.68	0.39
30	2.62	0.39

^a From Kuz'minskii *et al.*³⁾

^b 4-Oxypiperidol.

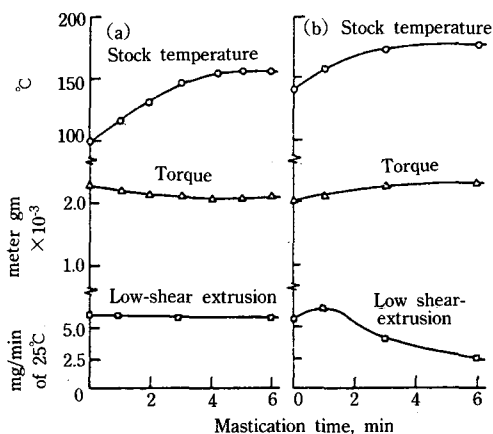


그림 1. 진공하에서의 *cis*-polybutadiene의 내림작업 : (a) 100°C, (b) 140°C의 jacket온도.²⁾ 맨 위 곡선은 mixing 때의 곡선; 맨 아래 곡선은 그 다음 압출시의 곡선.

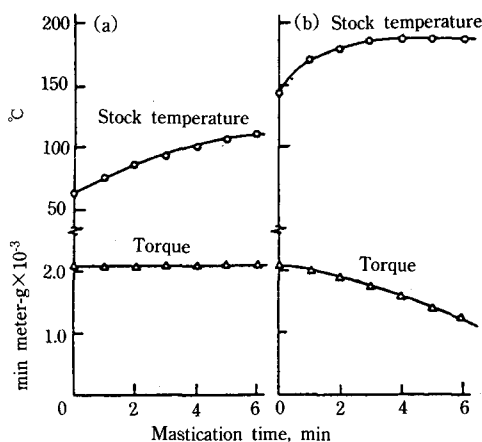


그림 2. 공기하에서의 *cis*-polybutadiene의 내림작업 : (a) 60°C, (b) 140°C의 jacket온도.²⁾

이 실험들 중에서 겔의 형성은 나타나지 않았다. 톨루엔에서의 고유 점도는 140°C의 진공 시험의 경우 2.54에서 2.59로 증가하였다. 반면에 공기 중에서 한 실험에서는 1.97로 감소를 나타내었다. 체적 점도는 묽은 용액에서의 점도보다 결과지의 영향을 더 받으므로 낮은 전단력 하의 압출은 진공중의 내림작업과 가열에 의해서 이루어진다(그림 4). 그 결과가 다음에

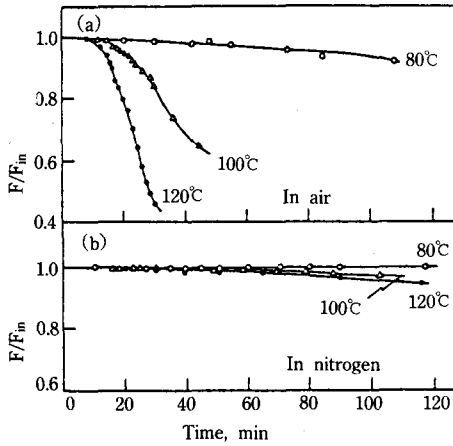


그림 3. 가교된 *cis*-polybutadiene의 응력 완화: (a) 공기하 (b) 질소하.²⁾

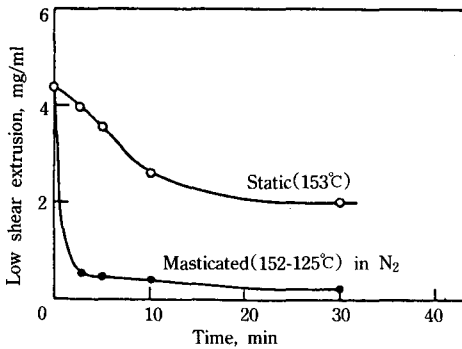


그림 4. (1) 125~152°C에서 질소하에서 내림작업 후: (2)153°C에서 static heating 후의 polybutadiene의 저 전단력 압출특성의 변화.²⁾

나타나 있다.

1. 시스-폴리부타디엔은 120°C까지 열분해에 대해서 안정하다. 153°C에서 약간의 가교가 관찰되었으며 가교는 전단력에 의해 증가되었다(그림 3, 4). 산화는 100°C 이상에서 급격히 나타났다(그림 4a). 높은 온도에서의 열과 산화에 대한 안정성의 연구가 보고되어지고 있다.⁵⁾

2. 낮은 온도에서의 진공 내림작업 중에서는 아무런 변화가 일어나지 않았다. 보다 높은 온도에서는 겔 가지의 형성과 가교반응이 나타났다. 낮은 전단력하

의 압출 실험에서는 불순물과 반응하거나 라디칼 수용체의 결과로써 생기는 매크로라디칼을 형성하는 초기의 절단이 일어난다. 라디칼은 전단력과 겔가지가 형성된 공격 고분자에 의해 계속적으로 생겨난다.

3. 낮은 온도에서의 공기중 내림작업에서 일반적으로 고분자는 안정하다. 그러나 낮은 전단력하의 압출 시험에서는 가지의 형성과 가교구조가 나타난다.

이러한 모든 결과가 나타내는 바는 전단력하의 분해가 상업적인 시스-폴리부타디엔에서는 별로 중요하지 않음을 나타낸다. 전단과 산화에 대한 시스-폴리부타디엔의 영향은 첨가제에 관련된 연구중에 더 많이 찾아볼 수 있다.²⁾ 이러한 많은 연구들의 목표는 시스-폴리부타디엔의 일반적인 밀 작업에 대한 열악한 특성을 개선하는 데 있다.⁶⁾ 천연 고무에서의 카본블랙의 강화 효과는 고무와 카본블랙 사이의 전단력에 의한 반응에 기인한다. 시스-폴리부타디엔과 카본블랙과의 전단력이 연구되어 있다. 카본블랙과 고무의 겔이 형성되는 속도의 온도 계수는 25~100°C범위의 내림작업에서는 음의 값을 가진다. 반면에 100-175°C 사이에서는 작은 양의 값으로 나타난다(그림 5). 순수하게 열에 의한 반응의 결과가 그림 5에 나타나 있다.⁷⁾ 이러한 결과로서 카본블랙 겔의 형성 메카니즘은 고무 끼리에서의 경우와는 다르다.

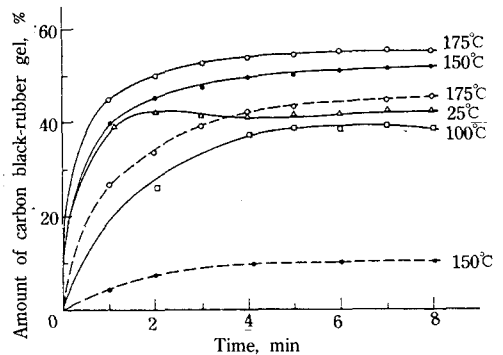


그림 5. *Cis*-polybutadiene의 milling(—)때의, 그리고 공기하에서 heating(---)때의 carbon black-rubber gel의 생성의 동력학.⁷⁾

낮은 온도에서의 반응은 충전제와 활성화된 고분자 사슬 사이의 상호작용의 결과이다. 높은 온도에서는 열에 의한 활성화가 지배적이다.

ESR(Electron Spin Resonance)은 질소하의 틱 가공 및 진공하의 불 밀링에 의해 생겨나는 라디칼의 확인에 사용되어진다. 첫번째 경우 트랜스/시스의 비가 서로 다른 두 샘플이 사용된다. 여기서는 과산화 라디칼만이 확인되어 지는데 아마도 폴리부타디엔에서 분해되는 산소에 의한 것으로 여겨진다. 두번째 경우에는 깨어진 말단으로 수소가 이동함으로써 형성된 2차 라디칼로서 알릴라디칼이 확인되어진다. 표 2는 폴리부타디엔의 주요 mechanochemistry 실험에 대한 요약이다.

표 2. Polybutadiene의 주요 mechanochemistry 실험의 요약

State and method	Reference
Solid state	
Vibromilling	8, 9
Sawing	10
Uniaxial tension	19
Rubber state	
Lab masticator	4
Brabender	2, 5-7
Internal mixer	12
Roll mills	3, 7, 13
General	11
Molten state	
Capillary extrusion	1

3. Ethylene-Propylene Terpolymers

Ethylene-propylene terpolymer(EPDM) 고무(62 mole % 에틸렌 함유)는 20~250°C의 범위에서 롤 밀과 Unirotor에서 내림작업되어진다. 분해되는 정도는 고유점도의 변화에 의해 결정된다(그림 6).¹¹⁾ 반응의 라디칼적인 메카니즘은 질소 상태하의 DPPH (1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)와의 내림작업과 이

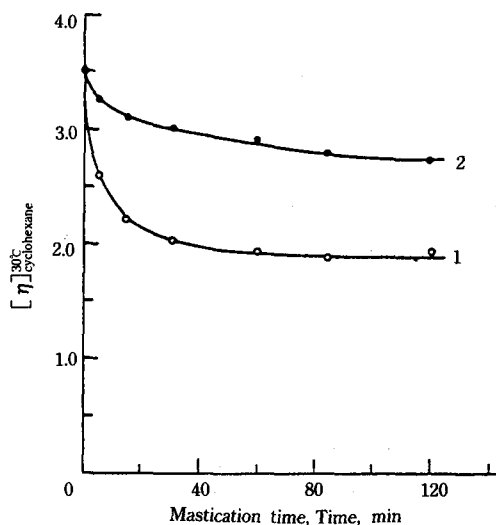


그림 6. (1) 20°C, (2) 65°C에서의 내림작업때의 내림작업시간에 따른 30°C의 cyclohexane 내에서의 EPDM의 고유점도의 변화.¹¹⁾

때의 DPPH의 IR 분석에 의해 알 수 있다. 라디칼적인 메카니즘은 대기하에서 24°C에서 10분동안 내림작업되는 동안 형성되는 겔에 의해 알 수 있다. 고유점도-성형 곡선은 일반적인 모습을 나타낸다. 낮은 온도에서 분해가 광범위하게 나타나며, 85~155°C의 범위에서 최소를 나타낸다. 높은 온도에서는 열에 의한 산화가 우세하며 내림작업된 시료의 고유 점도는 매우 떨어진다. 낮은 온도에서 내림작업하면 규칙적인 균열이 일어난다. 실제로 20°C에서 내림작업 중에 분자량의 감소와 더불어 분자량분포의 폭이 좁아진다. 60분 동안의 내림작업 후의 최대 분자량은 20.15×10^5 에서 8.25×10^5 으로 줄어들지만 저분자량의 말단은 실제로 영향을 받지 않는다(그림 7 및 표 3).¹⁴⁾ 높은 온도에서는 불규칙적이다. 즉, 180°C 이상에서 분자량분포 곡선은 분명하게 저분자량으로 이동하고 그 분포의 폭은 넓어진다. 즉, 180°C 이상에서 분자량분포 곡선은 분명하게 저분자량으로 이동하고 그 분포의 폭은 넓어진다. 그러나 큰 분자의 일부는 심지어 250°C에서도 쪼개지지 않는다.

내림작업에서의 산소의 역할이 IR분석에 의해 알

려져 있다. 저온 성형후에는 산소를 포함하는 관능기가 발견되지 않았다. 반면에 고온의 성형후에는 IR에 의해 케톤기가 1720cm⁻¹에서, anhydride와 lactone이 1790~1720cm⁻¹에서, hydroxyl기가 3450cm⁻¹에서 발견되었다.

고온 성형에서 일정한 밀 작업시간에서의 온도 및 일정한 온도에서는 밀 작업시간이 증가할수록 이중결합의 수가 감소해지고 카르보닐기의 농도는 증가한다. 산화는 이중결합 뿐 아니라 균열이 일어난 주

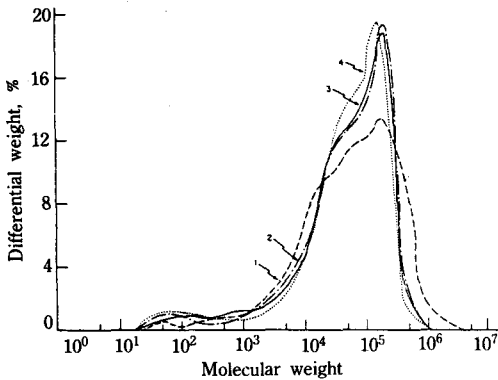


그림 7. 20°C에서의 EPDM polymer의 GPC differential MWD : (1) 내림작업하지 않음 (2) 15분 동안 (3) 30분 동안 (4) 60분 동안 내림작업한 경우.¹⁴⁾

쇄에서도 일어날 수 있다. 프로필렌 단위구조에서 3차 수소는 떨어지기 쉽다. 디엔 단량체로부터 카르보닐기가 형성되는 이중결합의 역할은 에틸렌~프로필렌 고무에서의 비교실험으로써 알 수 있다. 이중결합의 산화에 의해서 카르보닐기의 30%가 얻어졌고 균열된 주쇄에서 70%가 나타났다.¹⁵⁾

가압하에 C₆H₁₄의 5.5% 고분자 용액을 homogenizer를 통과시킴으로써 분자량감소를 관찰할 수 있다. 여섯 번 통과시킨 경우 Mooney 점도가 80에서 60으로 떨어졌다. 분해된 고무를 함유하는 윤활유는 점도지수 개량제(Viscosity Index improver)로 사용된다.¹⁶⁾ 예를 들면 110°C에서 230°C로 승온하며 10분 동안 EPDM을 내림작업함으로써 점도지수 개량제로 사용 가능한 가용성 물질이 제조된다. 표 4는 에틸렌-프로필렌고무의 주요한 mechanochemistry 실험에 대한 요약이다.

표 4. Ethylene-propylene 고무의 주요 mechanochemistry 실험의 요약

State and method	Reference
Solid state : Vibromilling	16
Rubbery state : roll mills	11, 14
Solution state : homogenizer	17

표 3. 내림작업한 EPDM의 GPC 분자량^a

Sample	Milling time(min)	Milling temp(°C)	GPC molecular weights				[η] ^b	Gel(%)	
			M _n × 10 ⁻⁴	M _n	Max × 10 ⁻⁵	Min			Peak × 10 ⁻⁴
A(control)	0	—	15.68	3682	20.14	20	16.9	3.55	0
B	15	20	11.28	2464	9.23	22	15.6	2.27	4.1
C	30	20	10.64	3027	8.58	24	15.0	2.17	3.8
D	60	20	9.93	1669	8.52	22	13.4	1.95	3.4
E	30	83	16.82	2869	16.25	29	20.4	3.32	1.0
F	30	140	14.41	2838	16.25	17	15.3	3.40	0.7
G	30	177	13.1	4562	14.3	31	16.3	2.20	0.7
H	30	210	8.365	2923	14.3	26	3.8	1.50	0.4
I	18	249	4.73	1411	10.01	30	2.6	0.50	0

^a From Baranwal and Jacobs.¹⁴⁾

^b In cyclohexane at 30°C.

4. 스티렌-부타디엔 고무

스티렌 고무(SBR)의 내림작업에 대한 초기연구에서의 목표는 서로 다른 스티렌 고분자를 내림작업하기 위한 최적의 밀링조건을 찾기 위한 것이었다. 서로 다른 조건하에서 내림작업되는 스티렌 고무의 기계적인 거동에 대해서는 Karmin과 Bets에 의해 연구되었다.¹⁸⁾

성형시간의 함수로서 가소성을 도시함으로써 그들은 다음과 같이 결론지었다.

(1) 20~30°C 정도의 온도에서 사슬끊어짐 반응이 우세하다.

(2) 140°C 정도의 보다 높은 온도에서는 가교와 지지화에 의해 mechanochemistry가 일어난다.

결과적으로 고무와 가황제의 기계적인 특성은 밀링조건에 크게 영향을 받는다. 산소 존재하의 저온 성형에서의 스티렌고무의 거동이 많이 연구되어 있다.^{13,14)} 그 변화는 실험실에서 두가닥 롤 밀을 사용하여 천연고무를 내림작업했을 때의 시험에 비해 덜 분명하다.

Huggins 상수가 0.42에서 0.36으로 감소하는 것과 Mooney점도 및 고유점도가 감소하는 것은 mechanochemistry의 정도이다(그림 8). 내림작업과 더불어 용해도가 증가하며 가지가 난 형태에서 긴사슬 형태로 바뀌는 것이 보고되었다. 산소가 없는 조건에서 스티렌 고무는 내림작업 과정 중에 형성된 알킬 라디칼의 높은 반응성 때문에 뻗뻗해진다.

분자량 분포에 의한 효과는 서로 다른 분자량을 가진 같은 양의 스티렌을 내림작업함으로써 조사하였다. 시험은 상온에서 롤 밀에서 행하였다. 마지막 온도는 80~90°C까지 올라갔다. 분자량분포(그림 9, 표 5)는 저온 내림작업시 긴 분자가 우선적으로 깨어지는 까닭에 좁은 분포를 나타낸다. 천연고무와는 대조적으로 피크의 최대치는 많이 이동하지 않는다.

(1) 분포의 왼쪽부분(저분자량 부분) (2) M_n 에서의 비슷한 변화 (3) 겔의 양은 재결합 반응이 중요한

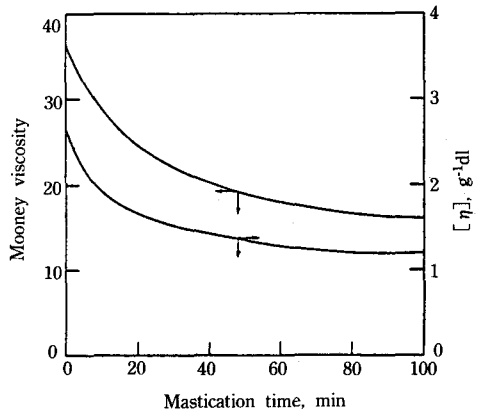


그림 8. Styrene 고무의 상온내림작업때의 내림작업 시간에 따른 점도 변화 : Mooney 점도 [50-MI(1+4) 120°C] : 고유점도, benzene, 35°C.

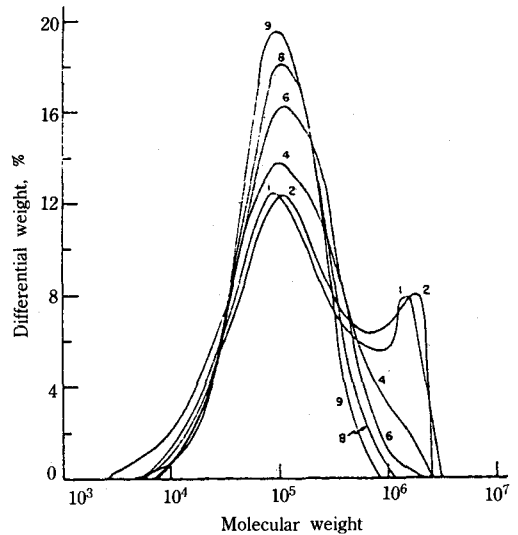


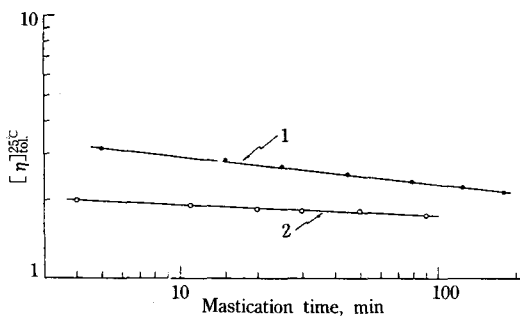
그림 9. 다양한 시간 동안 75~95°C에서 내림작업한 styrene 고무의 GPC differential MWD : (1) 내림작업 안함; (4) 14분; (9) 180분 동안 내림작업함.¹⁴⁾ 다른 숫자들은 시간 순서로 되어 있음.

이유로 고려되어 진다. M_n 이 클수록 분해속도는 크다(그림 10).

가황 스티렌고무의 분해 역시 롤 밀과 “devulcani-

표 5. GPC에 의한 내림작업한 SBR의 분자량^a

Sample	Mastication time (min)	GPC molecular weights						[η] ^b	Gel(%) ^c
		$M_w \times 10^{-5}$	$M_n \times 10^{-4}$	Peak $\times 10^{-4}$	M_w/M_n	Max $\times 10^{-6}$	Min $\times 10^{-3}$		
High molecular weight SBR									
1	None crumb	4.12	7.26	9.30	5.68	2.87	4.6	3.38	9.0
2	4 mill passes	4.58	8.83	9.70	5.18	2.49	7.6	3.35	25.0
3	5	3.57	8.07	8.70	4.42	2.91	5.7	3.11	6.5
4	14	2.35	5.29	10.44	4.45	2.50	2.4	2.84	7.2
5	25	2.26	7.01	11.50	3.22	2.53	4.0	2.60	8.2
6	45	2.04	7.79	11.50	2.62	2.35	6.8	2.45	9.7
7	80	1.88	5.51	11.60	3.42	2.23	1.8	2.30	9.6
8	120	1.67	7.26	10.80	2.30	1.40	5.0	2.23	5.6
9	180	1.48	6.81	9.60	2.16	1.17	4.2	2.10	7.3
Low molecular weight SBR									
1	None crumb	1.98	5.74	6.80	3.44	2.79	5.7	1.99	2.6
2	4 mill passes	1.74	5.22	6.80	3.34	2.72	3.4	1.98	3.4
3	4	1.62	4.93	7.10	3.27	2.43	2.6	1.91	0.7
4	11	1.54	5.22	7.40	2.95	2.41	2.8	1.88	25.4
5	20	1.38	4.73	6.80	2.92	1.59	2.3	1.77	6.5
6	30	1.43	5.26	7.30	2.72	2.28	4.5	1.79	10.1
7	50	1.37	5.45	7.70	2.52	1.26	3.6	1.80	6.0
8	92	1.55	5.51	7.40	2.80	2.35	5.1	1.60	6.0

^a Baranwal and Jacobs.¹⁴⁾^b In toluene, 25°C.^c Percentage filtered out before GPC analysis.그림 10. (1) 고분자량, (2) 저분자량의 styrene 고무의 고유점도(toluene, 25°C) 대 내림작업 시간의 그래프.¹⁴⁾

zer"라고 하는 실험실 스크류를 이용하여 180~190°C의 범위에서 공기와 아르곤하의 조건에서 자세히 연구되었다.¹⁹⁾ Mercaptan 가소제 및 가교화된 구조의 특성에 의해 반응이 영향을 받는다. 카본블랙(HAF)과 황이 있을 때, 고무 분해의 경향이 자세히 조사되어 있다.²⁰⁾

클로로포름 추출 시험에 의하면 황이 15%의 농도일때 분해는 최대치를 나타낸다. 그 결과는 재생고무의 제조에서 매우 중요하다. 또한 개시제와 내림촉진제의 효과에 대해서도 연구되어 있다.^{12,20,21)} 분해는 점도를 증가시켜주는 카본블랙의 첨가에 의해 가속화되어지며 따라서 카본블랙은 고무에서 보다

높은 응력을 가지게 한다. 점도의 증가는 고무와 카본블랙간의 상호작용에 의존하는 데 바꾸어 말하자면 카본 블랙의 구조에 의존하는 셈이다.

여러가지 첨가제를 포함한 가황고무의 피로 시간 (fatigue time)에 대한 자료들이 조사되어 있다.²¹⁾ 천연 고무에 대해서도 비슷한 실험결과가 나와 있다.

표 6은 스티렌고무의 mechanochemistry 실험에 대해서 요약한 것이다.

표 6. Styrene 고무의 주요 mechanochemistry 실험의 요약

State and method	Reference
Solid state	
Fatigue	21
Rubbery state	
Brabender	5
Internal mixer	22, 23
Roll mills	12-14, 18, 21
General	24, 25
Molten state	
Laboratory screw	20

5. 니트릴 고무

니트릴 고무는 서로 다른 비율의 부타디엔과 아크릴로니트릴을 공중합시킴으로써 만든다. 극성(즉, 아크릴로니트릴) 단량체의 양을 늘리면 분자 내부의 상호작용력을 증가시켜 주쇄의 강성도를 증가시키며 결과적으로 T_g 도 증가시킨다. 내림작업 과정은 조성과는 무관하다. 서로 다른 단량체 비율로 니트릴 고무를 혼합하여 내림작업할 때의 용액 점도의 Defo 정도에서의 뚜렷한 변화가 그림 11과 그림 12에 나타나 있다.²⁶⁾ 26% 아크릴로니트릴 고분자의 분자량 변화가 내림작업 시간에 따라 달라지는 것이 그림 13에 나타나 있다.²⁷⁾ 니트릴고무의 내림작업은 상당한 열의 발생으로 인하여 쉽지가 않다. 더우기 어떤 니트릴고무는 온도가 올라갔을 때 고리화 반응이 일어나기도 한다.

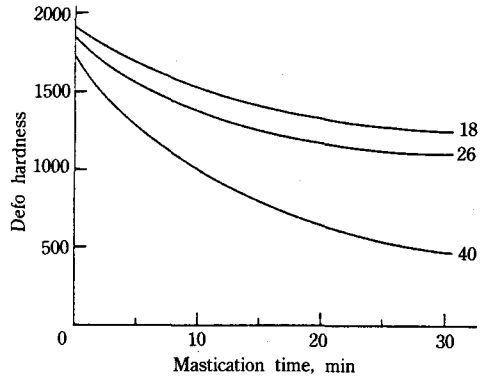


그림 11. 각기 다른 nitrile percent의 nitrile 고무의 내림작업(숫자는 nitrile 함량을 나타냄) : 시간에 따른 Defo 정도의 변화.²⁶⁾

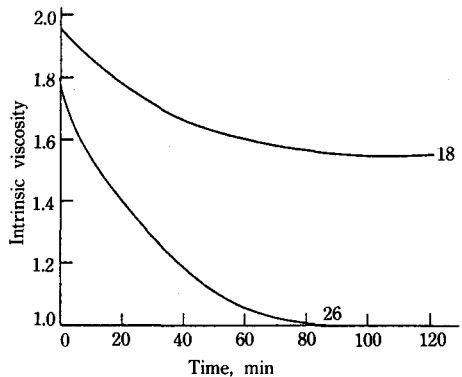


그림 12. 각기 다른 nitrile percent의 nitrile 고무의 내림작업에서 시간의 함수로서 용액 점도의 변화(숫자는 nitrile 함량을 나타냄).²⁶⁾

내림작업의 초기에 분자량의 저하가 일어나기도 하는데 Defo 정도와 Mooney 점도와 같은 물성의 변화로 확인되어 진다. 그러나 내림작업 시간이 길어지면 고리화 반응이 분해보다 우세하게 되는데 이것은 물성 변화에서의 증가현상을 보인다.

내림촉진제를 사용함으로써 고리화 반응을 감소시킬 수 있음이 연구되어져 있다(그림 14).²⁸⁾ 밀폐식 혼련기에서보다 롤 밀에서 더욱 많은 파괴가 일어난다. 밀에서 산소와의 격렬한 반응은 비교적 낮은 온도에서 고무를 부드럽게 만들어 준다.

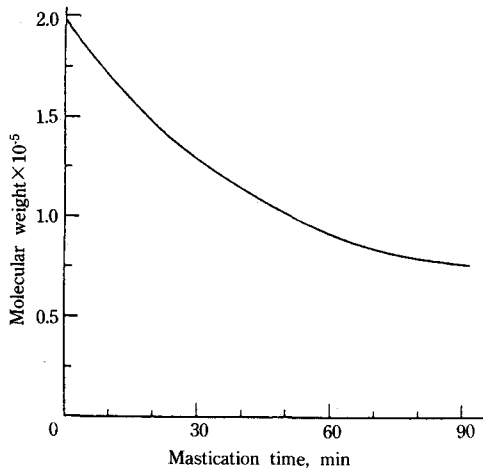


그림 13. 내림작업동안 시간에 따른 nitrile 고무의 분자량 감소(26% nitrile 조성).²⁷⁾

온도, 시간, 니트릴의 함량에 비례해서 가교정도가 증가한다. 카본블랙-고무 겔의 형성에 대한 분자운동학적 측면이 연구되어 있다. 가공성과 가황고무의 물성을 향상시키기 위하여 첨가되는 충전제와 연화제에 대해서도 연구되고 있는데 이러한 방법은 열이 과도하게 올라가는 것을 피하고, 가교에 의해 점도가 증가하는 것을 피함으로써 가능하다. 카본블랙과 연화제 즉, 두 단계의 혼련에 의한 방법도 소개되어지고 있다. 공정초기에 황을 사용할 때 더욱 균일한 물성을 나타낸다.

표 7은 결가지의 반응을 조사하기 위하여 성형된 시료의 Huggins상수 K' 를 나타낸 것이다. 이러한 자료들은 내림작업초기에 응력이 집중되는(K' 의 급격한 감소) 분지점에서 분해가 일어나며 분자 사슬에 있는 매크로라디칼의 공격이 절단반응과 함께 일어남을 보여준다. 가교된 고무의 성형은 macrogel이 거의 완전한 깨짐을 야기시키는데 이것은 밀 작업 후에 자연적으로 남아 있게 된다. 이렇게 되는 것은 합성시유화제와 밀링시간에 따라 그 정도가 결정된다.

니트릴 고무의 피로수명은 산화방지제를 사용함으로써 길어진다. 니트릴 고무의 연성은 낮은 온도에서 향상되어진다. 이것은 온도를 낮추기 전에 고무에

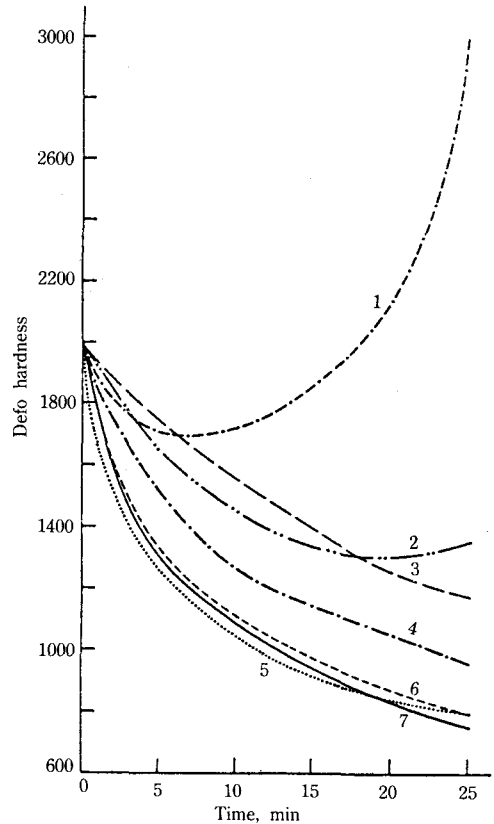


그림 14. 중간 정도의 nitrile 함량을 가지는 nitrile 고무의 내림작업에서 서로 다른 내림속진제를 사용할 때 시간에 따른 Defo 정도의 변화(Perbunan N 2818) : (1) mixer, 150°C, 첨가제 없음; (2) mixer, 130°C, 첨가제 없음; (3) mill, 80°C, 첨가제 없음; (4) mixer, 100°C, 2% Renacit V; (5) mixer, 150°C, 2% Renacit V; (6) mixer, 130°C, 2% Renacit V; (7) mill, 80°C, 2% Renacit V.²⁸⁾

예비적으로 응력을 가함으로써 가능하다. 예비응력이 클수록 고무가 취화되는 온도는 낮아진다. 그러나 연신이 증가하는 것은 극한 응력에서의 예비응력의 감소와 관련이 있다. Mechanochemistry는 초기 변형 후에 관찰된다. 가교화되지 않은 니트릴 고무의 경우 전단력이 미세 겔입자 사이의 결합이 파괴되는 것을 막음으로써 미세겔이 매크로겔로 바뀌는 것을 방해

표 7. 낮은 nitrile 함량(18%)과 중간 함량(26%)의 nitrile 고무의 내림작업 시간에 따른 Huggins 상수 K' 의 변화^a

SKN-18		SKN-26	
Mastication time(min)	K'	Mastication time(min)	K'
0	0.32	0	0.60
20	0.24	20	0.20
120	0.21	120	0.22

^a Devirt and Novikov.²⁷⁾

표 8. Nitrile 고무의 mechanochemistry 실험의 요약

State and method	Reference
Solid state	
Uniaxial stressing	29-31
Rubbery state	
Roll mills	26, 27
General	32

한다.

표 8은 니트릴 고무의 mechanochemistry 실험에 대해 요약한 것이다.

6. 클로로프렌 고무

내림작업중에 클로로프렌 고무에 일어나는 구조의 변화는 겔 함량과 가공 온도에 따라 달라진다. 65~100°C의 범위에서 먼저 겔이 깨어지고 가용부분의 분자량이 증가한다. 이러한 두가지 과정에서의 속도는 온도계수에 대한 음의 값을 나타낸다. 분자량증가와 겔 함량의 감소사이에 선형적인 관계가 존재한다. 65~75°C 정도의 낮은 온도에서 내림작업할 때 주쇄의 끊어짐 때문에 분자량이 저하된다(그림 15).³²⁾ Huggins 상수의 변화는 가용성 부분에서의 가지는 난 정도의 증가를 암시해준다. Huggins 상수는 25°C에서 내림작업할 때 증가하게 된다.

125~130°C의 높은 온도에서 반응에 따른 온도계

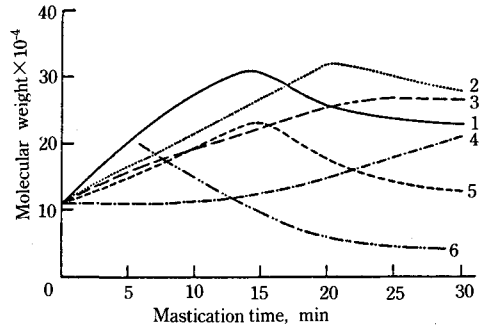


그림 15. 각기 다른 온도에서의 polychloroprene (Narit A)의 분자량 변화의 동력학: (1) 56; (2) 75; (3) 85; (4) 100; (5) 125; (6) 135°C³²⁾; 가용부분.

수는 열적 영향이 기계적 가공에 따른 영향보다 우세하게 됨으로 인하여 양의 값이 된다. 수 분간의 분해 후에 가공은 급격히 증가하고 겔이 형성되는데 대단히 조밀하며 기계적 작용에 대한 저항성을 가진다. 동시에 가용부분의 분자량 저하가 일어난다. 겔의 파괴 속도는 고무의 초기 결정화도에 의존한다. 즉, 결정화도가 클수록 겔의 파괴 속도는 커진다. 아르곤하에서의 분해는 공기 속에서보다 빠르게 일어나는데 아마도 산소에 의해 개시되는 탈염화수소화(dehydrochlorination)에 기인하는 가공에 원인이 크다고 추측된다. 낮은 온도에서 분해가 일어난 황으로 개질된 폴리클로로프렌에 대한 ESR spectra는 결정화가 poly-sulfide 결합에 흩어져 내부 응력이 존재함을 보여준다.

결과적으로 무정형 고무의 경우에서보다 결정성의 기계적 파괴가 일어나는 중에 -S·가 더욱 커지게 된다. 또는 황 결합의 약화와 생성된 라디칼의 높은 안정성에 따른 단순한 효과일 수도 있다. 벤젠에 녹을 수 있는 클로로프렌 고무는 질소하에서 성형될 때 겔을 형성한다. 높은 전단속도하에서 겔은 더욱 빨리 형성된다. 겔에 대한 기계적 반응은 이중결합에 대한 공격으로 설명되는데 이는 전자를 떼어내는 염소치환체에 의해 반응성이 증가하는데 기인한다.

Takagi 등^{33, 34)}에 의하면 내림작업에 의해 Mooney

점도가 감소한다.

$$ML_t = (ML_{in} - ML_{lim}) \exp(-at) + ML_{lim}$$

여기서 ML_{in} 과 ML_{lim} 은 초기 및 최종 Mooney 점도를 나타내며 a 는 성형시간 t 에 의존하는 속도상수이다. 긴 분자가 깨짐으로써 분자량분포가 좁아진다. 표 9는 클로로프렌 고무에 대한 mechanochemistry 실험의 요약이다.

표 9. Polychloroprene의 주요 mechanochemistry 실험의 요약

State and method	Reference
Rubbery state	
Lab masticator	33, 34
Brabender	32
Internal mixer	35
General	32
Solution state	
Untrasonic irradiation	36, 37

7. 아크릴 고무

Ina등은 95/5 ethyl acrylate/2-chloroethyl vinyl-ether에 대해 연구하였다.³⁸⁾ 그것은 open mill에서 성형되어지는데 특히 낮은 온도에서는 고유점도의 감소를 가져오며 분자량의 폭은 좁아진다. 폴리부틸 아크릴레이트에 혼합되는 재료의 밀 작업에 대한 효과가 연구되어져 있다.³⁹⁾ "Scorch time"이 증가할수록 가황체의 물성은 떨어진다. 분해는 분자량 감소보다 아민가교제(triethylenetetramine sulfur)의 산화에 의해서 더욱 더 일어난다.

8. 부틸 고무

부틸고무용액에 초음파를 조사함으로써 중요한 연구들이 이루어졌다.^{40,41)} 용매조성과 고무농도 및 M_w 의 효과가 연구되어져 있다. 분자 운동학적인 측

표 10. 특수고무의 주요 mechanochemistry 실험의 요약

State and method	Reference
Acrylic rubber : rubbery state	38, 39
Butyl rubber : solution state	5
Polyurethane : solid state	41, 42
Poly(ethylene sulfide) : solid state	43
Silicone rubber : solid state (Uniaxial stressing)	29

면은 DPPH 소비와 용액점도에 의한다.

표 10은 특수 고무에 대한 mechanochemistry 실험의 요약이다.

9. 결 론

이상에서 폴리부타디엔, EPDM, SBR, 니트릴고무, 아크릴고무 및 부틸고무 등의 합성고무의 가공, 특히 내림작업 중에 일어나는 물성변화에 대해 mechanochemistry가 어떤 역할을 하며 또 얼마나 중요한가에 대해서 이해하는데 다소 도움이 되었으리라 생각한다.

참 고 문 헌

1. V. L. Folt, *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 1294 (1969).
2. G. Kraus and K. W. Rollmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2585 (1964).
3. A. S. Kuz'minskii, S. I. Bolshakova, and K. S. Rakoskii, *Kauch. Rezina*, **27**, 8 (1968)[*English transl. : Sov. Rubber Technol.*, **27**(2), 10(1968)].
4. M. Morton, I. Piirma, R. J. Stein, and J. F. Meier, *Proc. Rubber Tech. Conf.*, 4th (1962).
5. J. J. Brennan, T. E. Boonstra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2687 (1964).
6. G. Kraus, U. S. Pat., 3,256,277 (1966).

7. L. I. Lyubchanskaya, A. S. Kuz'minskii, K. S. Rakovskii, and G. G. Yudina, *Kauch. Rezina*, **27** (1), 7 (1968)[*English transl. : Sov. Rubber Technol.*, **27**(1), 8 (1968)].
8. M. Sakaguchi and J. Sohma, *Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1233 (1975).
9. E. L. Slagowski, L. J. Fetters, and D. McIntyre, *Macromolecules*, **7**, 394 (1974).
10. T. Kawashima, S. Shimada, H. Kashiwabara, and J. Sohma, *Polym. J.*, **5**(2), 135 (1973).
11. K. Baranwal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1459 (1968).
12. G. L. Slonimskii and E. V. Reztsova, *Zh. Fiz. Khim.*, **33**, 480 (1959)[*English transl. Rubber Chem. Technol.*, **36**(2), 473 (1963)].
13. T. Homma, N. Tagata, and K. Hibino, *Nippon Gomu Kyokaiishi*, **41**(4), 242 (1968).
14. K. Baranwal and H. L. Jacobs, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 797 (1969).
15. H. W. Robinson and A. S. Malik, *Ger. Offen.*, 2,144,938 (1972).
16. H. W. Robinson and A. S. Malik, *Ger. Offen.*, 2,401,137.
17. J. S. Elliott, I. R. H. Crail, and P. J. Hattersley, *Ger. Offen.*, 2,200,714 (1972).
18. B. Karmin and B. Bets, *Rubber Chem. Technol.*, **29**, 485 (1956).
19. V. F. Drozdovskii, D. R. Razgon, and S. B. Petrova, *Proiz. Shin. Rez. Asb. Izd.*, (9), 8(1975) [*English transl. : Intern. Polym. Sci. Technol.*, **3** (5), T/3(1976)].
20. I. A. Shokhin, E. G. Lerner, and V. F. Drozdovskii, *Kauch. Rezina*, **23**(9), 13 (1964)[*English transl. : Sov. Rubber Technol.*, **23**(9), 16 (1964)].
21. E. V. Reztsova, B. G. Lipkina, and G. L. Slonimskii, *Zh. Fiz. Khim.*, **33**(3), 656 (1959)[*English transl. Rubber Chem. Technol.*, **33**, 946 (1960)].
22. S. Kasamizu and S. Ido, *Nippon Gomu Kyokaiishi*, **36**, 781 (1963).
23. M. Pike and W. F. Watson, *J. Polym. Sci.*, **9**, 229 (1952).
24. B. Ellis and J. F. Baugher, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **11**, 1461 (1973).
25. G. Ayrey, C. G. Moore, and W. F. Watson, *J. Polym. Sci.*, **19**, 1 (1956).
26. A. S. Novikov and A. R. Makeeva, *Khim. Prom.*, 9(25) (1953).
27. E. I. Devirt and A. S. Novikov, *Kauch. Rezina*, **7**, 21 (1959).
28. W. Hofmann, *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 1 (1964).
29. R. T. Brown, K. L. DeVries, and M. L. Williams, *J. Polym. Sci. B.*, **10**, 327 (1972).
30. T. Kusano, Y. Suzuki, and K. Murakami, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1074 (1972)
31. K. L. DeVries, E. R. Simonson, and M. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 3049 (1970).
32. G. H. Piper and J. R. Scott, *J. Rubber Res.*, **16**, 151 (1947).
33. T. Takagi, T. Hashimoto, N. Kawasaki, and H. Nakamoto, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **43**(12), 1002 (1970).
34. T. Takagi, T. Hashimoto, N. Kawasaki, and S. Kido, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **43**(12), 1006 (1970).
35. M. H. Reich, W. K. Taft, and R. W. Laundrie, *Rubber Age*, **70**, 55 (1951).
36. S. Bhowmik and P. Chowdhury, *J. Ind. Chem. Soc.*, **48**, 699 (1971).
37. Th. G. F. Schoon and G. Rieber, *Angew. Makromol. Chem.*, **23**, 43 (1972).
38. T. Ina, T. Kurosawa, T. Komatsu, and T. Ta-

- kaoka, *Nippon Gomu Kyokaichi*, **43**(2), 107 (1970).
39. H. Tatemichi and S. Suzuki, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **62**, 1950 (1959).
40. S. Chandra, P. Chowdhury, and A. Biswas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2653 (1964).
41. S. Chandra, P. Chowdhury, and A. Biswas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1089 (1966).
42. K. L. DeVries, D. K. Roylance, and M. L. Williams, *J. Polym. Sci. A-2*, **10**, 599 (1972).
43. V. A. Zakrevskii, E. E. Tomashevskii, and V. V. Baptizanskii, *Fiz. Tverd. Tela*, **9**, 1434 (1967)[English transl.: *Sov. Phys.-Solid State*, **9**, 1118 (1967)].