

¹³C-NMR에 의한 充塡系 加黃고무의 分析*

D. D. Werstler**

李 光 宰 譯

1. 序 言

充塡系 加黃고무의 分析方法은 여러 가지 있으나 未知物質의 分析이라는 觀點에서는 現在 充分하다고는 볼 수 없다. Elastomer 合成의 進展으로 最近 polymer는 構造上으로 많은 變化를 가져오게 되어 그것이 compound의 分析에서 問題點으로 되고 있다. 그러므로 分析技術者들이 독특하고 또한 標準的인 아닌 polymer를 判別하여 正確한 定量的인 데이터를 提出한다는 것은 앞으로 계속 나오는 各種 elastomer 類에 대해서는 매우 어려운 問題라 하지 않을 수 없다. 그리고 이것은 一般的인 各種 分析方法을 토대로 한 現在の 일상적인 研究課題로는 不可能한 것이다.

現在 가장 널리 使用되고 있는 分析方法은 o-dichlorobenzene(ODCB) 溶液法¹⁾ 또는 加水分解法²⁾에 의한 赤外 spectroscopy(IR)이다. 이 赤外分析에 대한 問題點은 IR의 데이터를 구할 때 裝置의 補正에 쓰이는 1次標準物質이다. 즉 分析되는 모든 샘플이 1次標準物質과 똑같은 類型的 成分을 갖고 있다는 假定이 成立되지 않으면 안되기 때문이다. 예컨대, 모든 BR 또는 SBR을 代表할 수 있는 1次標準物質이란 存在하지 않는다. 따라서 단일 未知의 고무 compound가 1次標準物質과 다른 類型的 成分을 갖고 있다면 이런 類型的 物質은 옳게 檢出되지 않으며 成分의

비가 잘못 나오게 된다.

ODCB 溶解法의 또 하나의 誤差는 分析하기 전에 샘플에서 充塡劑를 除去하지 않으면 안되기 때문이다. polymer는 充塡劑의 表面에 選擇적으로 吸着되어 있을지도 모르며, 殘餘 polymer가 全 샘플을 代表한다고는 할 수 없을 가능성도 있다. 加水分解 IR法의 再現性도 또한 그 分析方法 自體에서 오는 本質적인 것으로서 어느 정도 容認되지 않으면 안되는 面도 있다.

¹³C-NMR法은 이러한 現狀의 解析方法의 缺點을 補完하기 위하여 開發된 것이다. ¹³C法의 첫째 利點은 elastomer compound 中에 存在하는 標準的이라고는 할 수 없으나 實驗室의 으로 만들어진 것 같은 유니크한 polymer를 識別할 수 있는 점이다. 그 결과 elastomer compound의 定量分析의 精度와 信賴度가 대폭 增加되어 compound 技術者나 研究者는 elastomer 配合에 관한 最新情報를 얻게 되었다.

¹³C法의 또 다른 利點을 들어보면 다음과 같다.

- ① 데이터가 直接情報이다. 즉 炭素의 共鳴吸收의 assignment가 polymer의 ¹³C 스펙트럼으로 가능하므로 補正하기 위한 標準物質이 必要하지 않다.
- ② 데이터의 再現性이 좋고 精密度가 높다.
- ③ Compound에서 充塡劑(카본블랙, TiO₂, 유리纖維 등)를 미리 除去할 必要가 없다.
- ④ Polymer의 濃度가 상당히 낮은 경우에도

* 原題名 : Analysis of cured, filled elastomeric compounds by ¹³C-NMR

** The General Tire & Rubber Company

資料 : Rubber Chem. Technol., 53, 1191(1981)

檢出可能하다. 즉 일반적인 경우, 約 1%까지 分析可能하다.

本 論文의 目的은 充塡劑가 包含된 加黃 elastomer의 分析方法으로, ¹³C 法에 대해서 論하고 또 定量分析法으로서 IR 法보다도 우수하다는 것과 一般의 elastomer compound의 分析法으로서 ¹³C 法을 들어 그 特徵을 論하고자 하는 것이다.

2. 實 驗

Elastomer compound의 小片을 3383-L10 Wiley mill로 粉末化한다. 아세톤 抽出(60°C로 最低 6時間)으로써 compound 中の 비누, 오일, 老化防止劑 등을 除去한다.

다음에 샘플을 o-dichlorobenzene(試料 1g 當 20 cm³의 溶媒)에 넣어 170°C에서 2~3時間 溶解시킨다. 모든 샘플은 完全히 溶解되므로 濾過시킬 필요는 없다. 다음에 老化防止劑 Irganox 565 (0.05g/20cm³ sample)를 加한 다음 페트리 접시로 옮겨 70°C의 眞空 오븐에 넣는다. 이 溫度를 넘으면 elastomer가 不溶化되므로 注意하여야 한다. 이렇게 하여 45~60分間에 ODCB를 完全히 蒸發除去한다. 샘플을 오븐에서 꺼내어 ¹³C-NMR 分析을 하기 위해 適當한 溶媒에 재차 溶解한다. 溶媒로는 보통 重 Chloroform (Merk Silanor*-C) 約 5% w/v를 사용한다.

未加黃 샘플을 아세톤 抽出하여 비누, 오일, 老化防止劑 등을 除去한 후 重 Chloroform (CDCl₃)에 溶解한다.

¹³C 스펙트럼은 Varian FT-80 NMR Spectrometer로 10mm dual frequency로 測定하였다. 重要한 測定條件은 sweep 幅 4000Hz, acquisition time 2.046sec, pulse 幅 12μsec(約 60°의 flip 角에 대한), 遲延 pulse 2 sec, 레이더點 16384이다.

各 polymer의 核오버하우서效果(NOE)에 의한 強度增加比率는 NOE의 附加條件과 抑制條件下에서 스펙트럼과 그 積分強度로 求한다. NOE의 附加條件에서의 레이더는 디커플러를 連續적으로 作用시켜 求하며, 그에 따른 時間은 作用시키지 않고 測定하였다. Pulse의 時間間隔은 各 polymer의 炭素가 갖는 自 spin-格子 緩和時間

(Ti)의 約 10倍로 하였다. NOE는 ¹H-¹³C間을 디커플 함으로써 各炭素의 共鳴機會를 增加시키는 同時에 스펙트럼의 單純化가 일어나는 現象이다. NOE에 의한 強度增加는 한 polymer에서 보면 어느 炭素에서도 크게 變하지 않으나, 類型이 다른 polymer에서는 항상 다르다. 精確한 定量分析을 하는 경우는 이 強度增加率을 求해놓지 않으면 안된다. 또 그 밖의 NOE 値는 溶媒 또는 濃度依存性을 考慮할 必要가 있다. 이 實驗에서 求한 增加率은 모두 CDCl₃ 5% 溶液에서 구한 것이다. 그 値는 다음과 같다(특별한 경우 외에는 各 polymer의 炭素는 같은 値를 나타내고 있다).

Polybutadiene	2.6
Styrene 環炭素	2.7
Styrene 鎖炭素	2.6
Butyl 고무中の 4級 및 Methyl 炭素	2.8
Butyl 고무中の Methylene 炭素	2.9
Polychloroprene 中の 4級 炭素	2.6
Polychloroprene 中の 上記以外の 炭素	2.7
EPDM 中の ethylene	2.7
EPDM 中の propylene	2.4
Polyisoprene 中の 飽和炭素	2.9
Polyisoprene 中の 不飽和 Methylene 炭素	2.6
Polyisoprene 中の 4級 炭素	2.3

3. 結果 및 考察

(1) 背 景

¹³C-NMR 法은 지금까지 NR, IR, IIR, CR, EPDM, Polypropylene, BR, SBR 등이 包含된 elastomer compound의 研究에 應用되어 왔다. ¹³C-NMR은 polymer에 包含된 여러 가지 類型의 炭素에 대한 研究, polymer 鎖에 따른 이들 炭素의 配列組合 등에 대한 情報를 주고 있다. 이것은 ¹³C가 環境이 微妙하게 다른 炭素에 대해서 銳敏한 感度로 反應하기 때문이다. 예컨대 NR 中の cis-isoprene 單位의 各 炭素는 조금씩 磁氣 環境이 다르다. 그러므로 各 炭素는 ¹³C-NMR의 周波數 스펙트럼에 대해서 固有한 位置에 共鳴이 나타나게 된다.

上記 各種 polymer는 ¹³C 周波數 스펙트럼에 나타나는 피크(peak)가 각각 다르며, 炭素의 類

型 및 配列이 다른 점에 대해서 研究되어 왔다. 表 1 은 이들 assignment 중에서 중요한 것만을 택하여 정리한 것이다. 多少 복잡한 것 같이 생

각될지 모르나 각 polymer는 적어도 한 개의 피크를 가지며, 大部分의 경우는 여러개의 피크를 나타낸다. 즉 다른 피크群에서 分離된 이 피크

表 1. 各種 polymer 의 ¹³C-NMR assignment

Peak chemical shift ^a	Polymer ^b	Carbon type ^c	Sequence ^d	Peak chemical shift ^a	Polymer ^b	Carbon type ^c	Sequence ^d
Saturated carbon region				39.0	BD	V _{CH}	VVV
16.0	NR(IR)	T _{CH₃}	All	40.0	NR(IR)	T _{CH₂}	TC
18.7	NR(IR)	3, 4C _{H₃}	All	40.1	BD	T _{CH₂}	TS _{CH}
19.8	EPDM	P _{CH₃}	EPE	40.5~40.7	S	S _{CH}	SSS
23.4	NR(IR)	C _{CH₃}	All	41.0~43.4	S	S _{CH₂}	SSS
24.5	EPDM	CH ₂	ββ	41.5	BD	V _{CH₂}	VVV
25.0	BD	C _{CH₂}	CV _{CH₂}	43.5	BD	V _{CH}	V(TorC)
25.4	BD	C _{CH₂}	CS _{CH₂}	45.7	S	S _{CH}	SBD _{1,4}
26.4	NR(IR)	C _{CH₂}	CC	59.5	IIR	C	All
26.8	CR	CH ₂	— ^e	Unsaturated carbon region			
27.1	EPDM	CH ₂	βδ ⁺	114.2	BD	V _{CH₂}	All
27.4	BD	C _{CH₂}	CC, CT	124.0	NR(IR)	T _{CH}	TC
27.7	CR	CH ₂	— ^e	124.1	CR	=CH ₂	— ^e
29.7	EPDM	CH ₂	δ ⁺ δ ⁺	124.9			
29.9	EPDM	CH ₂	γδ ⁺	125.1	NR(IR)	C _{CH}	CC
30.1	BD	T _{CH₂}	TV _{CH₂}	125.9	S	C ₁	All
30.4	BD	T _{CH₂}	TS _{CH₂}	127.7~127.9	BD ₂	T _{CH} , C _{CH}	TS _{CH₂} CS _{CH₂}
31.3	IIR	CH ₃	All	127.8	S	C ₃ , C ₆	All
32.2	NR(IR)	C _{CH₂}	CC	128.1	S	C ₂ , C ₆	All
32.3	BD	C _{CH₂}	CS _{CH}	128.1~128.5	BD	T _{CH} , C _{CH}	TV _{CH₂} , CV _{CH₂}
32.7	BD	T _{CH₂}	TT, TC	129.4	BD	C	CCT, TCT ^f
32.8	EPDM	CH	EPE	129.6	BD	C	C ₂ C ₂ , C ₂ T
33.2	BD	C _{CH₂}	CV _{CH}	130.0	BD	T	T ₂ T ₂ , T ₂ T ₂
34.1	BD	V _{CH₂}	V(TorC)	130.1	BD	T	TTC, CTC
35.7	S	S _{CH₂}	SBD _{1,4}	131.1~131.5	BD	C, T	CV _{CH} , TV _{CH}
37.2	EPDM	CH ₂	αδ	131.3~131.5	BD	C, T	CS _{CH} , TS _{CH}
37.6	CR	—C—	— ^e	133.5~134.9	CR	=CH	— ^e
38.1	BD	T _{CH₂}	TV _{CH}	135.2	NR(IR)	C-C=	All
38.2	IIR	CH ₂	All	142.7	BD	V _{CH}	All
38.3	CR	—C—	— ^e	145.4	S	C ₁	All

a. tetramethylsilane(MTS) 對比 shift 量(ppm).

b. NR(IR)=天然고무 또는 high-cis polyisoprene, BD=poly butadiene, CR=polychloroprene, IIR=Butyl 고무, S=styrene, PP=polypropylene,

c. T=trans, C=cis, V=vinyl, P=propylene, S=styrene, C₁=styrene 環上的 炭素 1.

d. E=ethylene, P=propylene, C=cis, T=trans, V=vinyl, S=styrene, BD=butadiene, 그리스 文字는 鎖에 따른 bond 數.

e. 아직 assign 되지 않은 것을 表示함.

f. → 또는 ←는 assignment에 包含되는 triad의 中央單位중의 炭素를 表示함. 예컨대, CCT는 129.5 ppm에 共鳴하는 trans 單位에 隣接하는 不飽和 cis 炭素를 表示함.

를 分析함으로써 그 含量을 定量的으로 알 수 있는 것이다.

(2) SBR-BR 블렌드系에서의 ¹³C-NMR

¹³C 法의 특징은 類型이 다른 BR와 SBR을 識別할 수 있는데 있다. 이것은 ¹³C가 cis(C), trans (T), vinyl(V)의 butadiene unit 및 styrene unit에 극히 敏感하기 때문에 可能하다.

이들 unit는 polymer의 合成條件에 의해 長鎖中에 여러 가지 形의 sequence로 配列되어 있다. 예컨대, trans-vinyl-trans(T-V-T)라고 하는 sequence(그림 1)가 polymer 中에 存在한다고 假定한다. vinyl의 methyl 炭素에 隣接한 trans-methylene 炭素는 vinylmethylene 炭素에 隣接하는 transmethylene 炭素와는 環境條件이 다르다. 그러므로 각각의 炭素는 ¹³C 스펙트럼에 固有한 피크를 나타내게 된다. 예컨대, 중간 정도의 cis 含量을 가진 溶液重合 BR(Diene NF-55)의 스펙트럼(그림 2)은 trans 54%, cis 38%, vinyl 80%를 나타내고 있다. 또 비닐 메틴과 비닐 메틸렌의 炭素도 다르며, 이들도 ¹³C 스펙트럼에서는 固有한 피크를 나타낸다. 其他의 피크는 다른 類型의 異性體 unit의 sequence, 즉 TT나 TC를 表示한다(下線部分은 ¹³C 스펙트럼에 固有한 피크를 表示하는 특별한 sequence 炭素를 表示한 것이다). 이들 피크의 分布와 強度는 polybutadiene에 특별히 利用된다.

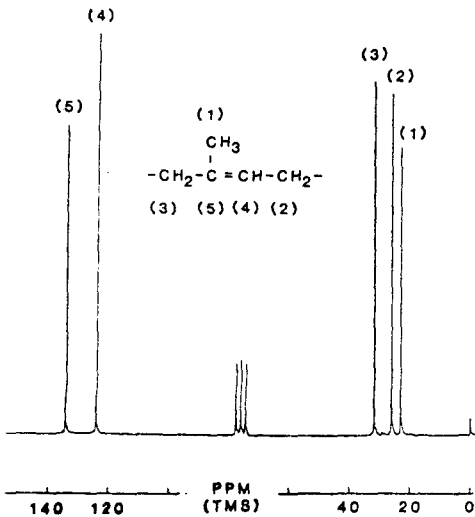


그림 1. 天然 고무의 ¹³C 스펙트럼

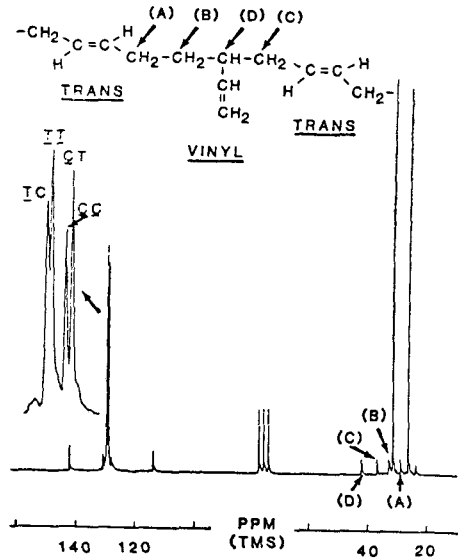


그림 2. Diene NF-55의 ¹³C 스펙트럼

그림 3은 SBR 1714의 스펙트럼이다. 黑色으로 나타낸 共鳴部分은 샘플중의 styrene 存在, 즉 S_{CH2}BD_{1,4}, S_{CH}BD_{1,4}, BD_T, S_{CH}에 起因된 것이다. 各種 phenyl carbon은 C₁, C₄, C_{3,5}, C_{2,6}으로 識別된다. 全體로서의 styrene 레벨은 C₁과 C₄의 共鳴吸收가 分離되므로 어떤 複雜한 blend系에 대해서도 간단히 決定될 수 있다.

블록型 SBR 스펙트럼에서는 鎖狀 S-S 結合에 대한 共鳴이 存在한다. 이 共鳴은 單獨의 styrene 共鳴吸收와는 分明히 다르다. 이러한 BR 및 SBR의 polymer sequence의 識別能力은 구조가 다른

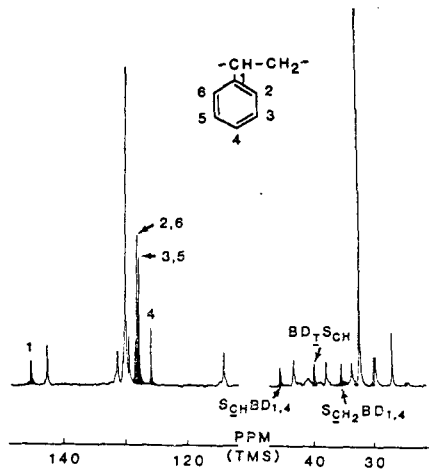


그림 3. SBR 1714의 ¹³C 스펙트럼

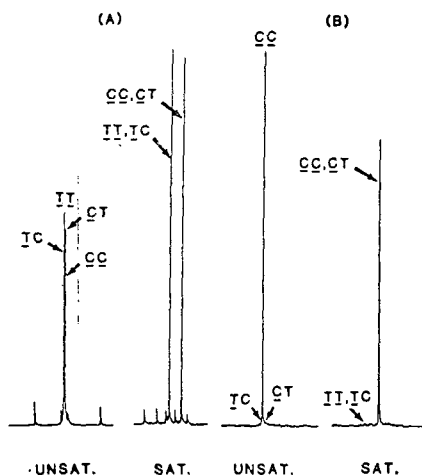


그림 4. (A) Diene NF-55와 (B) Ameripol CB 221의 ^{13}C 스펙트럼

variation의 識別을 가능하게 한다. 그림 4에는 中 *cis* BR(Diene NF-55)와 高 *cis* BR(Ameripol CB221)의 比較를 例示한 것이다. 이 두 polymer 間에서는 全體의 micro 構造가 매우 다르다. 각 polymer는 分布狀態가 고르지 않은 異性體 unit 를 包含하고 있으므로 각 polymer의 sequence unit의 強度는 明白히 다르다. 中 *cis* BR에서는 1,4-1,4 unit의 分布는 $TT > CT$ 또는 $TC > CC$ 로 되어 있다. 한편 高 *cis* BR에서는 *cis-cis* 結合이 압도적으로 많고, $CC > CT$ 또는 $TC > TT$ 로 된다.

그림 5, 6은 이 比較를 blend로 擴張한 것이다. 比較對象은 카본블랙을 充塡하여 加黃한 ① 中 *cis* 溶液重合 SBR(Stereon 750), ② SBR 1714 와 Duragen 1203의 75/25 blend, ③ SBR 1714 와 Diene NF-55의 75/25 blend이다. 全體 styrene 레벨은 17.5~19.0 wt%로 거의 同一하다. 이 elastomer를 다음과 같은 方法으로 分析하였다.

Emulsion 重合 SBR의 vinyl 피크(V)는 中 *cis* 溶液重合 SBR의 것보다 TT , TC 피크에 특히 敏感하게 反應한다. 그 差異는 피크 T에 대한 TV_{CH} 와 TV_{CH_2} 에서 잘 알 수 있으며, 또 SBR/BR blend에서도 알 수 있다. 여기서는 elastomer (2)와 (3)의 vinyl 피크 群의 相對強度가 emulsion 重合 SBR成分의 存在를 示唆하고 있다. 또 이들이 emulsion 重合 SBR에만 달렸다고 하기에는 각 polymer의 *cis*含量이 너무 많

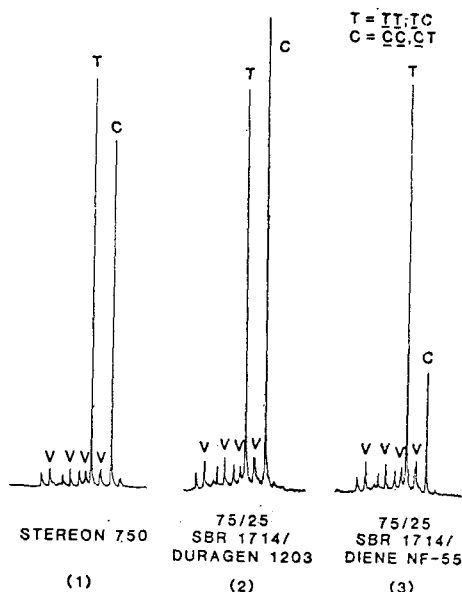


그림 5. SBR와 SBR/BR blend 物의 飽和炭素 領域의 ^{13}C 스펙트럼

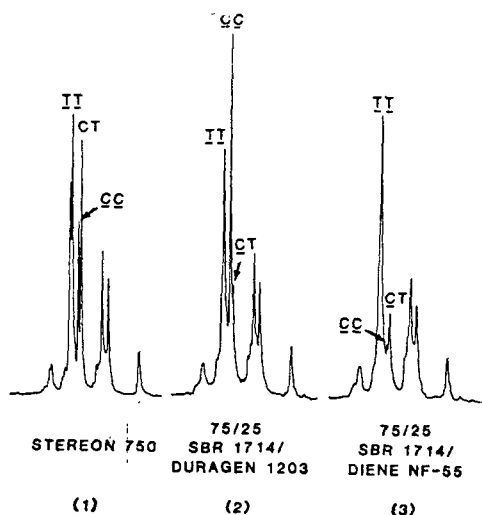


그림 6. SBR와 SBR/BR blend 物의 不飽和炭素 領域의 ^{13}C 스펙트럼

다. 不飽和領域(그림 6)에서 高 *cis* BR成分은 (2)에 存在하고 $CC > CT$ 임을 알 수 있다(CC는 高 *cis* BR成分이 3% 이상 存在하면 CT보다 크게 된다). 또 中 *cis* BR成分이 (3)에 存在하고 $CT > CC$ 인 것도 알 수 있다. 全體의 分布狀態나 각 스펙트럼에 나타나는 피크 強度도 이들의 分析結果와 적합하다. 즉, (2)는 emulsion 重合 SBR와 高 *cis* BR의 blend物, (3)은 emulsion 重合 SBR와

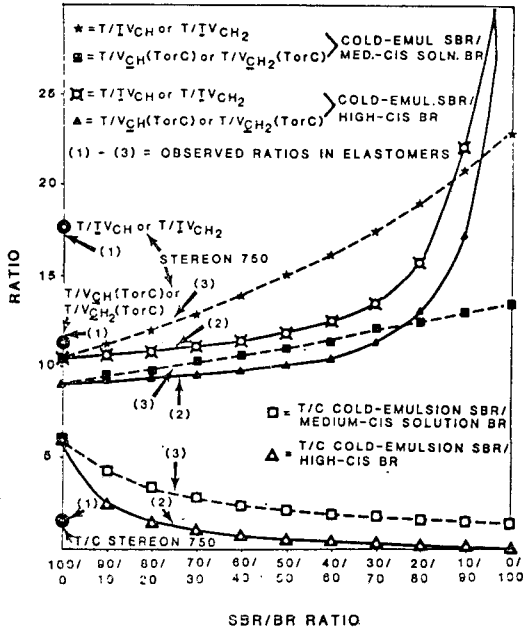


그림 7. 典型的인 SBR/BR blend物의 피크比

中 cis BR의 blend物이다(그림 7). 觀測된 T/C와 T/V의 比를 그림 7에 나타내어 典型的인 SBR/BR blend에 대한 期待値와 比較하고 있다.

各 샘플의 SBR와 BR의 blend比는 約 75/25로서 實驗値와 期待値와는 잘 一致되고 있다. 觀測된 資料에 依해 SBR/BR의 比를 正確히 구하는 計算方法은 (5)에서 알 수 있다.

샘플 (1) 中의 vinyl關聯 피크(V)는 低溫 emulsion 重合 SBR에 比해 피크 T 및 styrene 피크 만큼의 充分한 強度는 아니다(그림 5). 또 그림 6에서 CT)CC로 되어 高 cis BR成分은 存在하지 않음을 알 수 있다. 그리고 또 全體의 trans, cis, vinyl content 및 異性體 unit의 分布로써 中 cis 溶液重合 BR의 典型임을 알 수 있다(그림 7).

가령 어떤 특수한 polymer(大部分 實驗室的으로 만들어진 것)가 샘플로 供試되었을 경우는 위의 한 가지 또는 그 이상의 成分比 및 全體의 異性體 sequence 分布가 分析結果와 맞지는 않을 것이다. 그래서 分析者는 觀測値에 맞도록 그 특수한 polymer의 構成比를 計算하지 않으면 안된다. 그러므로 한 elastomer에 存在할지도 모르는 많은 여러 가지 종류의 polymer를 기본으로

個別分析을 하지 않으면 안된다(그 예는 (6), (7)에서 볼 수 있다).

(3) 多成分系 elastomer의 ¹³C-NMR

SBR, BR成分을 가진 多成分系 blend에까지 分析方法을 擴張하는 것을 SBR, BR의 要點이 되는 몇 가지의 共鳴이 다른 共鳴과 獨立의으로 存在하고 있으므로 전혀 問題는 없다. 예컨대, 그림 8은 高 cis-polyisoprene, butyl 고무, 低溫 emulsion 重合 SBR, 高 cis BR blend物의 ¹³C 스펙트럼이다. Emulsion 重合 SBR는 BD_{TT}, T_C 피크에 대한 vinyl에 의한 피크(V)의 強度로 알 수 있으며, 高 cis BR는 BD/_{CT} 피크에 대한 BD_{CC}의 強度로 알 수 있다. 高 cis polyisoprene은 특징 있는 5개의 炭素共鳴으로 識別될 수 있고 butyl 고무의 반복되는 單位는 3가지의 다른 炭素種類(methyl 炭素는 等價)로 構成되어 있다. 이들 炭素의 共鳴은 모두 明確히 分離된 것이며, 특히 4級炭素의 共鳴이 그러하다. SBR와 BR의 構成成分 分析은 마치 다른 構成成分은 存在하지 않는 것과 같이 하여 分析하면 된다.

多成分系 blend 中의 各成分의 量을 計算하는 式은 다음 (5)에 例示한다.

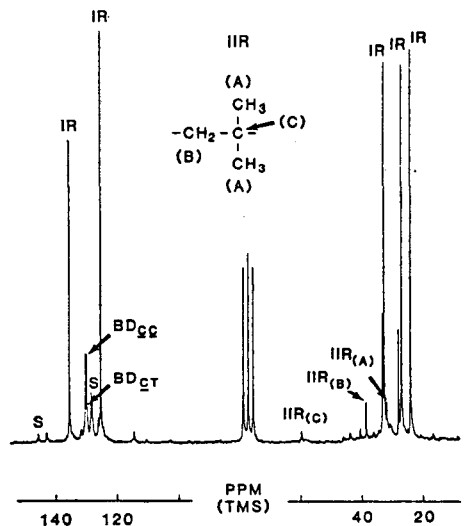


그림 8. 充塡系 加黃 elastomer(高 cis-polyisoprene, 低溫 emulsion 重合 SBR, 高 cis-BR, butyl 고무)의 ¹³C 스펙트럼.

(4) 限 界

일반적으로 ^{13}C 法으로는 高 *cis* IR(合成天然고무)와 NR을 判別할 수는 없다. 18.7 ppm에 나타나는 3,4-Isoprene의 methyl 共鳴은 다른 共鳴과 明確히 區別할 수 있다. 그러나 最近의 高 *cis* IR의 大部分은 3,4-成分은 극히 적으며 보통 0.3~0.5%에 不週하다. 3~4時間의 acquisition time으로는 絶對的으로 正確한 3,4-成分의 content를 識別하기가 곤란하다. 아마 24時間以上 要하게 될 것이다.

*trans*의 methyl 炭素(16.0 ppm)와 methylene 炭素(124.0 ppm)도 잘 分離되어 檢出이 容易하다. 그러나 NR 加黃物(純고무)의 研究結果에 의하면 NR의 *cis-trans* 異性化가 硫黃加黃, 促進加黃의 結果로 생긴다는 것을 알 수 있다. 그러므로 polyisoprene의 ^{13}C 스펙트럼에서 少量(5% 以下)의 *trans* IR 피크를 觀察했다 하더라도 그것이 처음부터 polymer 중에 存在했던 것인지, 아니면 加黃過程에서 생긴 것인지, 또는 이 두 가지의 影響으로 나타난 것인지 識別할 수 없다.

(5) ^{13}C -NMR 데이터의 計算

① SBR/BR의 構成比: 그림 7에 表示된 典型的인 SBR/BR blend物에 대해서 期待되는 構成比는 다음의 構成成分을 基반으로 計算되었다. 低溫 emulsion 重合 SBR, 高 *cis* BR, 中 *cis* BR의 *trans*:*cis*:vinyl:styrene 單位の mole比는 62.1:10.3:13.8:13.8과 5.0:94.0:1.0:0과 54.0:38.0:8.0:0이었다.

低溫 emulsion 重合 SBR의 micro 構造値는 全體의 polymer에 關聯된다. 이 SBR의 BD部分의 micro 構造는 *trans* 72.0%, *cis* 12.0%, vinyl 16.0%이다. 高 *cis* BR의 値는 加黃에 의한 *cis-trans* 異性化를 받은 후의 典型的인 값이다. 表 1에 주어진 assignment에 따라 各 피크의 強度는 다음과 같이 計算된다.

$$T_{SBR}(32.7\text{ppm}) = [(T-T)_{SBR} + (T-C)_{SBR}] \times 100 \quad (2)^*$$

$$T_{BR}(32.7\text{ppm}) = [(T-T)_{BR} + (T-C)_{BR}] \times 100 \quad (3)$$

$$C_{SBR}(27.4\text{ppm}) = [(C-C)_{SBR} + (C-T)_{SBR}] \times 100 \quad (4)$$

$$C_{BR}(27.4\text{ppm}) = [(C-C)_{BR} + (C-T)_{BR}] \times 100 \quad (5)$$

$$V_{SBR}(34.1 \text{ or } 43.5\text{ppm}) = [(T-V)_{SBR} + (C-V)_{SBR}] \times 100 \quad (6)$$

$$V_{BR}(34.1 \text{ or } 43.5\text{ppm}) = [(T-V)_{BR} + (C-V)_{BR}] \times 100 \quad (7)$$

$$TV_{SBR}(30.1 \text{ or } 38.1\text{ppm}) = (T-V)_{SBR} \times 100 \quad (8)$$

$$TV_{BR}(30.1 \text{ or } 38.1\text{ppm}) = (T-V)_{BR} \times 100 \quad (9)$$

여기서 T_{SBR} 는 SBR의 *trans* % (\underline{TT} , \underline{TC} 의 피크面積), T_{BR} 는 BR의 *trans* % (\underline{TT} , \underline{TC} 의 피크面積), C_{SBR} 는 SBR의 *cis* % (\underline{CC} , \underline{CT} 의 피크面積), C_{BR} 는 BR의 *cis* % (\underline{CC} , \underline{CT} 의 피크面積), V_{SBR} 는 SBR의 vinyl % ($V_{CH}\langle T \text{ 또는 } C \rangle$ 또는 $V_{CH_2}\langle T \text{ 또는 } C \rangle$ 의 피크面積), V_{BR} 는 BR의 vinyl % ($V_{CH}\langle T \text{ 또는 } C \rangle$ 또는 $V_{CH_2}\langle T \text{ 또는 } C \rangle$ 의 피크面積), TV_{SBR} 는 SBR의 *trans*-vinyl % (TV_{CH} 또는 TV_{CH_2} 의 피크面積), TV_{BR} 는 BR의 *trans*-vinyl % (TV_{CH} 또는 TV_{CH_2} 의 피크面積)이다.

SBR에 대한 分子量은 式(10)에 의해 計算된다.

$$G = \frac{\text{styrene의 mole \%}}{\text{styrene의 g/mole}} + \frac{\text{BD의 mole \%}}{\text{BD의 g/mole}} \quad (10)$$

예컨대, styrene 23.5 wt%의 低溫 emulsion 重合 SBR에 대해서는

$$G = \frac{0.138}{104.2} + \frac{0.862}{54.1} = 61.0\text{g/mol}$$

다음에 그 피크比는 다음 式(11)로 計算된다.

$$\frac{T}{X} = \{[(SBR/G)T_{SBR}] + [(100-SBR)/54.1]T_{BR}\} / \{[(SBR/G)X] + [(100-SBR)/54.1]Y\} \quad (11)$$

여기서 \underline{X} 는 C_{SBR} , V_{SBR} , TV_{SBR} 중의 하나이고, \underline{Y} 는 C_{BR} , V_{BR} , TV_{BR} 중의 어느 하나이며 SBR는 SBR/BR blend物의 SBR의 wt%이다.

未知配合物의 SBR와 BR의 正確한 content는 式(11), (12)로 計算된다. 式(11)의 T/\underline{X} 의 比는 既知의 parameter, SBR은 未知의 parameter이다. 表 1에서와 같이 $BD_{S_{CH}}$ 와 $BD_{C_{V_{CH}}}$ 의 피크는 32.3 및 33.2 ppm이며, 단일 分解能

* (譯者註): 原文에 式(1)이 없으므로 不可解.

이 充分하지 못한 경우에는 \underline{TT} , \underline{TC} 에 의한 피크 (32.7ppm)와 干涉하게 된다. 이때에는 $BD_{C_{CH_2}}$ 와 $BD_{C_{V_{CH_2}}}$ 의 피크(25.0~25.4 ppm)에 대응하는 面積을 32.3~33.2 ppm의 面積에서 뺀 다음 式 (2)와 (3)에서 \underline{TT} , \underline{TC} 의 量을 決定하면 된다.

$$BR = 100\% - SBR \quad (12)$$

예컨대, 샘플 (2)에 含有된 低溫 emulsion 重合 SBR와 高 cis BR의 content는 다음과 같이 T/C 의 比로 計算된다.

式 (11)에서

$$T/C = \{[(SBR/61.0)45.0] + [(100-SBR)/54.1]5.0\} / \{[(SBR/61.0)7.5] + [(100-SBR)/54.1]93.1\}$$

$$1.08 = \{(45.0/61.0)SBR + [(500-5.0SBR)/54.1]\} / \{(7.5/61.0)SBR + [(9310-93.1SBR)/54.1]\}$$

$$= (0.74SBR + 9.24 - 0.09SBR) / (0.12SBR + 172.09 - 1.72SBR)$$

同類項을 整理하면

$$-2.38SBR = -176.64$$

$$SBR = 74.2\text{wt}\%$$

또 式 (12)에서

$$BR = 100 - 74.2 = 25.8\text{wt}\%$$

같은 方法으로 샘플 (3)의 T/C 의 比는 3.20이며 그 結果 低溫 emulsion 重合 SBR 75.8wt%, 中 cis BR 24.2 wt. %를 구할 수 있다.

② 多成分系 blend: 多成分系 blend 物의 成分을 定量的으로 決定하는; 方法은 含有된 成分數와 類型에 依存된다. 다음은 2가지의 多成分系 blend에 대한 公式을 表示한 것이다.

a. 配合 1: Emulsion 重合 SBR/高 cis BR/IR/IIR

SBR, BR의 比는 式 (11), (12)에 의해 決定된다. 32.2 ppm의 cis-isoprene의 피크는 32.7 ppm의 \underline{TT} , \underline{TC} 에 의한 피크에 의해 약간의 影響을 받는다. 그러므로 이것을 補正하기 위하여 23.4 ppm의 cis-isoprene의 피크 面積(32.2 ppm의 피크의 等價)을 32.2~32.7 ppm의 全面積에서 빼지 않으면 안된다. 따라서

$$1 \text{ mole styrene} = \text{Area } SC_4 / (1 \text{ carbon/mole}) \quad (13)$$

그러므로

$$(X) = \text{moles BR/mole styrene} = \{ \text{Area} [BR_{1,4CH_2} + BR_{1,2(CH_2 + CH_2)}] / (2 \text{ carbons/mole}) \} / \{ \text{Area}(SC_4) / (1 \text{ carbon/mole}) \} \quad (14)$$

여기서

$$BR_{1,4CH_2} = \text{Area} [(125.7 - 131.4 \text{ ppm}) - 4(SC_4)] \quad (15)$$

그리고

$$(Y) = \text{moles IR/mole styrene} = \{ \text{Area} [IR_{CH_2}(\text{cis}) + IR_{CH_2}(\text{trans})] / (1 \text{ carbon/mole}) \} / \{ \text{Area}(SC_4) / (1 \text{ carbon/mole}) \} \quad (16)$$

한편,

$$(IIR/IR) = \text{moles IIR/mole IR} = \{ \text{Area}(IIR - \frac{1}{C}) / \text{Area}[IR_{CH_3}(\text{cis}) + IR_{CH_3}(\text{trans})] \} (2.9/2.6) \quad (17)$$

그러므로

	Moles	NOE G/Mole Factor	G
Styrene =	1.00	$\times 104.2 \div 2.7 = 38.6$	(18)

$$BR = (X) \times 54.1 \div 2.6 = 20.8(X) \quad (19)$$

$$IR = (Y) \times 68.1 \div 2.6 = 26.2(Y) \quad (20)$$

$$IIR = (IIR/IR)(Y) \times 56.1 \div 2.8 = 20.0(Y)(IIR/IR) \quad (21)$$

그런데, (Z)를 全體의 G로 한다면,

$$(Z) = \text{Total } G = 38.6 + 20.8(X) + 26.2(Y) + 20.0(Y)(IIR/IR) \quad (22)$$

따라서

$$\text{wt. \% IR} = [26.2(Y)/(Z)] \times 100 \quad (23)$$

$$\text{wt. \% IIR} = [20.0(Y)(IIR/IR)/(Z)] \times 100 \quad (24)$$

$$\text{wt. \% SBR} = SBR / (SBR/BR) \times [100 - (\%IR + \%IIR)] \quad (25)$$

$$\text{wt. \% BR} = BR / (SBR/BR) \times [100 - (\%IR + \%IIR)] \quad (26)$$

b. 配合 2: NR/IIR/EPDM

$$\text{Area NR} = \text{Area}(NR_{CH_3} + NR_{CH_2-C} + NR_{CH_2-CH}) \quad (27)$$

$$\text{Area IIR} = \text{Area}(\text{IIR}-\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{IIR}_{\text{C}_2\text{H}_2} + \text{IIR}_{\text{C}_2\text{H}_3}) \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \text{Area EPDM} &= \text{Area}(23.4 - 59.5 \text{ ppm}) \\ &- [\text{Area NR} + \text{Area IIR}] \quad (29) \end{aligned}$$

따라서

$$1 \text{ mole NR} = \text{Area NR} / (3 \text{ carbons/mole}) \quad (30)$$

고로

$$\begin{aligned} M &= \text{moles IIR/mole IR} = [\text{Area IIR}/ \\ &(4 \text{ carbons/mole})] / [\text{Area NR}/ \\ &(3 \text{ carbons/mole})] \quad (31) \end{aligned}$$

한편,

$$\begin{aligned} N &= \text{moles P(in EPDM)/mole NR} \\ &= [\text{Area } P_{\text{C}_2\text{H}_3} / (1 \text{ carbon/mole})] / \\ &[\text{Area NR} / (3 \text{ carbons/mole})] \quad (32) \end{aligned}$$

그리고

$$\begin{aligned} \theta &= \text{moles E(in EPDM)/mole NR} \\ &= \{[\text{Area EPDM} - 3(\text{Area } P_{\text{C}_2\text{H}_3})] / \\ &(2 \text{ carbons/mole})\} / [\text{Area NR} / \\ &(3 \text{ carbons/mole})] \quad (33) \end{aligned}$$

그러므로

G/NOE		
Moles	Mole Factor	G
NR	$1.00 \times 68.2 \div 2.9$	$= 23.5$ (34)
IIR	$M \times 56.1 \div 2.83$	$= 19.8M$ (35)
P	$N \times 42.1 \div 2.4$	$= 17.5N$ (36)
E	$\theta \times 28.0 \div 2.7$	$= 10.4\theta$ (37)

또 (T)를全體의 G로 한다면,

$$\begin{aligned} (T) &= 23.5 + 19.8M + 17.5N + 10.4\theta \\ &= \text{Total G} \quad (38) \end{aligned}$$

따라서

$$\% \text{ NR} = 23.5 / (T) \times 100 \quad (39)$$

$$\% \text{ IIR} = 19.8M / (T) \times 100 \quad (40)$$

$$\% \text{ P} = 17.5N / (T) \times 100 \quad (41)$$

$$\% \theta = 10.4\theta / (T) \times 100 \quad (42)$$

그리고

$$\% \text{ EPDM} = \% \theta + \% \text{ P} \quad (43)$$

(6) 데이터

溶液重合中 *cis* SBR, emulsion 重合 SBR 와 高 *cis* BR의 75/25 blend, emulsion 重合 SBR와

表 2. 市販 elastomer의 ^{13}C -NMR 및 IR에 의한 分析值

elastomer	既知值	^{13}C 觀測值	IR 觀測值
Stereon 750			
<i>trans</i>	54.0	54.2	70.2
<i>cis</i>	36.0	35.2	22.0
vinyl	10.0	10.6	8.0
styrene	17.5	17.5	28.8
SBR 1714	75.0	75.8	93.0
Diene NF-55(38% <i>cis</i>)	25.0	24.2	7.0
SBR 1714	75.0	74.2	84.0
Duragen 1203(92% <i>cis</i>)	25.0	25.8	16.0

中 *cis* BR의 75/25 blend에 따른 ^{13}C -NMR와 캐스트 필름의 IR 데이터를 比較해 보면 表 2와 같다. 溶液重合中 *cis* SBR에 대한 既知値는 카본블럭이 包含되지 않은 未加黃 polymer에 대해서 溶液 IR法으로 구한 것이다.

^{13}C 의 데이터는 既知値와 잘 一致하고 있다. Emulsion 重合 SBR와 高 *cis* BR의 blend에 대한 IR 데이터는 約 9%의 誤差範圍內에서 잘 一致되고 있다. 이 誤差의 原因은 아마 分析에 쓰인 一次標準物質에 의한 것으로 보인다. 다른 샘플에 대한 誤差는 상당히 크며 그 原因은 補正에 쓰인 一次標準物質과 고무의 成分이 다르기 때문이다. 또 IR法으로는 非標準型에서는 分析이 전혀 不可能하다.

^{13}C 法을 各種 polymer型과 composition을 갖는 일련의 elastomer에 대해서 適用한 結果를 表 3에 表示하였다. 이들 elastomer의 content는 ^{13}C 分析法이 發表되기까지는 일반적으로 알려져 있지 않았다.

表 3에서 ^{13}C 의 觀測値는 各 elastomer에 대해서 알려진 것과 잘 一致하고 있으며, 이 方法의 正確度가 實證되었다. BR, SBR에 대한 絕對誤差는 $\pm 1\%$, EPDM에 대한 絕對誤差는 $\pm 2\%$ 이다. ^{13}C 法은 低溫 emulsion 重合 SBR/中 *cis* BR/高 *cis* polyisoprene의 blend와 低溫 emulsion 重合 SBR/中 *cis* BR의 blend를 그 polymer型 및 content面에서 正確히 識別할 수 있다.

低 styrene SBR/BR/NR blend도 또한 正確히 識別할 수 있다. 이 blend는 ^{13}C 法の 精確한 識

表 3. 既知 elastomer의 ¹³C-NMR 定量分析 데이터

NR	High-cis BR	Medium-cis BR	23.5 wt. % S Emul. SBR	15.0 wt. % S Emul. SBR	IIR	EPDM
(1)	60.0 ^a (61.0) ^b	40.0(39.0)				
(2)		20.0(19.0)	80.0(81.0)			
(3)	40.0(41.5)	60.0(58.5)				
(4)	45.0(43.0)	35.0(35.3)	20.0(21.7)			
(5)	50.0(48.3)	5.0(6.8)	15.0(16.9)			30.0(28.0)
(6)	46.5(47.6)	15.0(14.9)	38.5(37.5)			
(7)	30.0(31.5)	20.0(19.9)		50.0(48.6) ^c		
(8)	40.0(37.8)		30.0(30.9)			
(9)		30.0(28.6)	70.0(71.4)			
(10)	30.0(28.9)				70.0(71.1)	

a. 既知值

b. ()內는 觀測值

c. 全體의 Styrene 量=7.7wt.%, SBR component 의 styrene 量=15.7wt.%

別能力을 試驗해 보기 위하여 특히 擇해진 것이다.

이 分析은 다음과 같이 하여 이루어진다.

基本 component 인 SBR, 高 cis BR, 高 cis-isoprene 은 그림 9 와 같이 固定되었다. SBR 는 TT, TC 피크와의 比較에서 vinyl 피크(V)의 強度와 낮은 CT 레벨에 의해 低溫 emulsion 重合 SBR 임을 알 수 있다. 그러나 styrene 피크, 즉 飽和炭素領域의 blend 物의 S 는 다른 피크 (특히 vinyl 피크(V)나 BD_{TT,TC}, TC 피크)에 비해 強度가 매우 낮으므로 이것이 典型的인 低溫 emulsion 重合 SBR (Styrene 23.5 wt. %) 임을 알 수 있다. 블록 styrene 이 거의 存在하지 않으므로 styrene 이 거의 아무렇게나 分布되어 있는 것으로 나타났다. 또 全體의 데이터에서 그 SBR 이 styrene 15.7 wt. %의 低溫 emulsion 重合 SBR 임을 알 수 있다. 이 값은 實驗誤差(±1%) 範圍內에서 15.0%의 styrene 의 既知值인 것이다.

SBR의 正確한 styrene 레벨 및 SBR/BR 의 比는 小型反復 컴퓨터 프로그램에 의해 결정된다. T/C 比와 styrene 의 wt. % 觀測值를 媒介變數로 하여 프로그램에 넣는다. 프로그램에 대해서는 다음에 종합하여 說明하겠으나, 이 elastomer 에 대한 分析應用例은 表 4 에 表示하였다.

프로그램은 SBR 의 styrene 重量 레벨을 23.5 %에서부터 SBR/BR 의 比를 計算한다. 期待되는 styrene 量은 다음과 같이 求한다.

$$\begin{aligned} & \text{SBR}/(\text{SBR}+\text{BR}) \times 23.5 \text{ wt. \% S} \\ & = 17.3 \text{ wt. \% styrene} \end{aligned} \quad (44)$$

이것을 styrene wt. % 의 觀測值와 比較하면
Exp. wt. % S - Obs. wt. % S = Difference

$$17.3 - 11.2 = 6.1 \quad (45)$$

만일 이 差가 (-)인 경우는 styrene wt. %를 最近整數值, 여기서는 24.0 wt %까지 增加시키고 또 이 差가 (+)인 경우는 styrene wt. % 레벨을 最近整數值, 여기서는 23.0 wt. %까지 減少시킨다. 프로그램은 새로운 SBR/BR 의 比를 計算하고 이 比에 따라 styrene wt %의 期待值

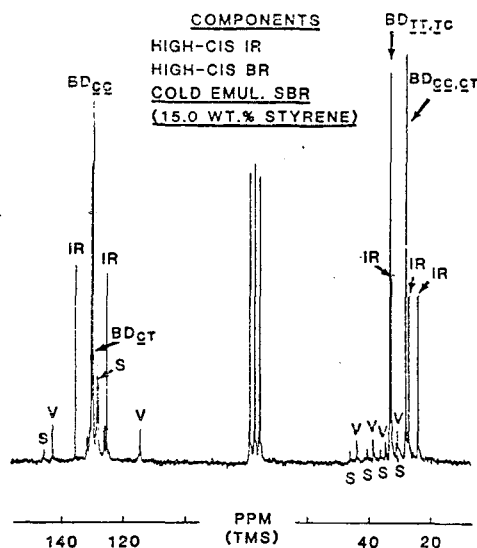


그림 9. 試驗用 elastomer 의 ¹³C 스펙트럼

表 4. SBR/BR의 비 및 SBR의 Styrene量
計算過程

Styrene level	SBR/BR	Expected wt. % S	Observed wt. % S	Difference
23.5	73.6/26.4	17.3	11.2	6.1
23.0	73.4/26.6	16.9	11.2	5.7
22.0	73.1/26.9	16.0	11.2	4.8
21.0	72.8/27.2	15.2	11.2	4.0
20.0	72.4/27.6	14.5	11.2	3.3
19.0	72.0/28.0	13.7	11.2	2.5
18.0	71.8/28.2	12.9	11.2	1.7
17.0	71.4/28.6	12.1	11.2	0.9
16.0	71.1/28.9	11.4	11.2	0.2
15.7	71.0/29.0	11.2	11.2	0.0
15.0	70.8/29.2	10.6	11.2	-0.6

를 計算한다. 그리고, 이 期待值를 豫測值와 比較한다. sequence 分布로 T/C의 比는 styrene 레벨의 差에 의해 影響을 받으므로 SBR/BR의 比를 定하는데, 그림 7의 그래프를 사용할 수는 없다. 따라서 새로운 SBR/BR의 比는 式 (1)~(12)에서 計算하지 않으면 안된다.

이 方法을 反復하여(styrene의 wt% 레벨을 1%씩 減少시켜 간다), 그 差가 (-)로 될 때까지 계속한다(表 4의 경우는 styrene 15.0 wt% 수준까지). SBR의 正確한 styrene 重量 %는 styrene 15.0~16.0 wt% 사이를 內插함으로써 決定된다.

全體의 elastomer 構成은 다음과 같이 구한다.

$$\begin{aligned} \text{wt. \% SBR} &= \text{SBR}/100(100\% - \% \text{NR}) \quad (46) \\ &= (0.71)(68.5 \text{ wt. \%}) \\ &= 48.6 \text{ wt. \%} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{wt. \% BR} &= \text{BR}/100(100\% - \% \text{NR}) \quad (47) \\ &= (0.29)(68.5 \text{ wt. \%}) \\ &= 19.9 \text{ wt. \%} \end{aligned}$$

(7) 應 用

Elastomer compound 중에 標準的이 아닌 특수한 polymer가 包含된다는 現實의 경우에는 polymer의 種類를 識別하는 데 있어서 반드시 學門的, 理論的으로만은 解決될 수 없으며, 또 ¹³C-NMR法은 適用되나 IR法이 適用되지 않는 領域이 있다는 것을 다음에 例示한다.

例 1: 表 5에는 유니크한 物性을 가진 3개의 elastomer에 대한 ¹³C 및 加水分解 IR의 데이터를 表示하였다. 要約한다면, 物性は elastomer의 styrene量(적당한 座標軸으로 하면 샘플(A)에서는 100, 샘플(B)에서는 85, 샘플(C)에서는 75이다)에 直接 關係된다. IR分析에서는 各 샘플의 SBR成分의 styrene量은 23.5 wt%로 想定된다. 그러므로 이 SBR는 매우 類似한 것이다. 따라서 elastomer의 content는 類似하므로 物性 데이터와는 잘 맞지 않는다.

¹³C의 데이터에서 elastomer(A)는 emulsion 重合 SBR와 中 cis BR, 高 cis-isoprene의 3가지 blend임을 알 수 있다. ¹³C値는 IR値와는 다르며 全體의 styrene量도 14.7 wt%이다.

Elastomer(B)는 ¹³C에서 低溫 emulsion 重合 SBR/高 cis BR/高 cis polyisoprene의 3가지 blend임을 알 수 있다. SBR成分은 상당히 유니크한 것으로 styrene이 16.1wt% 밖에 包含되어 있지 않으며, 全體의 styrene量도 elastomer

表 5. ¹³C-NMR와 加水分解 IR의 比較

elastomer	(A)	(B)	(C)
加水分解 IR	41 SBR 13 IR ^a 46 BR	34 SBR 7 IR ^a 59 BR	41 SBR — 59 BR
¹³ C	61.7 SBR 19.0 IR ^a 19.3 BR (medium-cis)	57.3 SBR (16.1 wt.% S) 4.7 IR ^a 38.0 BR (high-cis)	42.5 SBR — 57.5 BR (high-cis)
¹³ C-NMR에서 求한 全體의 styrene wt.%	14.7	9.7	8.5

^a IR = 高 cis-polyisoprene.

(A)에 비해 상당히 낮으며, 9.7 wt%에 不過하다.

Elastomer(C)는 典型的인 低溫 emulsion 重合 SBR(styrene 23.5 wt%)/高 cis BR의 blend이며, 全體의 styrene 量은 8.5 wt.%이다.

그러므로 ¹³C法에서 elastomer(A)에는 標準的인 아닌 成分이 存在하는 한편, elastomer(B)에는 특수한 成分이 存在함을 알 수 있다. 또 ¹³C 데이터에서, SBR 및 이들 elastomer의 styrene 레벨은 實際로 다르며 이와 같은 情報가 物性과 關聯될 때 매우 有效함을 알 수 있다.

例 2: 同一타이어의 두 成分의 ¹³C 스펙트럼을 보면 그림 10과 같다.

Elastomer(A)는 低溫 emulsion 重合 SBR/高 cis BR/高 cis-polyisoprene이 68/29/3으로 된 3者 blend이다. 低溫 emulsion 重合 SBR은 飽和炭素領域의 S_{CH2}-BD_{1,4}, S_{CH}-BD_{1,4}, BD_T-S_{CH2}, BD_T-S_{CH} 피크에 의해서 異性體單位가 랜덤하게 分布되어 있음을 알 수 있다.

Elastomer(B)는 高 cis polyisoprene과 SBR의 53/47의 blend이다. SBR은 랜덤하게 分布되어 있는 styrene에 對應하는 피크가 일반적으로 期待되는 styrene 레벨의 強度보다 훨씬 낮으므로 emulsion 重合의 SBR와는 다르다는 것을 알 수 있다. S-S結合에 의한 두 개의 幅이 넓은 共鳴

이 40.0~43.4 ppm 領域에 存在한다. 따라서 이 SBR의 大部分의 styrene, 즉 85~90%는 2개 또는 그 이상으로 連結되는 블록型으로 存在한다. 이것은 styrene 分布에 극히 高感度로 反應하는 ¹H-NMR에 의해 芳香族系領域의 것이라는 것이 確認되었다.

例 3: 그림 11에 表示된 elastomer의 ¹³C 分析에서 高 cis polyisoprene/高 cis BR/低溫 emulsion 重合 BR의 3者 blend임을 알 수 있다. 低溫 emulsion 重合 BR의 存在는 큰 BD_{TT} 피크와 vinyl에 對應하는 피크에서, 또한 高 cis BR는 큰 BD_{CC} 피크에서 각각 證明된다.

이 elastomer에 대한 ¹³C와 加水分解 IR의 比較를 表 6에 表示하였다. IR法에서는 이 BR이 高 cis BR로 推測되나 ¹³C法에서는 그렇지 않다는 매우 다른 結論이 나오고 있다.

例 4: 그림 12는 두 elastomer의 不飽和領域의 ¹³C 스펙트럼이다. 이들 elastomer는 SBR 成分中の styrene 成分에서만 다르다. Elastomer(A)의 不飽和領域의 스펙트럼은 styrene 23.5 wt%의 低溫 emulsion 重合 SBR의 典型이다. Elastomer(B)의 styrene 레벨은 明確히 elastomer(A)의 styrene 레벨을 초과하고 있다.

Elastomer(B)의 styrene content는 34 wt%이다.

例 5: 그림 13은 EPDM이 包含된 elastomer

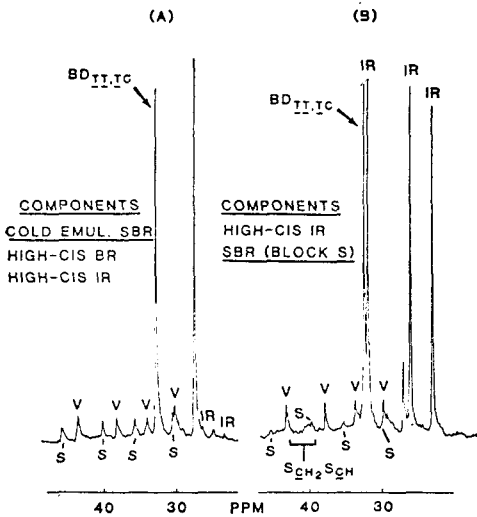


그림 10. 두 타이어 成分의 飽和炭素領域의 ¹³C 스펙트럼

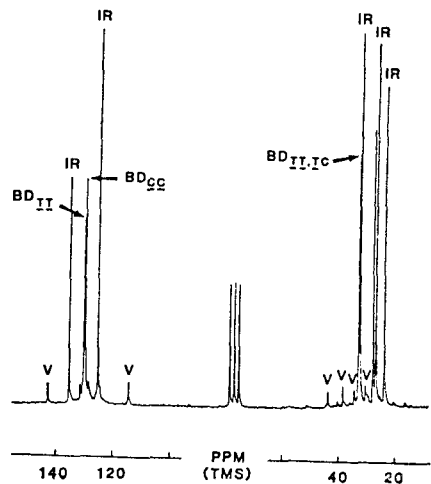


그림 11. 充塡系加黃 elastomer의 ¹³C 스펙트럼

表 6. 未知 elastomer 의 ^{13}C -NMR 및 加水分解 IR 데이터

	高 cis polyisoprene	高 cis BR	低溫 emulsion 重合 BR
^{13}C	53	17	30
加水分解 IR	57	43	—

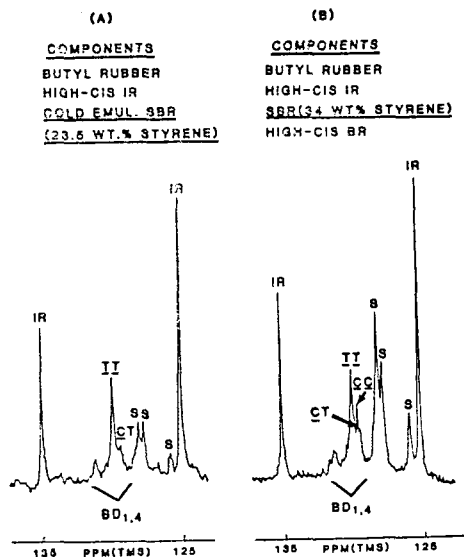


그림 12. 充填系加黃 elastomer (A), (B)의 不飽和炭素領域의 ^{13}C 스펙트럼

compound 의 ^{13}C 스펙트럼이다. ^{13}C 데이터에서 보면 이 샘플은 高 cis polyisoprene/butyl 고무/EPDM 이 42/39/19로 된 3者 blend이다. 이 elastomer 의 IR 분석은 35%의 halobutyl, 65%의 高 cis polyisoprene 이라는 結果를 주었다.

이 elastomer 物性은 EPDM content에 直接關係된다. EPDM의 存在는 一般的으로 IR法으로 總括할 수 있으나, 高 cis isoprene이 存在하는 경우, 이 정도의 EPDM量의 elastomer에 있어서 IR分析에 問題가 있다. 이것은 polyisoprene과 EPDM의 피크가 겹쳐서 EPDM의 피크를 分離識別할 수 없기 때문이다.

또 ^{13}C 法으로 EPDM成分中の ethylene/propylene의 比도 알 수 있다. 그림 13의 경우는 이 比가 65/35이다.

例 6: 그림 14는 高 cis polyisoprene, 低溫 emulsion 重合 SBR, 高 cis BR, butyl 고무(6.2%)의 blend 物의 ^{13}C 스펙트럼이다. Butyl 고무의 存在가 檢出되고 있는 것은 이러한 類型의 elas-

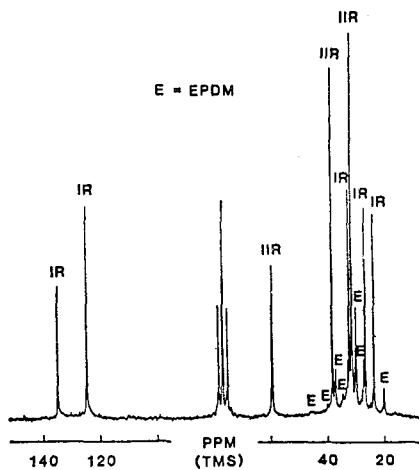


그림 13. EPDM이 包含된 充填系加黃 elastomer 의 ^{13}C 스펙트럼

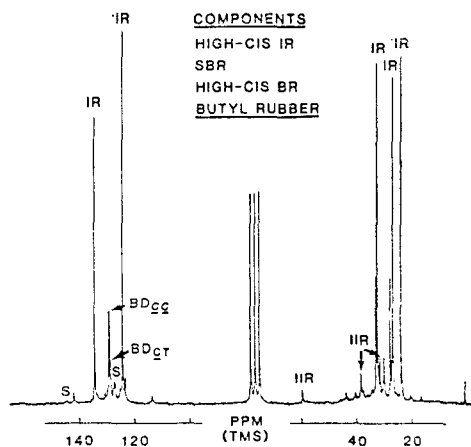


그림 14. Butyl 고무가 包含된 充填系加黃 elastomer 의 ^{13}C 스펙트럼

tomer에서 一般적으로 그 存在가 期待되지 않는 경우에는 특히 重要하다. 이 elastomer의 IR分析은 butyl 고무에 대해서는 아무런 情報도 주지 못하였다. 이 정도(量)의 butyl 고무는 高 cis polyisoprene의 content가 높은 경우에는 피크가 겹치게 되므로 一般적으로 IR分析의 觀測에는 나타나지 않기 때문이다. 보통 分析方法으로는, ^{13}C -NMR에 의해 1% 以內의 수준에서 butyl 고무를 檢出하는 데는 아무런 問題도 없다.

4. 結 言

本稿에서는 새로 開發된 ^{13}C -NMR法에 의한

충전系加黃 elastomer의 分析研究에 대해서 論하였다. 이 方法은 ¹³C法이 elastomer blend의 標準的이 아닌 材料, 또는 實驗室的으로 얻은 특수한 polymer成分을 識別할 수 있다는 點에서 다른 分析方法의 缺點을 커버하는 등 많은 長點을 보이고 있다. 이외의 長點으로서는 ¹³C 데이터가 1次情報라는 點을 들 수 있다. 즉, 한번 polymer의 ¹³C共鳴이 정해지면 比較하기 위한 外部標準物質은 전혀 必要없으며, 充塡劑(카본블랙, TiO₂, 유리纖維)는 分析에 앞서 除去할 必要도 없다. 또 이 方法은 polymer의 濃度에 대해서 매우 感度가 좋다는 利點이 있다.

¹³C法에 의한 定量 데이터가 IR 데이터보다도 우수하다는 點을 例示하고, 非標準的인 材料나 특수한 elastomer成分이 含有된 實際의 샘플에 대한 分析例도 考察하였다.

參 考 文 獻

- 1) H.L. Dinsmore, D.C. Smith: *Rubber Chem. Technol.*, **22**, 572(1949)
- 2) D.A. MacKillop: *Analytical Chem.*, **40**, 607(1968)

- 3) D.W. Carlson, A.G. Altenau: *Analytical Chem.*, **41**, No. 7(1969)
- 4) Y. Alaki, T. Yoshimoto, M. Imanari, M. Takeuchi: *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 350(1973)
- 5) A.D.H. Clague, J.A.M. von Broekhoven, L.P. Blaauw: *Macromolecules*, **348**(1974)
- 6) C.J. Carmen, C.E. Wilkes: *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 781(1971)
- 7) M.W. Duch, D.M. Grant: *Macromolecules*, **3**, 165(1970)
- 8) F.Conti, A. Segre. P. Pini, L. Porri: *Polymer*, **15**, 5(1974)
- 9) Karl-Friedrich Elgert, Bernhard Stuetzel, Peter Freneel, Hans-Joachim Cantow, R. Streck: *Makromol. Chem.*, **170**, 257(1973)
- 10) P.T. Suman, D.D. Werstler: *J. Polym. Sci.*, **13**, 1963(1975)
- 11) K.F. Elgert, G. Quack, B. Stuetzel: *Polymer Letters*, **15**, 612(1974)
- 12) Y. Tanaka, H. Sato: *Polymer*, **17**, 413(1976)
- 13) A.L. Segre, M. Defni, F. Conti, A. Boicelli: *Polymer* **1z**, 348(1975)