

Table 1. Infrared spectrum of NR absolute extinction(k)

Assignment	COO	C=C	CH ₂	CH ₃	Unidentified		Double bond		CH ₃ /CH ₂	
					5	6	II(?)	I		
Wave number, cm ⁻¹	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Latex*	27	72	272	192	46	55	40	26	151	0.71
Latex plast.**	34	63	396	299	55	68	51	31	180	0.74
Crepe No. 2	40	74	274	273	51	65	49	31	172	0.72
Crepe No. 3†		90						32	173	
Sheet No. 9		76	279	210	38	49	36	25	146	0.75
F rubber‡	35	105	212	164	57	69	52	28	167	0.75
Crepe, deproteinized‡	40	100	350	214	55	67	51	32	179	0.69
Average……	16	61	254	180	55	65	48	28	171	0.71
		80	305	223	50	65	45	30	165	0.73

* 60% concentrate, film contains all non-rubber constituents.

** Coagulated and plasticized for 30min.

† Same quality as crepe No. 2 but from different lot.

‡ Crepe prepared by coagulation with formaldehyde.

‡ Pilot plant quantities prepared on the plantation.

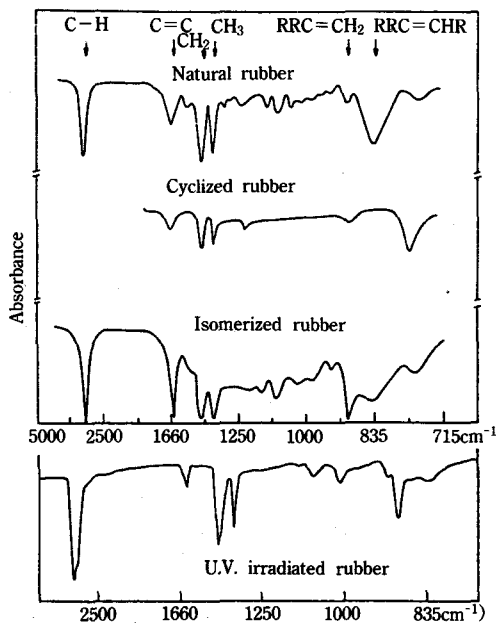
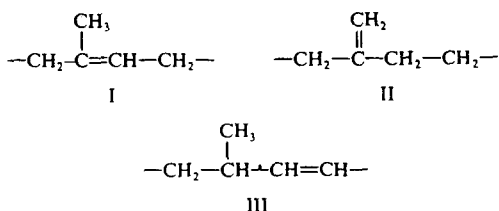


Fig. 1. IR spectra of cyclized, isomerized and UV irradiated NR.

관측되는데, 구조 II는 NR내에 3~6% 존재할 것으로 여겨진다. Richardson과 Sacher¹⁰⁾는 *trans*-1,4-PIP에는 없는 887.5cm⁻¹의 흡수를 *cis*-1,4-PIP에서 관찰했다. Salomon과 Van der Sacher⁷⁾는 CH₃와 CH₂기에 대응하는 1375대 1450cm⁻¹ 비가 polythenes의 CH₃ 함량변화의 척도로써 사용되는데, 이중결합에 H₂ 또는 HX 화합물의 첨가에 의해 -CH₂기의 수가 증가함에 따라, 그 비가 변화한다는 사실을 알아내었다. 따라서 CH₃ 흡수대의 절대강도는 분자 단위의 구조에 의해 영향을 받는다. 어떤 반응은 구조 I로부터 구조 II로의 원래 이중결합의 이동을 수반하고 이는 고무의 화학적, 기계적 저동에 상당한 변화를 일으킨다. 고무 및 그 유도체들의 구조 II 및 구조 III이 보고된 바도 있다.^{5, 11)}

다른 플랜트로 부터 추출된 NR의 IR 스펙트럼도 비슷한 특성을 갖지만 같은 플랜트의 잎 추출물은 isoprenyl기에 기인한 820cm⁻¹의 특성 흡수대를 보이지 않으므로 PIP를 포함하지 않는다.



지금까지 몇몇 천연 고무들(헤비아, 구아울, kok-saghyz, gutta-percha, balata, chicle 및 India고무¹²⁾) 이 알려져 있고, 이들은 스펙트럼 데이터에 의해 헤비아 type과 gutta type의 두가지 형태로 분류된다.⁹⁾ 실온에서, 헤비아(무정형 상태)와 gutta(α 와 β -결정형)¹³⁾ 사이의 스펙트럼 차이는 둘다 무정형 상태일 때의 스펙트럼의 결과와 비교할 때보다 훨씬 현저하다. IR 스펙트럼의 결과는 둘다 PIP단위를 갖지만 헤비아와 gutta 고무가 각각 *cis* 및 *trans*-PIP 분자 구조를 가진다는 것을 입증하지는 못한다.

-25°C에서 결정상태인 헤비아고무는 837cm⁻¹ band의 위치와 형태가 변하며, 이는 응고 효과(freezing effect)에 기인한다.⁹⁾ Williams와 그의 공동 연구자들¹⁴⁾에 의해 연신에 의한 결정화에서 비슷한 변화가 관측되었다. 1136, 1315 및 1366cm⁻¹의 몇몇 다른 bands에서 위치와 세기 변화가 지적되었고, 결정형태에 대한 새로운 약한 bands가 870과 962cm⁻¹에서 관측되었고, 1242cm⁻¹ 근처의 흡수는 1247, 1231 및 1210cm⁻¹의 3개의 약한 bands로 분해되고 그리고 일반적으로 이들 bands는 비교적 더 sharp하다. 벤젠을 용매로 한 gutta-percha film은 비가열 증발에 의해 만들어지지만, 항상 α -형을 만들지는 않는다. 결정성은 필름을 80°C 혹은 그 이상으로 가열하면 파괴되고, 필름을 공기중에서 실온으로 냉각시키면 거의 β -형이 얻어진다. β -형의 α -형으로의 전환은 무정형 상태를 얻기 위해서 가열한 후 천천히 냉각시키면 가능하다. 결정성은 869cm⁻¹영역의 흡수에 현저한 영향을 미치고, 이 영역의 band는 결정 구조와 관련된 현상연구에 유용하다. Hendric 등¹⁵⁾이 발견한 862cm⁻¹의 band와 883 및 802cm⁻¹의 band는

α -형의 특성 피크인 반면에 876, 795 및 750cm⁻¹는 β 형과 관련이 있다. 또 다른 조그만 차이는 1428~909 cm⁻¹ 영역에서 관측된다. 결정성의 영향은 모든 측정을 80°C에서 행함으로써 피할 수 있지만 이 온도에서 헤비아와 gutta의 스펙트럼 차이는 실온에서 보다 훨씬 덜 현저하다. 결정성의 영향을 피하는 또 다른 방법은 gutta-형 고무의 결정 상태와는 무관한 840cm⁻¹의 흡수 강도를 이용하는 것이다. Hendrick 등은¹⁵⁾ *cis*-와 *trans*- 구조를 갖는 여러 천연고무 분류의 기초로써 이 특별한 흡수 강도를 선택했으며 헤비아와 gutta형 고무의 혼합물은 동일 플랫폼에서는 함께 발견되지는 않는다는 결론을 내렸다. 후에 Schlesinger와 Leeper¹⁶⁾는 IR을 이용하여 Sapodilla 나무의 chicle속에 Caoutchouc(*cis*)와 gutta(*trans*) PIP가 함께 존재함을 밝혀냈다.

편광복사선을 이용한 NR과 gutta percha(α, β -형)의 배향된 결정성 필름의 IR 흡수 스펙트럼으로 부터 관측된 복굴절 효과에 의해 헤비아와 gutta형 고무가 각각 *cis*와 *trans*-PIP라는 결론을 직접적으로 내릴 수 있다.⁹⁾

또한 Sutherland와 Jones⁸⁾는 여러 온도에서 NR과 gutta percha 두가지를 관측했으며, 무정형 상태에서의 연신은 매우 흡사한 IR 흡수를 보이지만 동일하지는 않은데, 결정상태는 편광복사선이 현저한 차이를 보이며, 1665cm⁻¹(C=C 신축운동), 1375cm⁻¹(sym. CH₃ 변형), 1365cm⁻¹(면내 C-H 변형) 및 840 cm⁻¹(면외 CH) bands의 dichroic비는 X-선에 기초한 결정구조와 정성적으로 일치한다. 동결과 -140°C까지의 냉각에 의해 결정화된 고무의 스펙트럼은 명백히 세기가 변화하고 흡수 bands의 주파수가 약간 변화였다.

실온에서 녹는점까지의 gutta-percha의 IR 연구는 Markova 등¹⁷⁾에 의해 행해졌는데, 결정성 고분자의 흡수 스펙트럼은 녹는점 근처에서 예리한(sharp) 변화가 생겼다.

2.2 천연고무의 미세구조

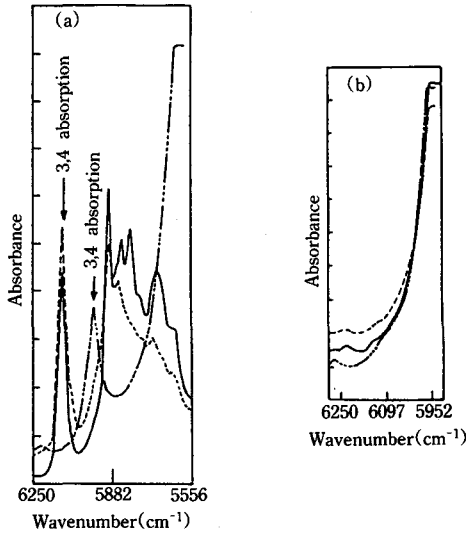


Fig. 2. Near IR spectra of (a) 2-methyl-1-hexene (—), predominantly 3,4-PIP (---), predominantly *cis*-1,4-PIP (-----); (b) gutta-percha (—), balata (---), hevea (-----).

Binder와 Ransaw¹⁸⁾는 IR을 통하여 헤비아와 balata가 각각 완전한 *cis*-와 *trans*-1,4-PIP는 아님을 제안했다. 헤비아는 2.2% 및 balata는 1.3%의 isopropenyl기를 갖는데, 이는 3,4-구조단위에 해당하는 888cm^{-1} 에서의 작은 흡수 band 때문이다. 그러나 이 개념은 비록 그것이 3,4-구조 단위를 갖는 합성 PIP와 다른 화합물에 있어 훨씬 더 분명하지만 Fraga¹⁹⁾가 어떠한 천연 PIP와 대해서 근 적외선 영역의 6250cm^{-1} 에서 흡수를 발견하지 못한 후 즉시 논쟁거리가 되었다(Fig. 2).

Nelson 등²⁰⁾ 합성 PIP의 *cis*-와 *trans*- 입체배치를 결정했을 뿐만 아니라 NR과 gutta-percha의 IR 흡수의 차를 논의하였다. 840cm^{-1} (*trans*) 및 845cm^{-1} (*cis*)의 bands는 고리화가 일어났을 때 생기는 band의 변형에 기인하는 것이다. *cis*-와 *trans* 단위의 주요한 차이는 bands의 양호한 분해능 때문에 1300cm^{-1} 근처에 있으며, 730 과 950cm^{-1} 사이의 흡수띠의 측정은 *cis-trans* 단위의 정성분석에 이용되는 반면에, 570

및 565cm^{-1} 의 band는 PIP내의 *cis/trans*비의 결정에 이용되었다.

Isotactic 또는 무정형 gutta-percha의 IR 흡수 스펙트럼과 310°C 에서 같은 IR 스펙트럼을 이용한 100-20K에서의 NR의 비교는 저온 광학 밀도가 더 높고, bands가 더 좁게 나타났고, 더우기 무정형 고분자가 결정성 고분자보다 차이가 적음을 보였다.

1,4-PIP의 광산화(photo-oxidation)에 관해서는 아주 기본적인 연구도 거의 되어 있지 않으며, 산소가 없는 상태에서의 광분해 연구는 더 적다. 1,4-PIP의 광산화 및 1,2-폴리부타디엔과 1,4-폴리부타디엔의 광분해에 관한 주로 IR 분광학에 의해 이루어졌는데 1,4-PIP의 광분해에 관한 기본적인 연구는 Bateman²¹⁾에 의해 보고 되었는데, 그는 $2300\sim 2500\text{\AA}$ 영역의 UV광을 이용하여 완전히 가스가 제거된 순수 NR필름의 광조사에 의해 gas 방출, 즉 양자수득율이 4×10^4 인 수소가 방출되는 것을 관찰하였다.

Golub과 Stephens²²⁾ 진공하에서 순수한 *cis*-와 *trans*-1,4-PIP에 UV광을 조사했을 때의 수반되는 미세 구조 변화를 발견하였다. 광조사 후의 전형적인 IR 스펙트럼에 있어서, 833cm^{-1} [*cis* 또는 *trans*의 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ 단위들]에서의 강한 감소, 885cm^{-1} ($\text{C}=\text{CH}_2$ 단위)에서의 강한 band 발생, 909cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}_2$)의 또 다른 band 및 1660cm^{-1} 의 감소와 1639cm^{-1} 의 성장(각각 $\text{C}=\text{C}$ 이중 bands의 외부 및 내부 신축 진동)은 광조사하는 동안 사라지는 헤비아내의 1,4-이중결합이 vinylidene과 vinyl의 이중 결합에 의해 부분적으로 대체됨을 보여준다. 광조사된 헤비아에 있어서 833cm^{-1} 의 감소는 *cis-trans*- 이성화와 관련이 있다(Fig. 1, Table 2).

2.3 고리화/이성화

Salomon과 Van der Schee⁷⁾는 IR 흡수 band의 강도와 고리화와 이성화에 의해 생긴 변화를 측정함으로써 NR의 이중결합 shift와 화학적 개질을 연구하였다(Fig. 1). 고리화된 고무의 CH_2/CH bands의 비는 약 0.87로써, NR의 값보다는 분명히 크다. 1667

Table 2. Microstructural changes in ultraviolet-irradiated polyisoprenes

Polymer	Irradiation time, hr	1,4, %	Vinylidene, %	Vinyl, %	Conversion to cyclopropyl groups, %	Not accounted for, %	cis, %*
Hevea	4	84.4	4.4	0.8	4.4	6.0	91
	8	78.7	5.9	1.2	5.2	9.0	90
	20	63.2	10.5	2.9	15.7	7.7	88
	40	53.9	8.8	2.5	25.7	9.1	84
	50	47.2	12.0	3.3	31.2	6.3	80
Polyisoprene-3-d	4	75.8	7.2	2.0	7.4	7.6	89
Balata	24	63.5	12.1	3.0	15.3	6.1	28

* Based on residual 1,4 double bonds.

cm⁻¹ 영역의 흡수대의 감소는 이중 결합 주파수의 감소 즉 산화를 나타내고, 833cm⁻¹ 영역에 있는 구조 I는 완전히 사라졌다. 765cm⁻¹의 강한 새로운 band는 포화된 고리 또는 사슬 부분에 위치한 메틸기에 기인하는 것으로 여겨지며, 885cm⁻¹의 작은 peak는 구조 II의 2중 결합에 해당한다.

산소가 없는 상태에서 만들어진 이성화된 폴리이소프렌 고무는 구조 I에 기인한 835cm⁻¹의 흡수를 가지는 반면에, 890cm⁻¹에서 구조 II에 기인한 훨씬 더 강한 흡수 band를 나타낸다. 890cm⁻¹의 값은, Richardson과 Sacher가 보고한 바와 같이, 합성 폴리이소프렌과 그에 상응하는 저분자 올레핀들의 3,4-부가에 해당하는 887.5±3cm⁻¹와 아주 잘 일치한다.¹⁰⁾ 이들 두 band의 절대 세기에 관한 이미 알려진 사실을 고려하면, I과 II는 거의 같은 양이 존재한다고 가정할 수 있다. 1645cm⁻¹의 주 피크는 구조 II에 해당하지만 1665cm⁻¹에서의 shoulder는 구조 I의 존재를 나타낸다. 구조 II에 의해 1660cm⁻¹ 영역의 절대 세기가 증가하고 이는 또한 용액의 전체 양의 증가를 의미한다.

2.4 가황 및 산화

S₂Cl₂를 이용해 가황시키면 970과 890cm⁻¹에 새로운 band가 형성되고 785cm⁻¹에도 부가적인 band가 만들어진다. 그러나, Salomon과 Van der Schee⁷⁾는 NR을 S₂Cl₂와 단시간 반응시킬 때나 20°C에서 S₂Cl₂

증기를 장시간 노출시킬 때나 IR 흡수 스펙트럼상에 큰 차이를 관찰하지 못했다고 보고하였다. 겨우 가교를 형성시킨 했지만 3~4%의 S와 단지 0.6%의 Cl이 고무에 화학적으로 결합되었다. 이 가교된 고무를 더 고온에서 S₂Cl₂ 증기에 노출시켰을 때, 비로서 30% S와 12% Cl을 포함하는 IR 흡수스펙트럼의 큰 변화를 보이는 화합물이 형성된다. 초기 구조 I은 염소화에 의해 구조 II로(890cm⁻¹), 가황에 의해 구조 III(970cm⁻¹)으로 이성화한다. 785cm⁻¹의 새 band는 Cl 원자에 의한 것이다. 이는 S₂Cl₂를 이용한 고무의 적당한 가교는 IR 스펙트럼의 어떤 변화를 초래하지 않음을 보여준다. S₂Cl₂를 이용한 가황은 양론적인 반응은 아니다.²⁴⁾ 흡수 또는 용해된 산소의 흔적은 200°C정도에서도 IR 흡수 스펙트럼을 변화시키는데 충분하다. 3500cm⁻¹에서 broad한 OH가 형성되거나 1600cm⁻¹ 영역의 CO band가 나타나 이중결합 주파수가 어렴풋이 보이며, 구조 I에 해당하는 835cm⁻¹의 강도가 감소된다. (Fig. 3) 250°C에서 2.5시간 동안 과량 산소 존재하에 NR을 가열하면 불포화도가 감소하는 것은 IR 스펙트럼상에서 관찰할 수 있으며, 720~900cm⁻¹ 사이의 흡수피크가 없는 것은 구조 I이 없음을 보여준다. 1100cm⁻¹ 주위에 ether기에 기인한 아주 큰 broad band가 관찰된다.²⁵⁾

산화도의 증가는 OH와 CO bands의 형태 변화를 일으킨다. 3500cm⁻¹ band가 broad해지고 충분한 OH기가 화합을 형성하는 것을 나타내는 3450cm⁻¹로

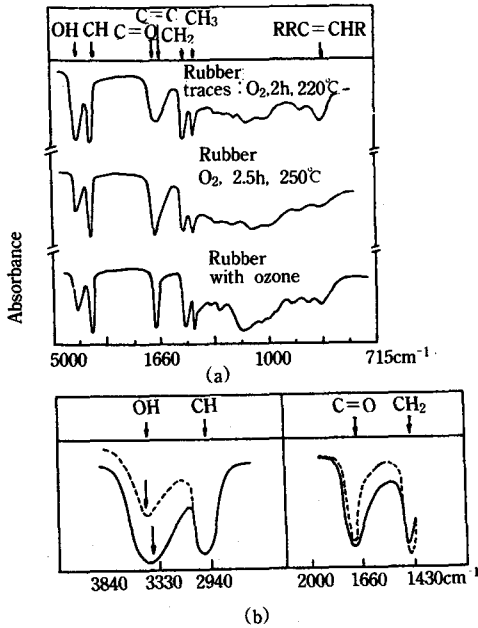


Fig. 3. IR spectra of (a) oxidized NR, (b) shape of OH and CO bands of oxidized NR.

의 이동이 일어난다. 1720cm^{-1} 에 강한 CO band는 1700 에서 1770cm^{-1} 로 점차적으로 확장한다. 이는 산화 과정에 의해 다른 기들 즉 케톤, 알데히드 및 산이 점차적으로 형성됨을 보여준다(Fig. 2).

Van der Schee⁷⁾는 짧은 시간 동안 오존을 NR과 반응시킨 다음 생성물의 IR 흡수 스펙트럼이 큰 변화를 나타내는 것을 관측했다. (Fig. 3) 단지 1분 후에 sharp한 CO band가 형성되는데, band의 강도는 5분 후에 최대값을 보였다. 다른 기들은 ozonide의 분해에 의해 형성된다. 결과적으로, 불포화도(구조 I)는 감소한 반면에 CH_3/CH_2 비는 증가한다. 1090 과 1025cm^{-1} 의 강한 흡수와 874cm^{-1} 의 보통 band는 ether, peroxides와 epoxide에 기인한 것이다.²⁶⁾ Benzoyl peroxide(BPO)를 사용하여 140°C 에서 10분간 열처리한 NR의 반응생성물의 1720cm^{-1} 에서 불포화도와 CH_3/CH_2 비가 변화지 않은 채 OH기가 사라지고 CO의 sharp band가 나타났으며, 일련의 새로운 band들은 방향족기가 고무 분자에 그래프트된 것을 나타내고

있다.

2.5 염소화된 NR

Salomon과 Van der Schee²³⁾는 구조 I내의 2중 결합에 대한 NR내의 초기 840cm^{-1} 의 band가 염소화후 구조 II에 있는 전형적인 비닐기인 새로운 강한 892cm^{-1} 의 band에 의해 대체됨을 밝혔다. 이는 주요한 1차 반응 생성물(A)이 계속된 염소화에 의해 점차적으로 안정한 염소화된 생성물로 변형됨을 나타낸다. 그후에 그들은 NR의 C_5H_8 단위당 1.4 Cl 원소의 도입에 의해 기인하는 영향에 대해서도 연구하였다.²⁷⁾

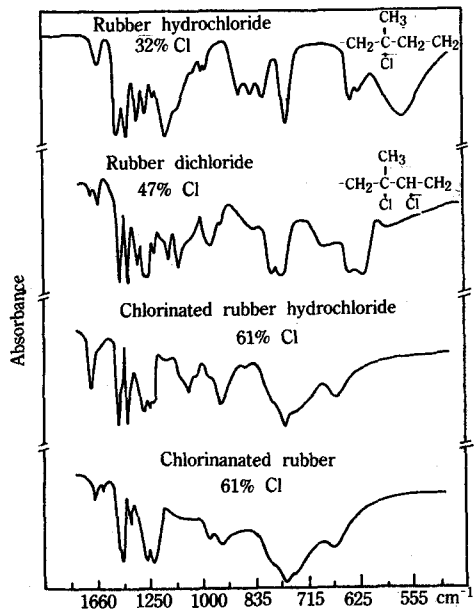
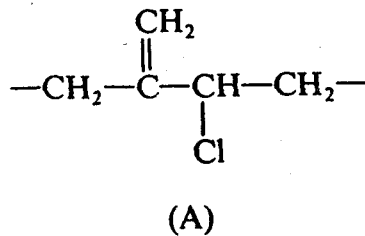


Fig. 4. IR spectra of chlorinated NR.

Table 3. Infrared absorption spectra of chlorine-containing derivatives of NR(wave numbers in cm^{-1})

Rubber hydrochloride 28~32% Cl	Rubber dichloride 37~47% Cl	Chlorinated hydrochloride 39~70% Cl	Chlorinated cyclized rubber 52% Cl	Chlorinated rubber 58~68% Cl	Assignment of bands
2980s	n	2980s	n	2980m	CH
	1730*	1735w	n	1735w*	CO
1650w*	1640w			1630w*	C=C stretching
1646s	1448s	1447s	1444s	1445s, sh	CH ₂ bending
		1430m	1430sh	1430s	
1380s	1388s	1386s	1385m	1385m	CH ₃ deformation
1310s	1313m				
	1272s	1280s		1270s	
1265m			1265s		
	1252s	1240s		1245s	
1215w	1215m	1215s	1223m	1212s	
		1167w			
1143w	1133m	1140w			
1110m					
	1092s	1090w			Unidentified frequencies
		1060m			
1029vw	1040w				
986vw					
974vw	970m	970m	970w	970m	
	930w	935s	930s	935m	
	914m*			910w	
874m					
838m	830w				
806m	788s	790s	790m	796s	
750s	765s	765s	765s	765s	
		740s	745s	740s	
	685m	665m		670m	For probable assignments to C-Cl frequencies see text
635m	640m				
625m	620s				
565s	585w				
	530w*				
	515w*				

Abbreviations : s, s trong ; m, moderate ; sh, shoulder ; w, weak ; vw, very weak ; *, not always observed ; n, region not measured.

고무 및 고리화된 고무의 직접적인 염소화에 의해서 만들어진 염화수소 고무, 이염소 고무, 염소화된 염화수소 및 생성물들의 4가지 원형의 염소화된 고무에

대한 IR 흡수가 Fig. 4 및 Table 3에 나타내져 있다. CH₃ band세기 또는 CH₃/CH₂ 세기비는 3가지 형태의 염소화된 고무에 대해서는 같으나 4번째 형태는 다

르다. 이는 고무 혹은 고리화된 고무의 직접 염소화에 있어서만 메틸기가 관련되는데 기인하고, 결과적으로 그 세기가 감소한다. 염화수소 고무는 750cm^{-1} 에서 CH_3 기에 기인하는 강한 흡수를 나타낸다. 염화수소 NR에 있는 C-Cl 주파수는 $635, 625$ 및 565cm^{-1} 에서 나타나는 반면에 gutta-percha에 있어서는 $874, 838$ 및 806cm^{-1} 에서 나타났다. 그러나, 그 후에 더 이상의 염화수소의 염소화는 $750\text{cm}^{-1}(\text{CH}_3)$ 의 초기흡수가 점차적으로 $790, 765$ 및 740cm^{-1} 로 대체된다고 보고되어 있다. 이는 고무 이염소가 염소화된 생성물로 변환될 때 관측되는 변화와 동일하다.²⁷⁾

3. 핵자기 공명 스펙트라(NMR)에 의한 구조 해석

3.1 $^1\text{H-NMR}$

NMR은 IR 연구에서 생기는 의심을 덜어주기 때문에 IR의 보조 수단이다. IR은 *cis*-와 *trans*-1,4-PIP로써의 헤비아와 gutta 고무의 구조에 관해서 아주 근사한 정보를 제공해 준다. 하지만 천연고무가 전적으로 *cis*-와 *trans*-1,4-PIP³²⁾ 또는 약간의 3,4-단위를 갖는 *cis*-와 *trans*-1,4-PIP¹⁹⁾인지 혹은 이들 천연적으로 생긴 고분자가 불순물로써 소량의 이성체를 포함하고 있는지는 여전히 미해결된 흥미로운 문제로 남아있다. Golub 등²⁸⁾은 부타디엔 이소프렌 공중합체의 조성분석에 NMR을 이용하여 합성 *cis*-PIP가 $\text{C}=\text{CH}_2$ proton 혹은 이소프레닐기(Fig. 5c)에 해당하는 4.67δ 에서 부가적인 doublet를 나타낸 반면에 5.08δ 에서 broad한 공명때문에 헤비아, balata 및 합성 *cis*-PIP(Fig. 5)가 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$ proton들 혹은 이소프레닐기에 의심할 여지없이 상응함을 알아냈다. 이는 천연 PIP의 3,4-단위의 가능성을 배제시켰던 Fraga¹⁹⁾의 의견과 일치했다. 천연 *cis*-와 *trans*-1,4-PIP에 있어서, 메틸 proton의 공명은 각각 1.67δ 와 1.60δ 에서 생긴다(Fig. 5d and e). *cis*-와 *trans*- $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$ 단위의 공중합체내의 대응 peak들은 명확하게 분리되었고(Fig. 5f), 헤비아와 balata는 각각 적어도

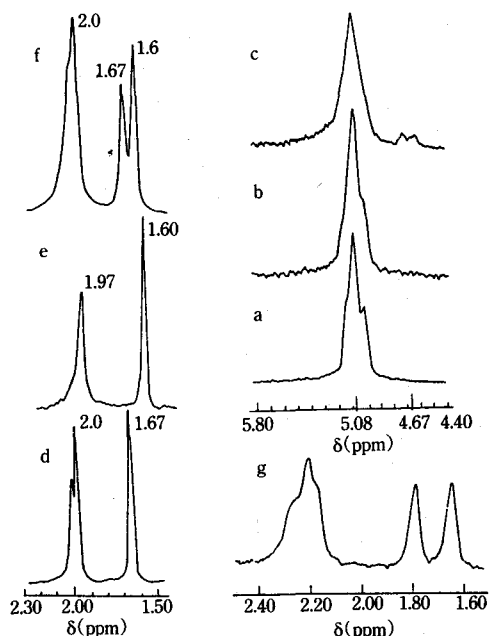


Fig. 5. $^1\text{H-NMR}$ spectra of hevea(a, d), gutta-percha (b, e), synthetic PIP(c), *cis-trans* isomerized PIP (f) in carbon tetrachloride ; a mixture of hevea and balata rubber in benzene (g).

99% *cis*와 *trans*가 포함되었음을 보고하였다.

Lopez와 Palacois²⁹⁾는 관측된 화학적 이동 값들이 $5.08\delta, 2.0\delta$ 및 1.07δ 로써 헤비아 고무에 정확히 똑같은 각각 $=\text{CH}, \text{CH}_2$ 및 CH_3 기에 대응하기 때문에 100% *cis*-1,4-PIP에서 천연 guayule 고무의 미세 구조를 분석했다. 4.6δ 에서 신호가 검출되지 않음은 3,4-단위가 존재하지 않음을 나타낸다(Fig. 6a와 b).

3.1.1 고분해능 NMR을 이용한 *cis*와 *trans* 합량 결정

IR 연구로부터 알아낸 PIP의 미세구조는 1,2와 3,4부가 단위의 결정에는 만족스럽지만 *cis*와 *trans*의 비 결정은 더 많은 것이 요구된다.³⁰⁾ Chen³¹⁾은 *cis*와 *trans*-PIP에 대응하는 두개의 메틸기는 완전히 동등하지 않고 고분해능 조건하에서 잘 분리가 되고, *cis*와 *trans*-메틸 proton들에 대응하는 두 피크의 분리 정

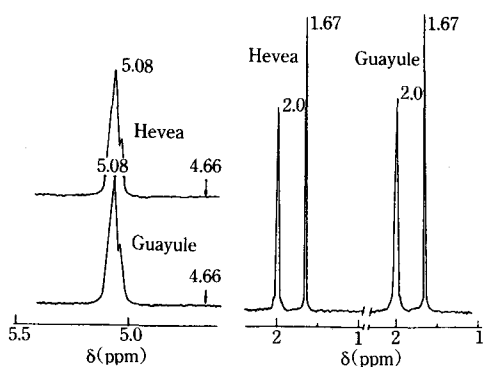


Fig. 6. ¹H-NMR spectra of hevea and guayule rubber.

Table 4. Peak shifts of methyl protons in mixtures of *cis*- and *trans*-1,4-polyisoprene

Solvent	Peak shift from tetramethylsilane, ppm		
	<i>cis</i> -1,4-methyl	<i>trans</i> -1,4-methyl	Difference
Carbon tetrachloride	1.67	1.59	0.08
Carbon disulfide	1.62	1.54	0.08
Benzene	1.79	1.65	0.14

Table 5. Calculated and measured composition of synthetic 1,4-polyisoprene mixtures

Solution	<i>cis</i> -1,4 content	
	Calcd	mol %* Found
1	22.62	22.81
2	39.47	39.71
3	58.58	58.44
4	67.05	66.48

* Mol % *cis*-1,4 plus mol % *trans*-1,4=100.

Table 6. Analysis of synthetic polyisoprenes(mol %)

Sample	<i>cis</i> -1,4 content	<i>trans</i> -1,4 content	1,2 content	3,4 content
1	66	24	0	10
2	63	17	10	10
3	0	7	19	74

도는 용매 의존성이 있다는 것을 보여주었다(Fig. 5g, Table 4). 그는 네가지 다른 형태의 합성 PIP의 *cis*-1,4-함량을 보고했으며, Tobolsky와 Rogers 방법에 의해서 합성 PIP의 *cis*-1,4, *trans*-1,4, 1,2 및 3,4-함량을 분석했다(Table 6).

Ziegler-Natta 촉매를 사용하여 제조된 높은 입체규칙성 합성 *cis*-1,4-PIP는 화학조성에 있어서 천연물과 훨씬 더 닮았다. 뼈대(shell) *cis*-PIP는 3,4-단위에 해당하는 4.638의 작은 피크를 갖지만 NR과 Netsyn *cis*-PIP(Ziegler-Natta 촉매에 의해 합성된)에는 그것이 없다는 것은 분명하다. 뼈대 샘플은 5.0 ± 0.2%의 3,4-단위를 갖는다는 것이 알려졌다. *cis*-PIP와 1.2% balata 혼합물에 대해서는 부가적인 약한 피크가 더 높은 자장쪽에 얻어지는데 이는 *trans*-단위의 CH₃에 해당하며 *cis*-PIP의 메틸 proton은 1.67

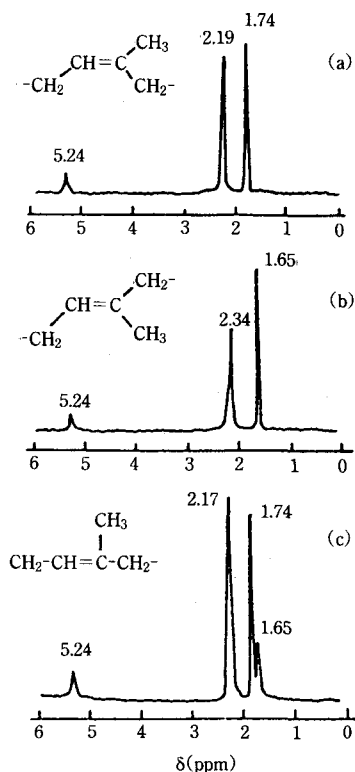


Fig. 7. ¹H-NMR spectra of (a) *cis*-1,4-, (b) *trans*-1,4-, (c) isomerized PIP in benzene at 60°C.

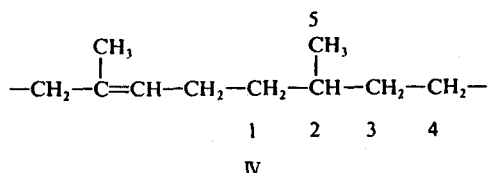
Table 7. NMR signal assignments for polyisoprene

Unit	Type of proton	δ , ppm
1,4	=CH-	5.24
	CH ₂	2.19(<i>cis</i> -1,4)
		2.14(<i>trans</i> -1,4)
	CH ₃	1.74(<i>cis</i> -1,4)
		1.65(<i>trans</i> -1,4)
3,4	=CH ₂	4.81
	CH ₂	1.50
	CH-	2.21
	-CH ₃	1.69

δ 에서 공명한다.

Tanaka와 Takeuchi는 60°C 벤젠 중에서 *cis*-와 *trans*- 및 이성화된 PIP의 ¹H-NMR을 보고했으며 1,4와 3,4-단위에 피크 할당을 논하였다³²⁾(Fig. 7, Table 7).

부분적으로 수소화되고; 부분적으로 중수소화된 NR과 gutta-percha의 ¹H-NMR 연구에 의해 훨씬 이해하기 쉬운 미세구조가 제공되었다. Shahab과 Basher³³⁾는 포화된 폴리이소프렌 단위에 있는 메틸과 메틸렌의 흡수가 고자장으로 이동한 것을 제외하면 부분 수소화 후에도 불포화 이소프렌 단위에 해당하는 흡수가 변화하지 않고 남아있는 것을 관측했다(Fig. 8a). 1.34 δ 의 bands는 C₁과 C₃의 메틸렌 proton들에 기인하는 band들이고, 0.9 δ 는 CH₃(C₅) 그리고 1.74 δ 의 새 band는 구조 IV에 있는 C₂의 메틸 proton에 기인하는 것이다.



Sato와 Tanaka³⁴⁾는 부분적으로 중수소화 이소프렌 (여러가지 촉매를 사용한 이소프렌-1,1,4,4-d₄, 이소프렌-1,1,5,5-d₅ 및 이소프렌-4,4-d₂의 중합)의 ¹H-

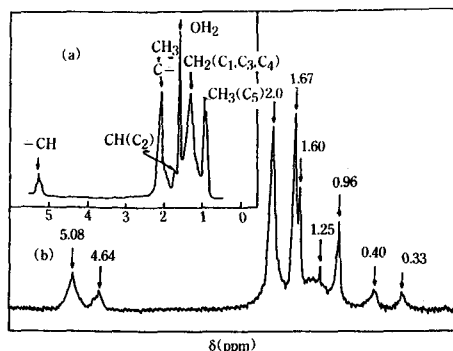


Fig. 8. ¹H-NMR spectra of (a) partially hydrogenated, (b) UV irradiated NR.

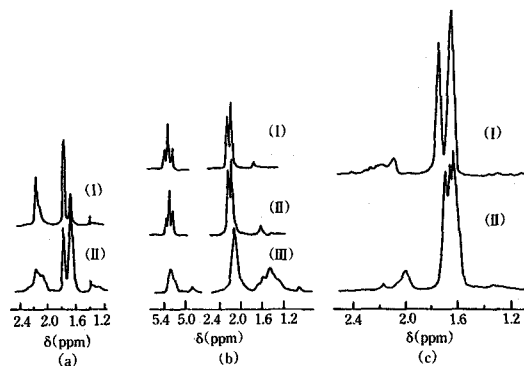


Fig. 9. ¹H-NMR spectra of partially deuterated PIP : (a) poly(isoprene-1,1,4,4-d₄) prepared with *n*-BuLi-Et₂O catalyst in [i] C₆D₆, [ii] CDCl₃; (b) poly(isoprene-1,1,5,5-d₅) in CDCl₃ prepared with [i] TiCl₄-AlEt₃, [ii] VCl₃-AlEt₃, [iii] *n*-Bu-Li-Et₂O catalyst; (c) poly(isoprene-4,4-d₂) in C₆D₆ prepared with [i] *n*-BuLi, [ii] *n*-BuLi-Et₂O catalyst.

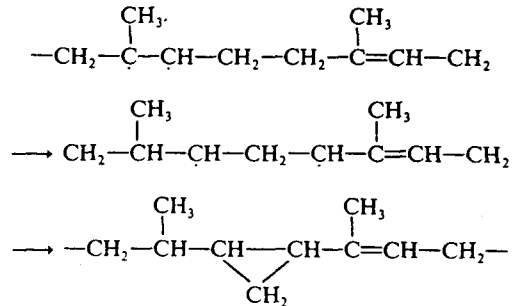
NMR을 관찰했고, *cis*-1,4-, *trans*-1,4- 및 3,4-단위를 갖고 있는 PIP의 ¹H-NMR과 비교하였다. PIP와 부분적으로 중수소화된 PIP간의 화학적 이동신호의 차이는 0.05ppm 이하였는데 화학적 이동에 미치는 중수소 영향이 무시할 만하다는 것을 나타낸다(Fig. 9a, b) 및 c).

3.1.2 1,4-PIP의 미세구조에 미치는 UV의 영향 Hanovia 450w. 수정 중간-압력을 이용한 진공하의

실온에서의 UV 조사후, NR은, UV가 조사되지 않은 NR 스펙트럼에서는 5.088, 2.06 및 1.678에서 보통 NMR 피크들이 나타나는 것에 덧붙여 4.668(C=CH₂), 1.68(*trans* CH₃-C=), 1.258(-CH₂-C-) 및 0.968(CH₃-C-)에서 몇가지 중요한 새 피크들이 나타난 것과 아울러서 0.408와 -0.038의 고자장에서 두개의 피크를 보였다(Fig. 8b).²² 고자장 피크들은 *trans*-와 *cis*-1,2-디메틸 시클로프로판(각각 0.408와 -2.06)에 있는 CH₂-proton과 놀랄정도로 비슷한 값을 가지며, 나아가서 PIP 사슬내에 유사 시클로프로필기가 존재하는 것을 나타내는 것이다. 이는 특성 시클로프로판 고리 진동으로 생각되는 1020cm⁻¹ IR band의 출현에 의해서 지지되는 어떤 기들의 형성에 대한 증거를 제공한다. IR로는 추정하기 힘든 명백한 *cis-trans* 이성화와 더불어, NMR에 의해 vinylidene 단위와 포화 이중결합의 형성을 알 수 있다. 비닐리덴 함량은 4.648의 상대 면적으로부터 계산되고, broad한 5.088의 상대면적으로부터 잔여 1,4-함량, 시클로프로필기는 각각의 어떤기가 고자장의 0.4 δ 혹은 -0.038의 두개중 하나에 두개의 proton이 기여한다는 가정에 의해 추정되었으며, 1.608에서 동시에 나타나는 비닐리덴 단위에 있는 CH₃-C=proton들에 대해서 수정이 가해졌다. 이러한 관찰을 토대로, Golub과 Stephens²²⁾는 UV조사가 *cis-trans* 이성화, 1,4-이중결합의 손실 및 비닐리덴과 비닐 이중결합의 형성을 일으킨다고 결론내렸다. 이중결합의 손실은 이소프렌에 있는 시클로프로필기를 생기게 하는 새로운 광고리화에 기여한다고 가정되어진다. 또한 그들은 아래에 있는 것처럼 광에 의해 biradical이 형성되고 이어 1,2-수소 이동에 의해 고리 닫힘(ring

close)이 일어나는 과정을 육안으로 확인시켜 줄려고 시도했다.

1,2-이동과 함께, 아래에 나타낸 것처럼 본질적으로 같은 3차원 시클로프로필기를 생기게 할 수 있는 1,4-이동의 가능성은 있지만, NMR결과에 따르면 그것은 일어나지 않는다.

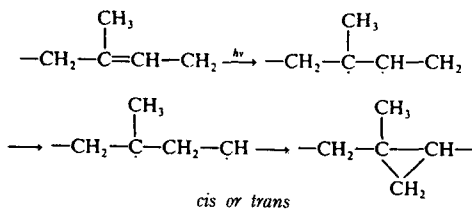


PIP의 *cis*와 *trans* 함량에 관한 분광학적 방법은 각각 벤젠 중에서 1.958와 1.658 및 CCl₄중에서 1.678와 1.608의 $\nu_{\text{C-H}}$ 와 *trans*- 메틸 proton들의 NMR 분석에 기초를 두었다. 광증감제 Ph₂S₂를 사용했을 때, PhS 라디칼은 이성화된 PIP에 붙지 않는 것으로 나타났다.

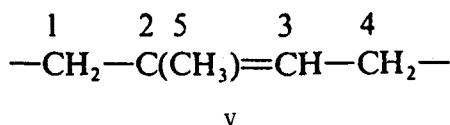
3.2 ¹³C NMR에 의한 구조 해석

¹H-NMR과 더불어, ¹³C-NMR 분광학이 폴리부타디엔의 1,2와 1,4단위의 연쇄 분포(sequence distribution) 연구에 성공적으로 적용되었다. 그러나, 폴리이소프렌에 대해서 처럼, 비록 Dutch와 Grant가 *cis*-1,4와 *trans*-1,4-호모 폴리이소프렌의 ¹³C-NMR 신호를 지정했지만, 이 기술을 이용한 이소프렌 구조의 연쇄 분포에 대해서는 조금의 연구가 수행되었을 뿐이다. Tanaka 등³⁵⁾은 ¹³C-NMR을 이용하여 1,4-폴리이소프렌내에 있는 *cis*-와 *trans*- 단위의 분포를 결정했고, *cis*-와 *trans*- 단위들은 고분자화된 *cis*, *trans* PIP내에서 random하게 분포되어 있음을 알아냈다.

Chicle PIP의 ¹³C-NMR은 *cis*-단위에 해당하는 134.88, 124.658, 32.258, 26.368 및 23.258의 5개



신호와 *trans*- 단위에 해당하는 134.386, 123.876, 39.676, 26.676, 15.876의 5개의 신호때문에 *cis*-1,4와 *trans*-1,4-PIP 혼합물의 그것과 동일하다. 이는 Schlesinger와 Leeper가²⁸⁾ 알아낸 것과 일치한다. 이들 신호들은 *cis*-1,4와 *trans*-1,4-PIP에 대해서 자장이 증가하는 순서로 C₂, C₃, C₁, C₄ 및 C₅에 해당한다.⁶⁶⁾ C원자의 표시들은 다음과 같이 나타내고 있다.



Tanaka와 Sato 역시 balata는 *cis*-1,4와 *trans*-1,4-PIP의 혼합물임을 발견하였다. ¹³C-NMR 연구로 부터 Tanaka와 Sato³⁶⁾는 chicle과는 다르다고 판명된 gutta-

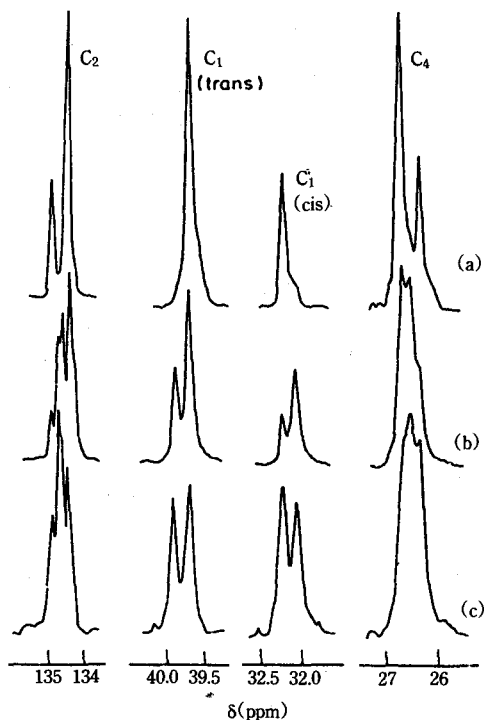
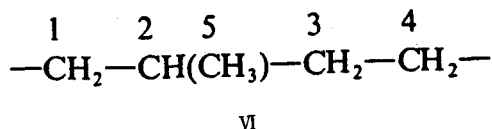


Fig. 10. ¹³C-NMR spectra of (a) chicle PIP, (b) isomerized gutta-percha(*trans*-1,4-; 64%), (c) isomerized *cis*-1,4-PIP(*trans*-1,4-; 50%).

percha의 *cis-trans* 이성화를 보고하였다. 이성화된 PIP의 경우에 있어서, C₁ 탄소에 의한 신호는 *cis*와 *trans* 공명 둘다에 대해서 두개의 피크로 분리된다. 비록 새로운 신호가 원래의 *cis*와 *trans* 피크들 사이에 나타났고 서로 중첩되어 있지만 이성화된 PIP의 C₂와 C₄에 기인하는 신호들 속에서 위와 유사한 피크의 분리가 관측되었다. (Fig. 10) 이들 신호들은 Chicle PIP, gutta-percha 및 합성 *cis*-1,4-PIP에 대해서는 관측되지 않았다. 이성화 PIP의 구조는 X-ray 회절에 의해서도 연구되었다. gutta-percha의 결정화도는 이성화에 의해서 상당히 감소하였다. 다른 한편으로, 이성화된 *cis*-1,4-PIP는 비록 50%이상의 *trans*-1,4-단위를 가졌지만, 긴 *trans*-1,4-단위의 결정화도 때문에 피크가 나타나지 않는다. 이러한 결과는 *trans* 고분자의 이성화에 의해 긴 *trans*-1,4-단위가 사라지지만 *cis*-고분자의 이성화에 의해서 *trans*-1,4-의 긴 연쇄가 만들어지지 않는 것을 보여준다. 따라서 *cis-trans* 결합이 *cis*-와 *trans*- 고분자들 양자의 이성화에 의해서 만들어진다는 결론이 내려진다. 결과적으로, 새로 나타난 신호는 *cis-trans* 혹은 *trans-cis* 결합에 있는 C-원자들에 의한 것이다. 이 여러개의 신호들은 *cis*-1,4와 *trans*-1,4단위들의 diad 연쇄들 속에 있는 탄소 원자에 기인한 것이다.

완전히 수소화된 NR의 ¹³C-NMR 스펙트럼은 구조 VI에 있는 C₁, C₃, C₄, C₂ 및 C₅에 해당하는 37.168, 32.528, 37.168, 24.58 및 19.808에 있는 탄소원자 4개 형태의 4개의 신호가 나타난다.³⁸⁾



n-BuLi/Et₂O를 이용한 radical(유화 중합)에 의해 제조된 PIP와 *n*-BuLi/Et₂O 촉매를 이용해 제조된 폴리(이소프렌-4,4-d₂)들에 대한 조사결과는 ¹³C 신호가 *cis*-1,4와 *trans*-1,4 및 3,4-단위들에 대한 diad 혹은 triad에 의한 것이다.³⁹⁾ *cis*-1,4와 *trans*-1,4 및

3,4-단위들은 $n\text{-BuLi/Et}_2\text{O}$ 촉매에 의한 PIP내에서 거의 random하게 분포되어 있음을 밝혀졌다. 더우기, radical과 alfin 폴리이소프렌은 각각 약 15%의 head to head와 tail to tail 결합을 갖는다.

radical 폴리이소프렌은 head와 tail배열에 관계없이 고분자 사슬을 따라서 random하게 분포된 cis-1,4와 trans-1,4- 단위를 가짐이 밝혀졌다.

4. 결 론

이상에서 IR, $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 분광학기기 등에 의한 천연고무의 구조 분석에 대한 내용들의 문헌을 중심으로 정리해 보았다.

천연고무의 구조에 국한된 내용이지만, 다른 합성고무의 구조분석에 대해서도 같은 방식의 분광학적 기술들이 응용될 수 있다.

이러한 고무의 정확한 구조분석은 배합고무의 가황조건, 내산화성, 내오존성 등의 최종 물성에 미치는 여러가지 영향들을 과학적이고 체계적으로 분석하는데 꼭 필요하다. 비록 분광학에 의한 고무의 구조 분석에 관한 전문적 지식이 쉬운 것은 아니지만, 이에 대한 연구 동향에 대해서는 그 내용을 파악할 필요가 있다. 이 총설은 그런 점에서 도움이 되리라 생각한다.

참 고 문 헌

1. Kiyoshi Fukui, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **37**, 845 (1964).
2. Shigetoshi Ania and Yuzuru Fuziwaru, *Kagaku (Kyoto) Zogan*, **66**, 149 (1975).
3. K. Kishore and H. K. Pandey, *Prog. Polym. Sci.*, **12**, 155 (1986).
4. D. Williams, *Physics*, **7**(1), 399 (1936).
5. H. L. Dinsmore and D. C. Smith, *Analyt. Chem.*, **20**, 11 (1948).
6. M. P. Burgova and A. A. Korotukov, *Rubb. Chem. Technol.*, **24**, 756 (1951).
7. G. Salomon and Chr. Van Der Schee, *J. Polym. Sci.*, **14**, 181 (1954), 261 (1945).
8. G. B. B. M. Suthreland and A. V. Jones, *Discuss. Faraday Soc.*, **9**, 235 (1950).
9. R. A. Saunders and D. C. Smith, *J. Appl. Phys.*, **20**, 953 (1949).
10. W. S. Richardson and A. Sacher, *J. Polym. Sci.*, **10**, 353 (1953).
11. W. C. Shears, *J. Appl. Phys.*, **12**, 35 (1941).
12. K. L. Budhiraja, *Sci. Cult.*, **9**(3), 118 (1943).
13. C. C. Davis and J. T. Flake, *Chemistry and Technology of Rubber*, Reinhold Publishing Corporation, New York (1937); K. H. Meyer, *Natural and Synthetic High Polymers*, Interscience Publishers Inc., New York (1942).
14. D. Williams and R. Taschek, *J. Appl. Phys.*, **8**, 497 (1937).
15. S. B. Hendrick, S. G. Wildman and E. J. Johns, *Archs. Biochem.*, **7**, 427 (1945); *Rubb. Chem. Technol.*, **19**, 501 (1946).
16. W. Schlesinger and H. M. Leeper, *Ind. Engng. Chem.*, **43**(2), 398 (1951).
17. G. S. Markova, G. K. Sadovskaya, and V. A. Kargin, *Zn. Fiz. Khim.*, **30**, 437 (1956).
18. J. L. Binder and H. C. Ransaw, *Analyt. Chem.*, **29**, 503 (1957).
19. D. W. Fraga, *J. Polym. Sci.*, **41**, 522 (1959).
20. K. V. Nelson et al., *Kolebatel'nye Spektri Molekul. Protsessy v Kauchukakah, Vses. Nauchn.-Issled. Inst. Sintetich. Kauchuka*, **86** (1965).
21. L. Bateman, *J. Polym. Sci.*, **2**, 1 (1947).
22. M. A. Golub and C. L. Stephens, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **6**, 763 (1968).
23. G. Salomon, A. Chr. Van Der Schee, J. A. A. Ketelaar, and B. J. Van Eyk, *Discuss. Faraday Soc.*, **9**, 291 (1950).

24. K. H. Meyer and W. Hohenemser, *Helv. Chim. Acta.*, **18**, 1061 (1935).
25. J. O. Kole and J. E. Field, *Ind. Engng. Chem.*, **24**, 630 (1952).
26. O. D. Shreve, M. R. Heether, H. B. Knight, and D. Swern, *Analyt. Chem.*, **23**, 277 (1951).
27. G. Salomon and A. Chr. Van Der Schee, *J. Polym. Sci.*, **14**, 287 (1954).
28. M. A. Golub, S. A. Fuqua, and N. S. Bhacca, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4981 (1962).
29. E. Campos-Lopez and J. Palacois, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edn.*, **14**, 1561 (1976).
30. P. J. Cornish, *Rubb. Chem. Technol.*, **33**, 975 (1960).
31. H. Y. Chen, *Analyt. Chem.*, **34**, 1973 (1962).
32. Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi, and H. Tadokoro, *J. Polym. Sci., A-2*, **9**, 43 (1971).
33. Y. H. Shahab and R. A. Basheer, *J. Polym. Sci.*, **16**, 2667 (1978).
34. H. Sato and Y. Tanaka, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, **17**, 355 (1979).
35. Y. Tanaka, H. Sato, and Seimiya, *Polym. J.*, **7**, 264 (1975).
36. Y. Tanaka and H. Sato, *Polymer*, **17**, 113 (1976).
37. G. N. Potashova, O. N. Belyatskaya, and V. E. Gul, *Izv. vyssh. Uchev. Zaved., Khim. Khim. Technol.*, **15**(4), 601 (1972).
38. Y. Tanaka, H. Sato, and A. Ogura, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edn.*, **14**, 73 (1976).
39. H. Sato, A. Oho, and Y. Tanaka, *Polymer*, **18**, 580 (1977).