

熱分解 Gas Chromatography에 의한 고무彈性體의 構造研究

白 南 哲※

1. 서 론

元來 Gas Chromatography에 의한 熱分解方法은 高分子의 確認을 爲한 것이었으나 그 應用的 範圍가 넓어져서 熱的安定性的 研究, 鎖切斷反應의 機構究明 또는 共重合系에서의 包括的인 組成을 決定하기 위한 研究에 應用되고 있다. 그러나 高分子의 微구조를 定量的으로 究明하기 위한 可能的인 方法은 아직 確立되지 못하고 있으며 嚴格한 實驗條件의 調整이 必要로 된다. 왜냐하면 熱分解方法 및 가스크로裝置의 多樣性으로 因하여 各個 다른 實驗에서 얻은 結果를 比較하기가 大端히 困難하기 때문이다.

이와같은 難點들이 있기는 하나 最近의 文獻^{1)~5)}들에 나타난 것을 보면 가스크로에 의한 熱分解研究에서 共重合體의 單量體分布를 成功的으로 究明한 것등이 있다. 特히 1962年 以來 고무의 定性, 定量分析에 關한 試圖가 種極化되어 現在에는 實際的인 業務에도 活用할 수가 있게되었다. 다시말하면 IR, NMR 또는 Mass Spectrum 등이 共存分析法인데 對하여 가스크로마토그래프法은 分離分析法으로서 特히 多成分混合試料의 分析에 適合하며 分析裝置의 發達과 더불어 高感度, 高分離能으로 因한 分析의 迅速性으로 多樣한 應用面을 가지게 되었으며 많은 便利한 特徵을 지니게 되었다. 이러한 事實들을 좀더 具體的으로 記述하면 다음과 같다.⁶⁾

熱分解分析의 目的

- i) 高分子量物質이 對象일때
 - ㄱ. 定性確認(同定)
 - ㄴ. 共重合體의 重合組成 決定 또는 混合物의 混合比 決定
 - ㄷ. 熱的安定性 究明
 - ㄹ. 熱分解機構 究明
 - ㅁ. 構造研究

ii) 低分子量物質이 對象일때

- ㄱ. 定性分析
- ㄴ. 分子構造研究
- ㄷ. 熱分解機構研究

또한 熱分解에 依하여 分解生成物을 同定하고 高分子分析 또는 反應機構, 分子構造決定등을 行하는데 있어서 이 가스크로마토그래피 단이 唯一한 方法이 아니고 赤外線分光分析法, 質量分析法, 其他 여러 가지 方法들이 있으나 가스크로에 依한 方法에는 다음과 같은 많은 長點들이 있는 것이다. 卽

- i) 分解生成物을 신속하게 各成分으로 分離, 同定할 수 있다.
- ii) 試料量이 數 mg 以上으로도 充分하며, 少量일 수록 實驗의 再現性이 좋다.
- iii) 裝置의 自動化로 定量分析도 손쉽게 할수가 있다
- iv) 熱分解裝置를 本體에 連結함으로써 (動的熱分解法)分解物의 損失을 極少化할 수 있고 分解生成物의 二次反應을 防止할 수있어 分解機構解明에 有利하다.

以上과 같은 長點이 있는 反面에 다음과 같은 短點도 있다. 卽

- i) 生成物의 確認에 있어서 크로마토그램(차아트에 나타난 피이크들)을 해석하기 困難할 때가 있다.
- ii) 熱分解裝置가 別途로 되어 있는 경우(靜的熱分解法)에는 比較的 客觀性있는 實驗條件으로 分解를 시킬 수가 있으나 動的方法에 依하면 加熱方式, carrier gas의 流速등 裝置固有의 條件에 基因되는 要素로 말미암아 結果의 客觀性이 적어진다.
- iii) 赤外線分光分析法과 比較할 때에 未知物質의 推定에는 적합하지 못하다.
卽, 이미 여러 高分子의 크로마토그램을 가지고 있지 않으면 未知物質의 同定은 不可能하다.

다음 熱分解分析時의 條件을 들면 다음과 같다. 이

※ 慶熙大學校 工科大學 教授

條件들은 複雜한 熱分解反應을 될수록 客觀적인 實驗條件下에서 行하기 爲한 것이다.

- i) 試料에 對한 加熱溫度를 크게하여 순간적으로 所定溫度에서 熱分解게 한다.
- ii) 再現性을 爲하여 分解溫度는 항상 一定하게 한다
- iii) 分解溫度의 測定은 正確을 期한다.
- iv) 分解生成物의 熱源 또는 器壁에서의 表面反應이 일어나지 말아야 하며 生成物끼리의 二次反應도 일어나지 못하게 한다.
- v) 試料量은 적은 便이 좋다.
- vi) 分解殘渣가 分析系를 汚染하지 말것.
- vii) 操作이 간편하고 個人誤差가 없을것.

2. 고무工業에 對한 應用⁷⁾⁸⁾

熱分解技術에 依한 고무의 定性, 定量分析方法에 對하여 많은 研究發表가 있으며 最近에 이르러서는 熱分解方法의 改善으로 構造解析에 關한 研究도 進行되고 있다.

고무는 彈性體 그대로는 가스 크로마토그래피로 分析할 수가 없으나 適當한 方法으로 熱分解하면 그 分子의 構造의 特性에 따라 結合이 切斷되어 그 物質特有的 fragment 를 냄으로 이것을 一定分析條件下에서 가스 크로마토그래피에 걸면 物質特有的 크로마토그램을 얻을 수가 있는 各 peak 의 retention time (保持時間)으로 試料의 定性을 할 수가 있다.

特性 peak 로서 NR 는 isoprene 및 dipentene 을, SBR 은 butadiene, 4-vinylcyclohexene 및 styrene 등을 나타낸다.

前述한바와 같이 고무의 熱分解는 原料彈性體만의 定性, 定量뿐만 아니라 加黃고무의 可塑劑의 分析, 老防劑의 分析등도 定全한 段階는 아니지만 可能하게 되었다.

熱分析條件은 器機의 種類(主로 內部裝置)에 따라 약

간의 差異는 있으나 거의 一定하다.

現在 우리나라에서 가장 많이 導入되어 있는 器機는 美國의 Perkin-Elmer 社, 日本의 柳本 社 및 島津社의 여러型的 製品들이 있다.

熱分解方法에는 間接的(靜的) 方法과 直接的(動的) 方法이 있으나 近來에는 熱分解를 carrier gas 流路內에서 行하는 直接的方法을 많이 取하고 있으며 이 熱分解裝置를 本體와 함께 購入할 수가 있음으로 靜的(間接的)方法에 比하여 缺點도 있으나 便利한 點도 많다.

이제 고무加黃體의 熱分解分析條件의 一般的인 例를 들면 다음과 같다.

試料量 : 0.5~1g

分解溫度 : 550°~600°C

分解時間 : 1~3分

檢出器 : 水素炎이온化檢出器

carrier gas : H₂, N₂, He

carrier gas 流速 : 50~60ml/min.

column溫度 : 125°~150°C

column길이 : 1.5~3.0m

column充填劑 : silicon(10 wt. %)을 60~80mesh 의 celite 에 coating 시킨것을 內徑 5 mm의 stainless管에 充填시킨것(1例)

chart speed : 10mm/min

分析所要時間 : 10分~30分

이와같은 條件下에서의 分解生成物의 定性은 低沸點成分 peak 가 重疊되는 수가 많으며 또한 高沸點成分은 上記한 分析條件程度에서는 나타나지 않으므로 大體로 다음과 같은 크로마토그램을 보이며 各 peak 의 retention time 은 下記한 바와 같다.

Retention times(保持時間)

NR: $t_r=0.95$ min. PBR: $t_r=0.8$ min. SBR: $t_r=0.8$ min.

$=7.0$ min. $=2.7$ min. $=2.7$ min.

$=4.4$ min.

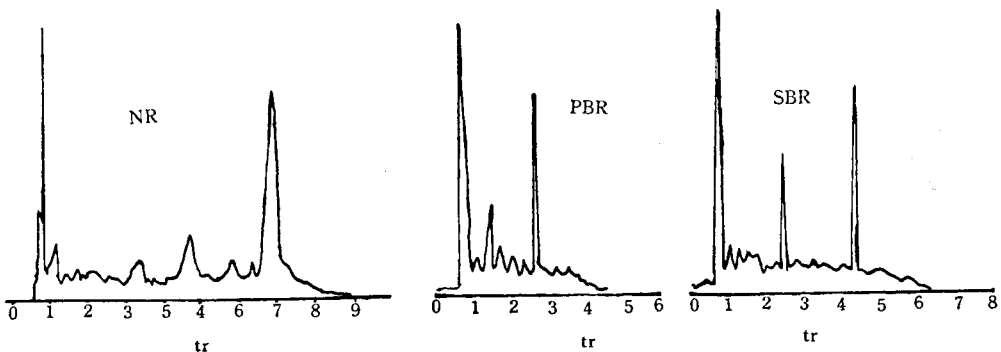


Fig. 1 Chromatograms of NR, PBR and SBR

고무加黃體의 識別을 爲한 目的 外에 配合劑의 影響, 未加黃體와 加黃體의 크로마토그램의 差異 또는 共重合體 및 三元重合體의 組成의 差等に 對하여 考察하여 보기로 한다.

加黃고무와 原料고무의 Chromatograms

i) 同一型

다음의 各 Chromatograms 에서 보는 바와 같이 前記한 바와 같은 分析條件下에서는 生成成分의 量의 差異는 있으나 成分의 種類는 거의 同一함을 알 수가 있다.

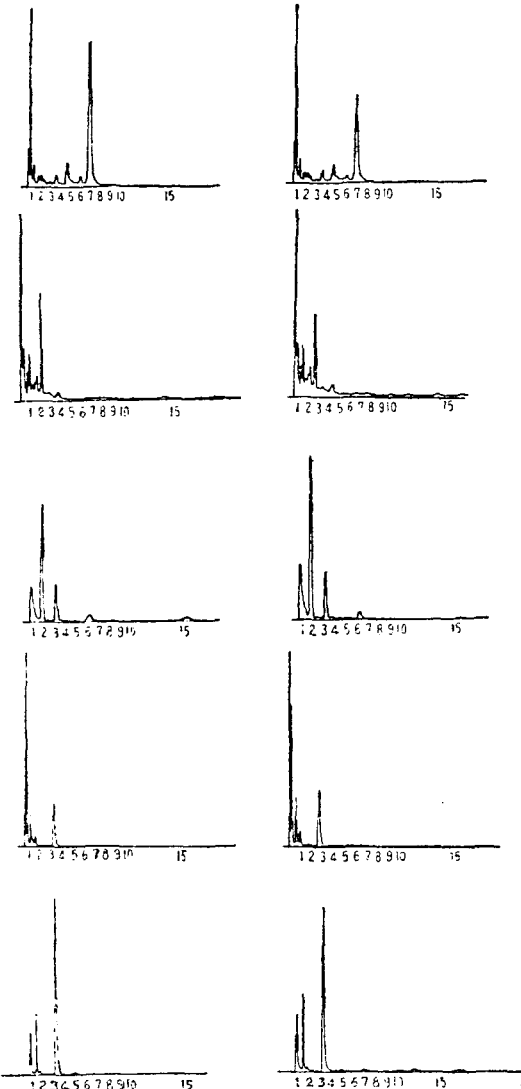


Fig. 2 Chromatograms of vulcanized rubber(right) and corresponding elastomers. (left)

ii) 變異型

Chloroprene rubber, NBR/PVC polyblend의 경우는 加黃體와 原料고무의 chromatogram 에 差가 생긴다

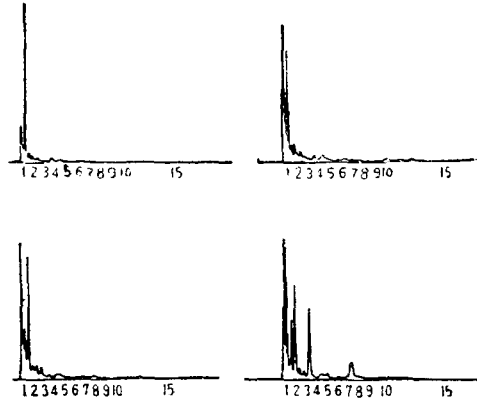


Fig. 3 Chromatograms of CR and NBR/PVC polyblend (differences between vulcanized and unvulcanized)

Fig. 3에서 보는 바와 같이 CR 加黃體는 $t_r=1.15$ 의 成分量이 많이 減少되어 있다.

또한 NBR/PVC polyblend 에 있어서도 큰 差異를 볼 수가 있으며 이들은 加黃에 依하여 PVC의 構造가 變化를 일으키는데 基因하는 것과 可塑劑인 DOP·EGA의 分解生成物에 緣由한다고 한다.

이와같이 加黃에 依하여도 彈性體의 變化는 없으므로 配合藥品의 影響은 識別이 可能하게 되는 셈이 된다.

iii) 共重合體 및 三元重合體의 組成

다음의 그림은 SBR, NBR 및 EPDM의 chromatogram로서 monomer의 組成이 各各 다른 두가지의 試料에 對하여 檢對한 것이다.

SBR의 경우에 있어서 styrene의 特性 peak는 $t_r=4.4$ min.의 styrene monomer이며 butadiene은 이의 分解生成物인 4-vinylcyclohexene($t_r=2.7$)이므로 이들의 peak를 比較하면 그 組成을 알 수가 있는데 實驗結果 peak의 높이와 monomer含有量의 比가 相關關係에 있다는 것을 알게된 때문이다.

NBR의 경우에 있어서는 acrylonitrile의 成分 peak의 높이와 butadiene의 特性成分 peak의 높이와의 比와 NBR中 acrylonitrile의 含有量(%)이 直線의인 關係에 있기 때문에 그 組成은 쉽게 알 수가 있게 된다.

EPDM의 경우에는 제 3成分인 termonomer의 종류가 다른 몇가지의 彈性體가 있으며 이 termonomer의 特性 peak에 依하여 組成을 알 수가 있다. 그림(Fig. 4)에서 Royalene 301 및 305는 제 3成分이 dicyclopentadiene이며 $t_r=1.1$ 에서 diene成分이 많은 쪽이 #305로 나타나고 있다.

配合劑의 影響을 받아 고무彈性體의 熱分解生成物

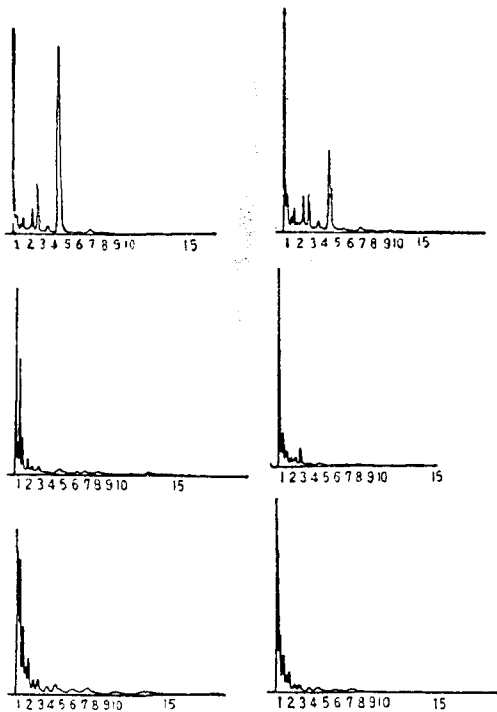


Fig. 4 Chromatograms of copolymers and terpolymers (differences between monomer compositions)

peak 가 달라지는 傾向 또는 配合劑 自體의 peak 가 나타나는 수가 있다.

Chloroprene rubber (CR)의 경우를 考察하면 加黃에 의하여 고무質의 分解生成物에 變化가 認定되었다. 그 要因을 調査하기 爲하여 polymer type, 加黃度, 加黃系, 老化防止劑等에 對하여 檢討한 結果 다음과 같은 事實을 알게 되었다.

即 ㄱ. 特性 peak 에 큰 影響을 주는 因子는 加黃系이다.

ㄴ. 그 外의 要因들, 彈性體의 종류, 加黃度, 老防劑, 軟化劑, 無機充填劑는 特性 peak 의 變化에 影響을 주지 못하였다.

可塑劑의 分析에 있어서 그의 定性, 定量은 一般의 化學分析方法으로는 困難하며 特히 여러 種類가 混合되어 있는 경우는 보다 더 어렵다. 개스크로에 의한 最近의 技術로는 高沸點의 可塑劑의 分析을 손쉽게 할 수가 있다.

Cook 등⁹⁾은 保持相으로 silicone grease 를 使用하여 235°C 에서 DBP, DBzP 등을 分離하고 있다.

또한 acetone, ligroin 등의 용제로 抽出한 試料를 Chromosorb W 를 擔體로 하여 210°C 에서 4°C/min의 昇溫 Gas Chromatography 로 分析하여 많은 可塑劑를 檢

출하게 分離하였다.¹⁰⁾ 그의 크로마토그램을 보면 다음과 같다.

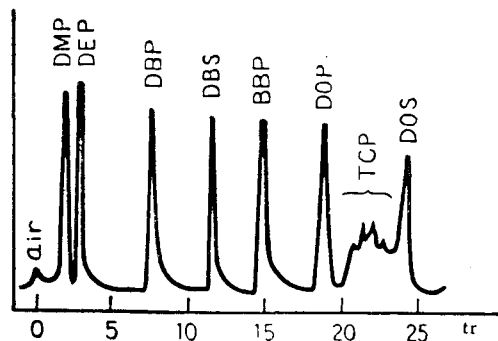


Fig. 5 Chromatograms of plasticizers

老化防止劑의 分析도 可能하다. Gas Chromatography 에 의한 最近의 分析結果를 보면¹¹⁾ 300°C 前後에서 定溫 및 昇溫 gas chro 에 의하여 混合아민老防劑의 分離 및 定量을 行하였다. 다음 그림이 이의 chromatogram 이다.

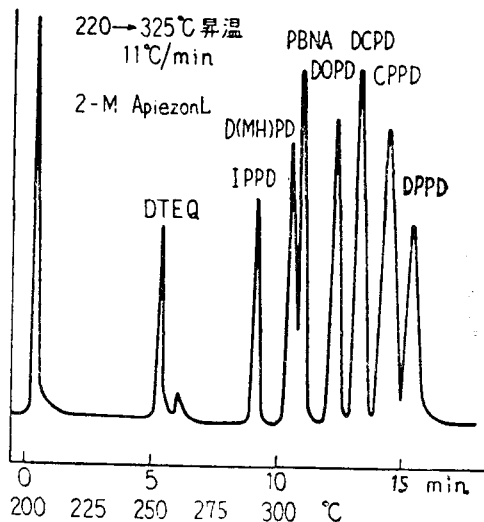


Fig. 6 Chromatogram of mixed amine antioxidants

3. 結 言

以上 記述한 바와 같이 Gas Chromatography 를 使用하여 고무(加黃體, 未加黃體 또는 配合劑)의 分析을 할 수가 있게 되었다. 다시 말하면 고무의 識別, 共重合體의 組成檢討, 可塑劑, 老防劑의 檢出등이 可能하다.

文 獻

- 1) Shibasaki, Y. and Kambe, H., *Chem. High*

Polymers(Japan), 21, 71(1964)
 2) Shibasaki, Y., *Chem. High Polymers(Japan)*, 21, 125(1964)
 3) Bombaugh, K. J., Cook, C. B. and Clapitt, B. H. *Analyt. Chem.*, 35, 1834(1963)
 4) Groten, B., *Analyt. Chem.*, 36, 1206(1964)
 5) Voigt, J., *Kunststoffe*, 54, 2(1964)

6) 實驗化學講座(日本化學會編) 續 9, 501頁
 7) 並木幸彦等, 日本 고무協會誌, 42, 856(1969)
 8) 高野良孝等, 日本 고무協會誌, 44, 53(1971)
 9) Cook, C. D., *Anal. Chem.*, 34, 1177(1962)
 10) Esposito G. G., *Anal. Chem.*, 35, 1439(1963)
 11) Wise R. W., *Rubber Chem. & Technol.*, 35, 684(1962)

<Topics>

Marathon 社가 새로히 發表한 isoprene 合成法

美國에서의 isoprene 生産量이 1973年 에는 現在의 102,000吨/年에서 257,000吨/年으로 增加할 것으로 豫測하고 있다. Marathon Oil 社의 W. Mckinnoll 에 依하던 isoprene 의 化學的인 研究가 完了되었을 뿐이고 會社로서는 다음 段階를 講究中이라고 한다. 그러나 同社에서 發表한 意圖나 今後의 動向이 注目되고 있다.

Marathon 社의 合成法은 1962年에 發表되었던 Institute Francais du p tre (IFD)의 方法을 發展시킨 것이다. IFD 法은 第1 段階에서 isobutylene 의 2分子의 formaldehyde 를 縮合시켜서 dimethyl dioxane 을 만들고, 第2 段階에서 이를 流動床에 通過시켜 熱分解하고 isoprene, 물, formaldehyde 를 얻는 方法이다. 이때 兩段階 모두 副産物로서 polyol 을 생성하는 欠點이 있으며 經濟的으로 나쁜 影響을 준다.

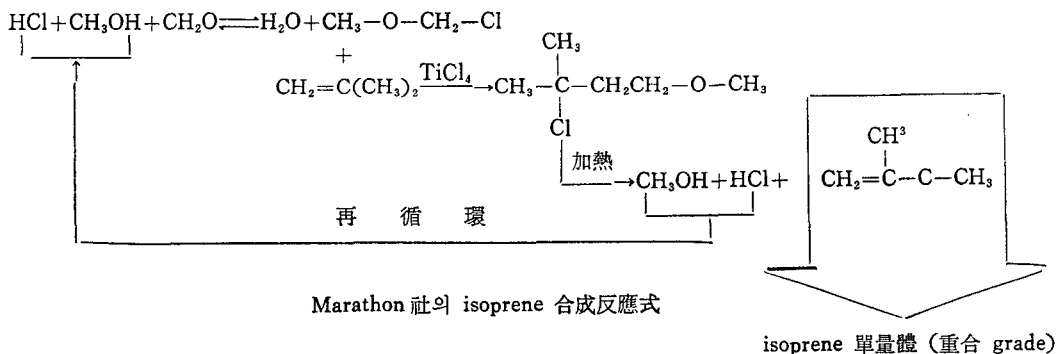
Marathon 社는 IFP 法의 改良, 특히 副産物의 生成 防止에 重點을 두고 研究하였으며 그 反應式은 다음과

같다.

IFP 法과 다른點은 縮合段階에서 TiCl₄ 를 觸媒로서 應用하는 點이다. 또 熱分解時의 有機溶劑로서 N-methyl-2-2-pyrrolidone 및 再使用 可能한 中間物을 90% 로, 最終的으로는 isoprene 의 收率을 80%로 올릴 수 있게 되었다. 熱分解時의 固體觸媒로서 分子진동 特히 Linde SK-400 을 應用해서 isoprene 收率 85%를 얻었다.

Isoprene 의 合成法 中에서도 Goodyear 社의 propylene 을 出發物質로 하는 方法, Italy 의 Societa Nazionale Metandotti 社의 acetylene 과 acetone 으로 製造하는 方法이 有力한 競爭對象이지만 Marathon 社는 工程의 簡便으로 보아 이 方法이 우수하다는 것에 큰 自信을 가지고 있다.

(日本 고무協會誌, 3, 1971)



Marathon 社의 isoprene 合成反應式

isoprene 單量體 (重合 grade)