

천연고무 망상에 대한 용제의 확산

강 신 영[†] · 홍 창 국 · 권 동 은*

전남대학교 공과대학 정밀화학과, *금호기술연구소

(1993년 10월 20일 접수)

Diffusion of Solvents in Natural Rubber Networks

Shinyoung Kaang[†], Changkook Hong, and Dongeun Kweon*

Department of Fine Chemicals and Process Engineering, College of Engineering
Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

* Kumho R & D Center, Kumho & CO., Inc., Kwangju 506-040, Korea

(Received October 20, 1993)

요 약 : 천연고무에 가교제인 dicumyl peroxide를 혼합한 후 이를 가교시켜 고분자 망상구조의 구형(sphere)시편을 준비하였다. Dicumyl peroxide의 첨가량을 변량시켜 시편의 가교점간 분자량(M_c)을 2.6×10^3 g/mole에서 2.0×10^4 g/mole까지 변화시켰다. 본 확산실험에 적용된 용제의 종류는 carbon tetrachloride, benzene, cyclohexane, n-hexane, n-decane, dichloromethane, 그리고 toluene이었다. 시편의 가교도는 Flory-Huggins이론에 근거한 평형부피팽윤값으로부터 결정하였으며, 가교시편에 대한 용제의 확산계수는 Fick의 확산법칙을 이용하여 결정하였다. 용제의 확산계수는 천연고무망상의 가교도가 높을수록 상승하는 경향을 보여주었다. 외삽에 의해서 추정한 가교도가 극도로 낮은 천연고무에 있어서의 용제의 확산계수(D_0)는 천연고무와 용제간의 상호작용 파라미터값(χ)에 대해서 $D_0 \sim \chi^{1.8}$ 관계식에 의존하였다. 용해성 파라미터(δ_1)가 각각 다른 용제에 의한 천연고무망상의 평형팽윤비로부터 천연고무의 δ_2 값을 결정하였으며 그 값은 $17.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 이었다. 이성분 용제혼합물에 의한 팽윤거동에 있어서 초기팽윤시간에는 χ 값이 상대적으로 낮은 용제의 선택적 흡수가 관찰되었다.

Abstract : Natural rubber(NR) was crosslinked with dicumyl peroxide(DP) to prepare spherical NR networks. The molecular weight between crosslinks was controlled with a DP concentration, and ranged from 2.6×10^3 g/mole to 2.0×10^4 g/mole. Carbon tetrachloride, benzene, cyclohexane, n-hexane, n-decane, dichloromethane, and toluene were used as solvents in this study. The degree of crosslinking of the samples was determined using the equilibrium volume-swelling data based on the Flory-Huggins theory, and the diffusion coefficients of solvents into NR networks were calculated using a diffusion equation based on Fick's law. Results showed that the higher the degree of crosslinking, the greater the diffusion coefficient of the solvents. Diffusion coefficients of the solvents in samples with extremely low crosslinking density, determined by extrapolation, were dependent upon the values of the polymer-solvent interaction parameter, approximately as $D_0 \sim \chi^{1.8}$. The solubility parameter for NR was $17.5 \text{ MPa}^{1/2}$, based on swelling data in various solvents. Selective absorption of a solvent having a comparatively low value of χ was observed in the initial time of swelling by a binary solvent mixture.

서 론

서로 접촉하고 있는 유기용제분자와 망상구조의 고분자에 대한 상호거동은 확산운동(diffusion kinetics)과¹ 열역학(thermodynamics)적² 접근을 통해서 설명될 수 있다. 대부분의 유기용제는 가교된(crosslinked) 고분자재료에 대해서 팽윤작용을 한다. 그 팽윤정도는 10, 20% 또는 그 보다 훨씬 높은 수준일 수 있으며, 이는 고분자와 용제간의 상용성(compatibility), 고분자의 가교도(degree of crosslinking), 그리고 용제의 상대증기압(relative vapor pressure)등에 따라 크게 달라지게 된다. 가교된 고분자의 팽윤은 용제의 확산에 의해서 이루어지며 이 때 고분자 분절(segments)의 내부 미세운동이 확산과정에 관여하고 있기 때문에 고분자의 팽윤현상에 대한 연구를 통해 고분자의 거동을 살필 수 있다. 따라서 이와같은 연구는 고분자의 분절운동에 관한 지식을 얻는데 유익하며 결국 고분자재료의 물리적 성질을 연구하는데 기여하게 된다.

용제와 접촉하고 있는 고분자망상에 대한 완전한 팽윤-시간곡선은 확산계수를 계산하는데 적용되어질 수 있다.³ 용제분자는 팽윤과정에서 고분자망상으로 확산되고, 그 망상은 부피의 변화가 즉시 진행되어 탄성적 수축력과 삼투압에 의한 팽윤력이 평형에 이를 때까지 팽윤은 계속된다. 초기팽윤에 의한 질량의 증가 즉, 용제의 흡수속도는 일정한 확산수에 의해서 조정되는 확산과정의 결과이고 이로 부터 고유확산계수(intrinsic diffusion coefficient)를 직접 구할 수 있다. 고분자재료내에서 작은 분자로 구성된 물질의 이러한 확산을 측정하는데 몇가지의 실험적 기술들이 사용되어져 왔다. 그 중에서도 빈번하게 이용되어지고 있는 대표적인 것으로는 각각 vapor sorption, radioactive tracer materials, 그리고 interferometer절차 등이다. 첫 번째 방법은 낮은 농도의 확산물질로 엄격하게 한정되어지고, 다른 두 방법은 사용되어질 수 있는 재료의 형태에 제한되어지거나, 보다 정교한 실험

설비를 필요로 한다. 그러나 팽윤방법에 의한 확산속도의 측정은 이러한 제약조건들로부터 제한받지 않으며, 망상구조를 팽윤시키는데 흡수된 용제의 질량을 측정하여 확산운동론에서 잘 확립된 이론적 기준에 이를 관련시킬 수 있다.

본 연구에서는 천연고무를 화학적으로 가교시켜 가교도가 각각 다른 망상구조를 준비하고, 상용성이 상이한 용제속에서 이들을 팽윤시켜 망상의 탄성적 팽윤도를 연속적으로 측정함으로써 그 망상의 가교도와 용제의 확산계수를 동시에 결정하였다. 또한 이와같은 방법으로 얻어지는 확산계수를 망상의 가교밀도 및 두 물질간의 상용성과 관련시켜 해석함으로써 이들간의 상호영향을 평가하였다.

실 험

재 료. 본 실험에서 사용되어진 고무재료는 비교적 순도가 높은 천연고무인 SMR-L(Standard Malaysian Rubber, 불순물 함유율 0.03 wt%)를 사용하였으며, 가교제로는 dicumyl peroxide(98% purity, Aldrich)를 사용하였다. 확산실험에 적용된 용제로는 toluene(동양화학공업주식회사, extra pure), carbon tetrachloride(덕산제약주식회사, first grade), benzene(덕산제약주식회사, first grade), n-hexane(동양화학공업주식회사, extra pure), decane(Fluka AG, practical grade, Switzerland), dichloromethane(동양화학공업주식회사, first grade), 그리고 cyclohexane(순정화학주식회사, extra pure, 일본)이었다.

구형(sphere)가교시편의 준비. 천연고무 SMR-L를 실험실용 소형 밀링 혼압기(Farrel laboratory mill)를 이용하여 분쇄(break-down)한 후 가교제인 dicumyl peroxide를 밀링중에 균일하게 첨가하면서 배합(mixing)하였다. 가교제인 dicumyl peroxide는 최소 0.5phr으로부터 최대 3.0phr까지 변량첨가하였다. 배합방법은 ASTM D3182와 D3184에 기술된 순서를 참고하였으며, 총배합시간은 약 10분간 소요되었다. 배합고무의 종류는

Table 1. List of Mixing Compounds

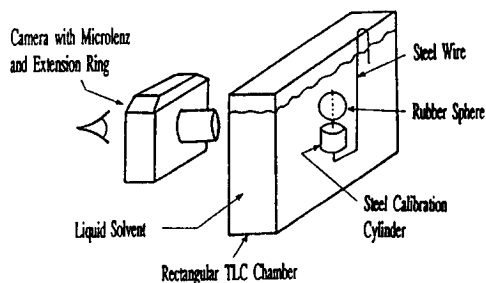
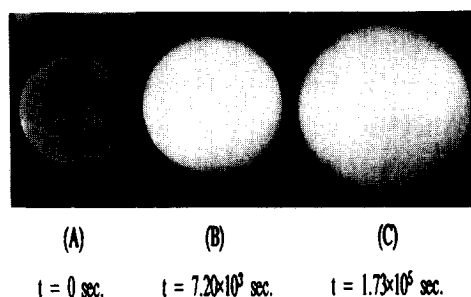
	(Unit : phr)					
Natural rubber	100	100	100	100	100	100
Dicumyl peroxide	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0

Table 1에 나타내었다.

배합 고무에 대한 가교시간의 결정은 oscillating disk type의 Monsanto rheometer (ODR 2000E)를 이용하였고 가교온도를 160°C로 고정하여 얻은 가교곡선(cure curve)으로부터 결정한 가교시간은 30분이었다. 가교온도를 유지하고 있는 가교 프레스(cure press)로 직경이 10mm인 구형 공동(sphere cavity)의 상하금형(mold)을 이용하여 구형의 가교된 천연고무시편을 얻었다.

구형대칭(spherically symmetrical)계의 확산은 radial방향이며 일차원 확산식으로 비교적 간단하게 해를 구할 수 있는 장점이 있다. 또한 실제 팽윤측정에 있어 sheet시편에서 발생하는 edge영향이 없으며 구형시편의 등방성(isotropic)팽윤으로 무게측정방법이 아닌 부피측정에 의한 팽윤도 결정이 용이하다. 따라서 무게측정방법에서 시편의 표면에 남아있는 잔류용제로부터 발생하는 실험오차를 최대한 줄일 수 있는 장점이 있다.

확산실험. 본 실험을 위해서 제작된 확산실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 용제가 채워져 있는 유리용기(rectangular TLC chamber)속에 직경이 0.3mm인 강철선을 이용하여 구형시편을 고정시켰다. 용제확산에 의한 시편의 부피팽윤과정을 연속 촬영하기 위하여 사진기(Nikon FM2)에 motor drive(Nikon MD-12)와 motor remote cord(Nikon MC-10)를, 그리고 보다 근접된 촬영을 위해 microlenz(Nikon, 55mm f/2.8)에 extension ring(Nikon PK-13)을 각각 사용하였다. 직경 10mm인 금속원주(steel cylinder)를 설치하여 동시에 촬영하였고, 이를 calibration하는데 이용하였다. 유리용기속에 용제가 없는 상태에서부터 시편이 용제속에서 평형상태까지 팽윤하는 과정을 연속적으로 촬영하였다. 가교점간 분자량(M_c)이 5.6

**Fig. 1.** Schematic diagram showing the experimental apparatus for the diffusion study.**Fig. 2.** Photographs of a NR sphere($M_c=5.6 \times 10^3$ g/mole) swollen in dichloromethane solvent. t indicates the swelling time.

$\times 10^3$ g/mole인 시편의 팽윤과정을 보여주고 있는 실제사진을 Fig. 2에 나타내었다. 초기 팽윤시에는 1초당 1컬트 이상 촬영하였고, 팽윤시간이 지남에 따라 그 촬영시간의 간격을 늘려 나갔다. 촬영결과는 3배로 확대현상하였고, 확대현상된 시편의 직경을 수평이동 측정현미경(Gaertner Scientific Co., M1180-303P)을 이용하여 측정하였다. 본 확산실험은 실온에서 실시하였다.

확산계수의 결정. 구형 대칭계(spherically symmetrical system)에 있어서 반지름(radial) 방향의 확산에 대해서는 Crank에⁴ 의해서 분석적으로 기술되었다. 구표면에는 일정한 표면농도 C_0 가 유지되어 있고, 시편내부에는 초기에 C_1 의 일정한 농도가 일정하게 유지되고 있다면 시편에 있어서 농도분포에 대한 관계식은 Fick's 2nd law로부터 다음과 같은 해를 얻게된다.

$$\frac{C-C_i}{C_0-C_i} = 1 + (2a/\pi) \sum [(-1)^n/n] \sin(n\pi/a) \exp(-Dn^2\pi^2t/a^2) \quad (1)$$

여기서 a 는 구의 반지름, r 은 반지름 방향의 확산 거리, t 는 확산시간, 그리고 D 는 확산계수이다. 구형시편에 들어온 확산물질의 총질량분포로 표현된 확산관계식은 (1)식으로부터 다음식과 같이 유도된다.

$$M_t/M_\infty = 1 - (6/\pi^2) \sum (1/n^2) \exp(-Dn^2\pi^2t/a^2) \quad (2)$$

여기서 M_t 는 확산시간 t 에서 시편속으로 흡수된 용제의 질량이고, M_∞ 는 평형상태에 도달하였을 때 용제의 질량이다. Fickian확산의 경우 초기시간의 확산에 대해 상기(2)식은 다음과 같이 간단하게 표현할 수 있다.

$$M_t/M_\infty = 6(Dt/a^2\pi)^{1/2} \quad (3)$$

여기서 Fickian확산이기 위해서는 sorption곡선이 시편의 크기에 의존하지 않아야 하며 M_t/M_∞ 가 초기시간(t)의 확산에 있어서 $t^{1/2}$ 에 비례하여야 한다. 이 경우에 확산물질의 흡수증가는 농도와 관계없는 일정한 확산계수에 의해서 조정되는 확산 과정을 가정하므로 M_t 와 M_∞ 의 적절한 해석으로 구에 있어서의 흡수를 설명할 수 있게 된다. 따라서 확산계수(D)는 M_t/M_∞ 를 $t^{1/2}/a$ 에 대해 도해함으로써 그 곡선의 초기기울기로부터 결정할 수 있다. 실제로 흡수실험에 있어서 M_t/M_∞ 가 50%에 도달할 때까지 확산곡선은 일정한 확산계수를 나타내는 거의 직선상에 있는 것을 관찰할 수 있었다.

구형시편의 등방성 팽윤에 대해서 V_t 가 팽윤시간 t 에 있어서 시편의 팽윤부피이고, V_0 는 팽윤이전의 순수시편의 부피일 때 팽윤시간 t 에서의 팽윤비 Q 는 V_t/V_0 로 정의되어 진다. 따라서 d_t 를 팽윤시간 t 에서 구의 직경, d_0 를 팽윤이전의 직경이라고 하면 Q 는 $(d_t/d_0)^3$ 으로 계산할 수 있다. 여기서 천연고무와 용제의 이상적 혼합거동을 가정하면 M_t 는 $V_0 \rho_1 (Q-1)$ 으로 결정된다. ρ_1 은 용제의

밀도이다. M_∞ 또한 마찬가지로 $V_0 \rho_1 (Q_\infty - 1)$ 에 의해서 결정되며, 여기서 $(d_\infty/d_0)^3$ 의 계산으로 결정되는 Q_∞ 는 평형상태에 도달했을 때의 팽윤비이고, d_∞ 는 평형팽윤상태에서 구의 직경을 가리킨다.

가교도의 결정. 고분자 가교망상의 팽윤에 있어서 고분자의 묽힘(dilution)에 따른 자유에너지의 변화와 망상의 탄성적 팽창에 따른 자유에너지의 변화를 감안한 자유에너지의 총변화(ΔG_t)는 다음과 같이 표현된다.⁵

$$\Delta G_t = RTQ^{-2} [Q^2 \ln(1-Q^{-1}) + Q + \chi + (\rho V_1/M_c) (Q^{5/3} - 2Q/f)] \quad (4)$$

여기서 ρ 는 고분자의 밀도이고 V_1 은 용제의 몰부피이며, χ 는 고분자와 용제분자간의 상호작용 파라미터이다. 또한 f 는 가교망상을 상호연결하는 가교점에 있어서의 functionality이며 여기에서 $f = 4$ 를 가정하였다. 따라서 평형팽윤상태($\Delta G_t = 0$)에서 (4)식은 다음과 같이 된다.

$$Q_\infty^2 \ln(1-Q_\infty^{-1}) + Q_\infty + \chi + (\rho V_1/M_c) (Q_\infty^{5/3} - Q_\infty/2) = 0 \quad (5)$$

여기서 부피 팽윤비 Q 의 변화를 팽윤시간 t 에 대해서 도해하여 평형상태에 도달했을 때의 부피팽윤비 Q_∞ 값을 구하고 이 값을 (5)식에 대입하여 M_c 를 결정하였다. 계산에서 사용한 천연고무의 밀도 ρ 는 0.97 g/cm^3 이었고⁶, 용제의 몰부피 V_1 은 각각 용제의 분자량과 밀도로부터 계산하였으며, χ 값은 문헌에 발표된 값을^{7,8} 각각 적용하였다. 이들 값은 Table 2에 정리하여 나타내었다. 이와같이 결정된 M_c 값의 범위는 $2.6 \times 10^3 \text{ g/mole}$ 에서 $2.0 \times 10^4 \text{ g/mole}$ 에 이르렀다.

결과 및 고찰

천연고무망상의 팽윤. 가교된 천연고무시편이 n -hexane용제속에서 팽윤되는 과정을 대표적으로 Fig. 3에 나타내었다. 팽윤초기에는 급격한 팽윤을

Table 2. Natural Rubber-Solvent Interaction Parameters, Solubility Parameters of Various Solvents, and Inferred Diffusion Coefficients of Solvents Diffusing into Natural Rubber(SMR-L)

Solvents	Natural Rubber-Solvent Interaction Parameter*	Solubility Parameter** δ_1 (MPa ^{1/2})	Inferred Diffusion Coefficient D_a (mm ² /sec $\times 10^4$)
	χ		
Carbon tetrachloride	0.307	17.6	0.75
Cyclohexane	0.392	16.8	0.96
Toluene	0.393	18.2	1.07
Benzene	0.421	18.8	1.29
n-Decane	0.444	13.5	1.21
n-Hexane	0.483	14.9	1.57
Dichloromethane	0.494	19.8	1.90

* χ values were obtained at temperature below 50°C. (References : 7 and 8)

** δ_1 values were obtained at 25°C. (Reference : 12)

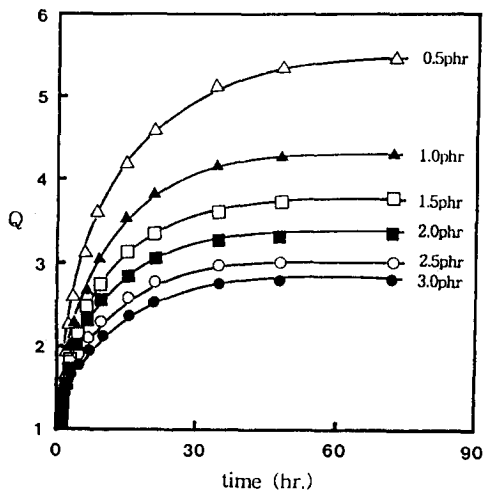


Fig. 3. Plot of the volume swelling ratio(Q) vs. swelling time for NR spheres crosslinked using different amounts (phr as indicated) of dicumyl peroxide, swollen in n-hexane.

보여주다가 팽윤시간의 증가와 함께 팽윤정도가 둔화되면서 평형상태에 도달하였다. 천연고무에 첨가한 가교제인 dicumyl peroxide의 함량이 증가함에 따라 평형팽윤비의 크기는 점진적으로 감소하였다. 천연고무의 가교는 팽윤에 따른 고분자 형태변화의 가능성을 감소시킨다. 따라서 가교도의 증가는 음(negative)의 방향으로 엔트로피의 변화를 초래하

고 망상(networks)의 탄성적 팽창과 관련된 자유 에너지변화는 가교밀도가 증가할수록 커지게 되어 그 결과 팽윤에 반하는 작용을³ 하게 된다.

평형팽윤비의 크기는 용제의 종류에 따라서 큰 차이를 보여주었다. Dicumyl peroxide를 1.0 phr 첨가하여 가교시킨 시편을 carbon tetrachloride용제속에서 팽윤시켰을 경우에는 평형팽윤비가 7.38이었으나, 이에 반하여 decane용제에 대해서는 동일조건에서 평형팽윤비가 3.69이었다. 동일한 가교도의 시편에 대해서 용제의 종류에 따라 이처럼 평형팽윤비가 다르게 나타난 것은 천연고무분자와 용제분자간의 혼합에 있어서 그 affinity의 차이에 따른 열역학적 요인으로 설명이 가능하다. 고분자-용제사이의 혼합거동을 해석하는 중요한 열역학적 인자중의 하나는 두 분자간의 상호작용 파라미터(χ)이다. 본 실험결과는 χ 값이 커질수록 평형팽윤비는 반비례하여 감소하는 경향을 보여주었다. Flory는⁹ 혼합에 따른 열효과(ΔH_m)를 상호작용 파라미터와 관련시켜 $\chi \propto \Delta H_m$ 로 정의하였고, 따라서 상호작용 파라미터값의 증가는 혼합에 따른 흡수열의 증가를 의미한다. 결국 상호작용 파라미터값의 증가는 곧 혼합에 반하는 작용을 하게 된다.

평형팽윤비(Q_e)값을 (5)식에 대입하여 구한 가교점간 분자량(M_c)은 가교제 첨가량이 증가함에

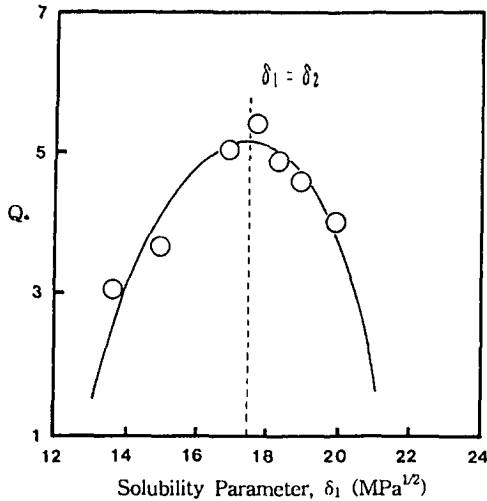


Fig. 4. Plot of the equilibrium volume swelling ratio (Q_e) vs. the solubility parameter (δ_1) of the solvent used for swelling NR network ($M_c = 5.0 \times 10^3$ g/mole). The solubility parameter (δ_2) of natural rubber was determined from the maximum point of the curve.

따라 점진적으로 감소하였다. 그러나 χ 값이 서로 다른 용제를 적용하여 M_c 를 결정했음에도 불구하고 이와같이 결정된 M_c 값은 비교적 일치하였다.

천연고무의 용해성 파라미터. 용제가 고분자망상 속에 침투하는 현상은 두 물질간의 혼합의 결과이며 열역학적으로 음(-)의 값을 갖게되는 혼합에 따른 자유에너지의 변화를 초래한다. 여기서 자유에너지의 변화는 주로 ΔH_m 의 크기에 따라 그 부호가 결정되며 이는 다음의 식으로 정의된다.¹⁰

$$\Delta H_m = V_m [(\delta_1) - (\delta_2)]^2 \phi_1 \phi_2 \quad (6)$$

여기서 V_m 은 혼합물의 총부피이고, ϕ_1 과 ϕ_2 는 혼합물에 있어서 용제와 고분자의 부피분율이다. δ_1 과 δ_2 는 각각 용제와 고분자재료의 용해성파라미터이다. 따라서, 두 재료간의 ΔH_m 은 $(\delta_1 - \delta_2)^2$ 의 값에 크게 의존하게 된다. δ_1 값과 δ_2 의 값이 근접할수록 ΔH_m 값이 작아지게 되고 용해작용은 향상되어 평형팽윤도는 증가한다. 가장 좋은 용제(best solvent) 즉, 주어진 고분자재료에 대하여 가장 좋

은 팽윤제(swelling agent)는 두 물질간에 비슷한 화학군을 가지고 있거나 비슷한 극성을 가지고 있어 그 화학구조가 가장 유사한 경우이고 고분자망상은 이 때 최대로 팽윤한다.¹¹ 이와 같은 이론적 근거를 배경으로 고분자재료의 용해성 파라미터 δ_2 를 팽윤실험을 통해서 실험적으로 결정할 수 있다. 구체적으로 용해성 파라미터가 각각 다른 몇 종류의 용제에 대한 평형팽윤비를 δ_1 값에 대하여 도해하면 그 최대 평형팽윤비에서의 δ_1 값이 곧 δ_2 값이 된다.

본 실험에서는 가교점간 분자량이 5.0×10^3 g/mole인 천연고무시편의 팽윤결과를 해석하였다. 평형상태에 도달한 팽윤비(Q_e)를 용제의 용해성 파라미터(δ_1)에¹² 대해서 Fig. 4에 도해하였다. 그 결과로부터 최대평형팽윤비에서 δ_1 값을 구하였고, 그 값은 $17.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 이었다. 이 값은 곧 천연고무의 용해성 파라미터(δ_2)이며 이와같이 결정된 천연고무의 용해성 파라미터값은 이미 보고된 값과^{13,14} 거의 일치하였다.

시편크기의 영향. 용제의 확산계수를 결정하는데 있어서 시편크기의 영향을 검토하기 위해 직경이 각각 10mm와 20mm인 시편을 toluene용제속에서 팽윤측정하였고 그 결과를 비교하였다. Fig. 5는 M_c 값이 5.3×10^3 g/mole인 시편에 대한 직경비(d_t/d_o)의 변화를 팽윤시간(t)에 대해서 도해한 결과이다. 예측한대로, 직경이 큰 시편의 경우에는 느리게 팽윤되는 반면에 직경이 작은 시편은 비교적 빠르게 팽윤되었으며, 팽윤시간이 증가함에 따라 두 곡선은 점진적으로 동일직경비에서 일치하였다. d_t/d_o 를 다시 확산시간 $t^{1/2}/d_o$ 로 환산하여 Fig. 6에 나타냈으며 그 결과 두 곡선이 거의 겹치는 것을 확인하였다. 그러므로 용제의 흡수속도는 (3)식의 확산식에 따라 시편의 크기에 의존하였으며 이 경우는 Fickian일 가능성을 보여주었다.

용제의 확산계수. 직경비 (d_t/d_o)³로부터 계산된 팽윤시간 t 에서의 팽윤비(Q_t)와 (d_t/d_o)³로부터 계산된 평형팽윤비(Q_e)로부터 평형팽윤에 도달했을 때의 용제흡수량(M_e)에 대한 확산시간 t 에서

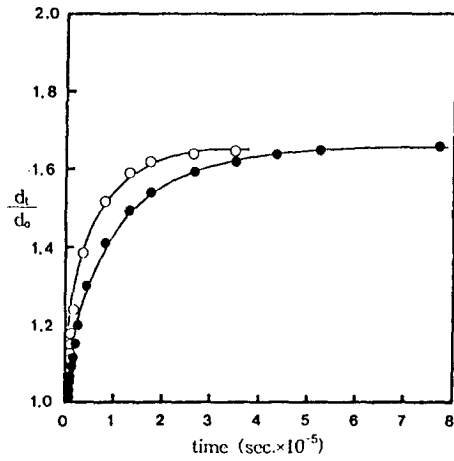


Fig. 5. Absorption relations for spheres($M_c = 5.3 \times 10^3$ g/mole) of different initial diameter($\circ$: $d_0 = 10$ mm, $\bullet$: $d_0 = 20$ mm).

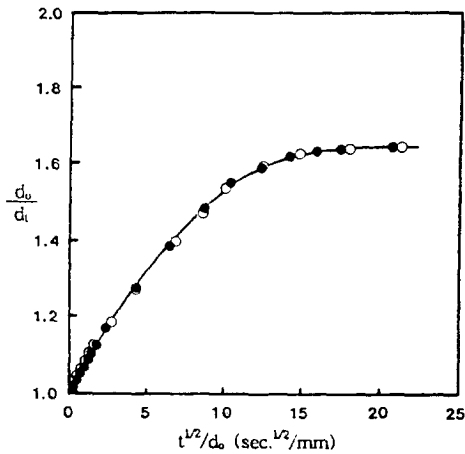


Fig. 6. Results from Fig. 5 replotted against a reduced time function($t^{1/2}/d_0$).

용제흡수량(M_t)의 비 즉, M_t/M_* 는 다음의 관계식을 이용하여 계산하였다.

$$\frac{M_t}{M_*} = \frac{Q_t - 1}{Q_* - 1} \quad (7)$$

M_t/M_* 를 환산(reduced) 흡수시간 $t^{1/2}/d_0$ 에 대해서 도해하였고 Fig. 7은 가교도가 5.0×10^3 g/mole인 천연고무시편에 대한 n-hexane용제의

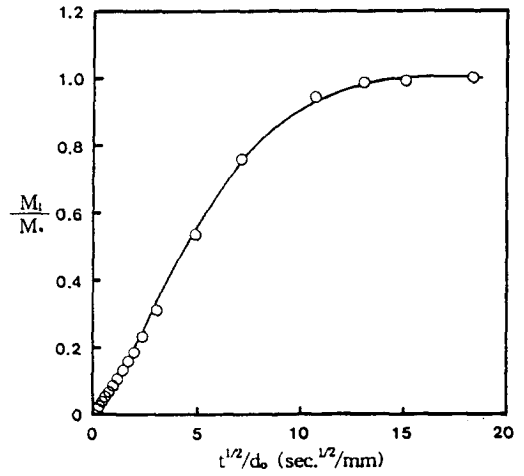


Fig. 7. A typical diffusion curve calculated from absorption data of n-hexane solvent into an NR network($M_c = 4.96 \times 10^3$ g/mole).

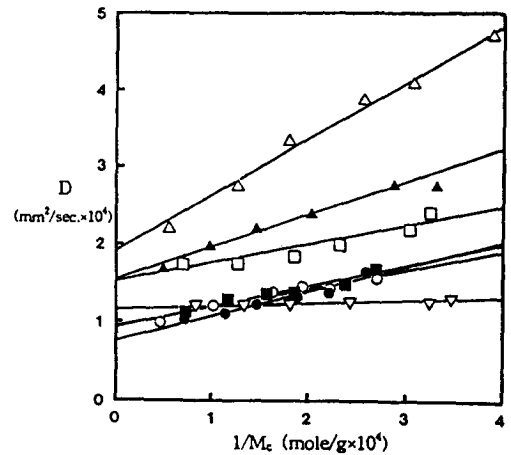


Fig. 8. Dependence of diffusion coefficient(D) upon molecular weight of network strands(M_c) for various solvents diffusing into NR networks, $\triangle$: dichloromethane, $\blacktriangle$: n-hexane, $\square$: benzene, $\blacksquare$: cyclohexane, $\circ$: toluene, $\bullet$: carbon tetrachloride, ∇ : n-decane.

확산과정을 그린 대표적인 확산곡선이다. 용제의 확산계수(D)는 초기확산에 대한 (3)식으로부터 다음식을 이용하여 결정하였다.

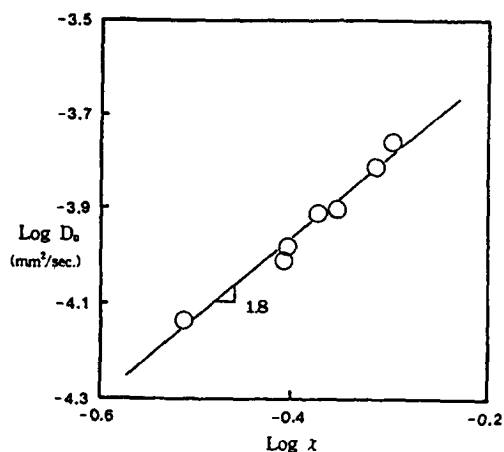


Fig. 9. Plot of the inferred diffusion coefficient(D_0) of the solvent diffusing into uncrosslinked natural rubber vs. the natural rubber-solvent interaction parameter(χ).

$$D = A^2 \pi / 144 \quad (8)$$

여기서 A 는 확산곡선의 초기기울기이다.

이와 같이 결정된 용제의 확산계수를 가교된 천연고무의 가교점간 분자량 M_c 의 변화에 따른 의존성을 검토하였으며 Fig. 8에 그 결과를 나타내었다. 가교점간 분자량이 2.6×10^3 g/mole과 2.0×10^4 g/mole의 범위내에서 용제의 종류에 따라서 정도의 차이는 있었으나 일반적으로 M_c 의 감소에 의해서 확산계수는 상승하는 경향이 관찰되었다. 이와 같은 실험결과에 대하여 다음의 두가지 관점에서 확산계수의 가교도 의존성을 고찰하였다. 첫째, M_c 가 큰 경우에는 가교점간 고분자의 긴 사슬길이 인접 고분자 사슬간의 입체적 장애(steric hindrance)를 유발함으로써 용제의 단분자가 확산하는데 오히려 장애요인으로 작용되었을 가능성이 있으며, 또한 긴 사슬분자의 느린 거동(sluggish motion)이 용제의 단분자확산을 억제했을 가능성도 고려할 수 있다. 둘째, M_c 가 작은 경우, 즉 가교점간 짧은 사슬길이의 경우에는 비교적 낮은 진폭(vibration amplitude)과 높은 진동수(vibration frequency)의 분절운동(segmental motion)이 오히려 용제의 확산운동을 촉진시켰을 가능성도 하나

의 요인일 수 있다.

가교도가 증가할수록 확산계수가 낮아지는 실험 결과는 epoxy resins의 흡습연구에서도 보고되었으며,¹⁵ 이와는 반대로 benzene의 확산실험에서 천연고무의 가교도가 높을수록 확산계수가 낮아지는 결과도 보고되었다.¹⁶ 또한 polyisoprene망상에 동일성분의 액체를 확산시켰을 때와 polydimethylsiloxane(PDMS)망상에 그 액체를 확산시켰을 때도 망상의 가교점간 분자량이 높을수록 확산계수가 낮아지는 결과가 보고되었으며,^{17,18} PDMS망상에 대한 확산연구에서 이와 반대되는 실험결과도 보고되었다.¹⁹ Polystyrene의 자기확산에서 Antonietti와 Sillescu는²⁰ 가교밀도에 대한 확산계수의 의존성을 다음의 세가지의 다른 영역으로 구분하였다. 즉, 매우 낮은 가교밀도 영역에서 확산계수는 가교도가 증가하면 감소하고, 가교밀도가 계속 증가함에 따라 확산계수가 평형상태에 도달하거나 최소점을 지나 증가하는 경향을 보이며, 높은 가교밀도 영역에서는 확산계수가 다시 감소한다고 보고하였다. 이와같이 확산계수와 가교도와와의 상관관계에 대한 분명한 해석은 아직 불충분하며 용제확산에 있어서 망상구조의 영향을 규명하기 위해서는 추가의 실험이 필요한 것으로 판단된다.

가교도가 무한대로 낮은 천연고무에 대한 용제의 확산계수를 D_0 라고 할때 이들 값은 Fig. 8에서 $1/M_c$ 를 0까지 외삽하여 추정하였다. 이와같이 결정한 D_0 값을 용제-천연고무간의 상호작용 파라미터 χ 와 함께 Table 2에 정리하였고, 이들 값에 log를 각각 취하여 Fig. 9에 나타내었다. χ 값이 커질수록 D_0 가 비례하여 증가하였으며, 그 직선의 기울기는 1.8이었다. 따라서 D_0 와 χ 간의 상호관계는 χ 값이 0.307~0.494의 범위내에서 $D_0 \propto \chi^{1.8}$ 의 관계식으로 나타낼 수 있었다. 이와같은 결과로부터 천연고무망상에 대한 용제의 확산속도는 접촉하고 있는 두 물질의 분자간 상호작용에 의해서 크게 영향을 받고 있다는 사실을 알 수 있었다. 즉, 용제와 고분자간의 유사성(likeness)이 크면 상호작용 파라미터 χ 값은 작아지고 혼합은 용이하게 되

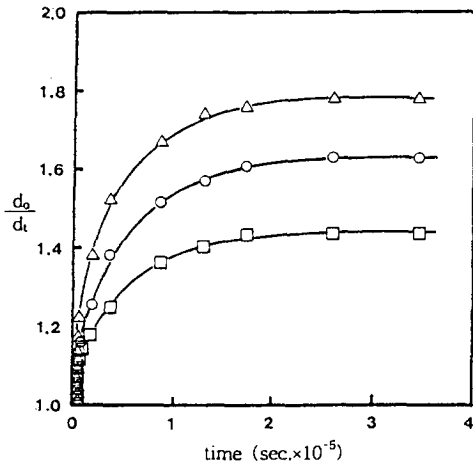


Fig. 10. Absorption behavior for the mixture(○) of equal volumes of two solvents, n-decane(□) and carbon tetrachloride(△), diffusing into crosslinked NR spheres($M_c = 4.8 \times 10^3$ g/mol). The absorption relations are also shown for the pure solvents separately.

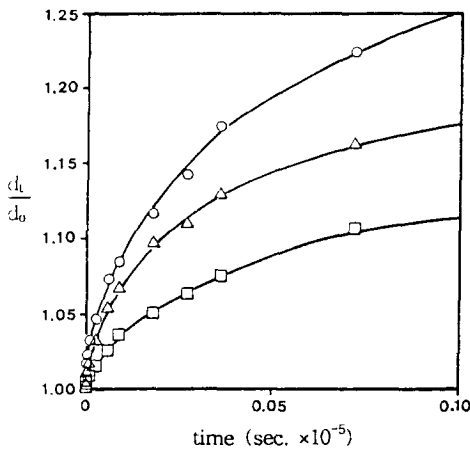


Fig. 11. Results from Fig. 10, shown relative to the initial absorption state.

어 망상의 팽윤도는 증가하지만, 반대로 두 분자간에 인력이 지배적으로 작용하면 용제의 확산이 오히려 저해되어 확산속도를 낮추는 결과를 초래하는 것으로 이해된다.

이성분 용제혼합물(Binary Solvent Mixture)

에 의한 팽윤. Scanlan은²¹ 일찌기 삼성분계(용제1/용제2/고분자)의 팽윤에 관하여 상호작용 파라미터가 현저하게 다른 두 혼합용제에 의해 고분자가 팽윤할 때 고분자에 의한 용제의 선택적 흡수는 매우 적으며, 따라서 단일용제 근사치(single-liquid approximation)인 하나의 상호작용 파라미터로 팽윤거동을 해석할 수 있다고 하였다.

본 실험에서는 고분자와 용제간의 상호작용 파라미터가 비교적 크게 차이가 있는 두 용제, 즉 decane($\chi = 0.444$)과 carbon tetrachloride($\chi = 0.307$)를 동일용적비로 혼합하였다. M_c 값이 4.8×10^3 g/mole인 시편이 이성분계 용제 혼합물속에서 팽윤하는 과정을 추적하였다. 평형상태까지의 팽윤과정을 Fig. 10에 나타내었고, 초기시간의 팽윤과정은 Fig. 11에 나타내었다. 최종 평형상태에서의 혼합용제의 팽윤도는 두 순수용제 팽윤곡선의 중간에 위치하고 있었다. 그러나 초기시간에서의 팽윤거동은 상대적으로 낮은 χ 값을 가지고 있는 carbon tetrachloride의 팽윤곡선에 접근하고 있었다.

이와같은 실험결과로부터 상호작용 파라미터가 현저하게 다른 용제혼합물에 의한 고분자망상의 팽윤에 있어서 최종 평형단계에서는 두 용제의 상호작용이 서로 상쇄되어 평균적 팽윤상태에 도달하였으나 초기팽윤과정 즉, 팽윤시간이 약 30분이전에는 상호작용 파라미터가 상대적으로 낮은 용제 즉, likeness가 큰 용제가 선택적으로 먼저 흡수되는 경향을 보여주었다. 따라서 Scanlan의 해석은 오직 평형팽윤거동에서만 유효하였다.

결 론

본 연구실험을 통해서 얻은 일반적인 결론은 다음과 같다.

1. 가교제인 dicumyl peroxide의 첨가량을 달리 하여 화학적으로 가교시킨 천연고무를 용제속에서 팽윤시켜 결정한 용제의 확산계수(D)와 가교점간 분자량(M_c)의 상호의존관계를 검토하였다. M_c 가 2.6×10^3 g/mole에서 2.0×10^4 g/mole까지의 범위

내에서 D 는 천연고무망상의 M_c 가 낮을수록 상승하고 M_c 가 커질수록 감소하는 경향을 보여 주었다.

2. 용해성 파라미터값이 다른 용제들에 의한 천연고무망상의 부피팽윤비로부터 결정한 천연고무(SMR-L등급)의 용해성 파라미터는 $17.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 이었다.

3. 가교도가 극도로 낮은 천연고무에 있어서 외압에 의하여 추정된 용제의 확산계수(D_0)는 천연고무-용제간 상호작용 파라미터(χ)에 크게 의존하였으며, χ 값이 $0.307 \sim 0.494$ 의 범위내에서 D_0 의 χ 에 대한 의존성은 $D_0 \sim \chi^{1.8}$ 의 관계식으로 나타낼 수 있었다.

4. χ 값이 비교적 큰 차이가 있는 두 용제를 동일 용적비로 혼합하여 천연고무망상의 팽윤거동을 조사한 결과, 평형팽윤에서는 두 용제의 상호작용이 상쇄되어 평균적 팽윤상태에 도달하였으나 팽윤의 초기과정에서는 χ 값이 상대적으로 낮은 용제에 대한 선택적 흡수경향이 관찰되었다.

감 사 : 본 연구는 한국과학재단 연구비지원(과제번호: 903-1005-007-2)에 의한 결과로 지원기관에 감사드리며 또한 확산실험 장치설계에 귀중한 조언을 주신 (주)동양현상소에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Crank and G.S. Park, in "Diffusion in Polymers", ed. by J. Crank and G. S. Park, Chap. 1, Academic, New York, 1968.
2. L. R. G. Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity", 3rd ed., Chap. 7, Clarendon, Oxford, 1975.
3. D. J. Buckley and M. Berger, *J. Polym. Sci.*, **56**, 175 (1962).
4. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., p. 89, Clarendon, Oxford, 1975.
5. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **11**, 512 (1943).
6. L. A. Wood, in "Polymer Handbook", ed. by J. Brandrup and E. H. Immergut, 3rd ed., V/7, John Wiley & Sons, New York, 1989.
7. L. R. G. Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity", 3rd ed., p. 141, Clarendon, Oxford, 1975.
8. A. F. M. Banton, "CRC Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters", p. 248, CRC Press, Boston, 1990.
9. P. J. Flory, *Pure Appl. Chem. Macromol. Chem.*, **8**, 1 (1972).
10. J. Hildebrand and R. Scott, "The Solubility of Nonelectrolytes", 3rd ed., Reinhold, New York, 1949.
11. G. M. Bristow and W. F. Watson, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1731; *ibid.*, **54**, 1742 (1958).
12. E. A. Grulke, in "Polymer Handbook", ed. by J. Brandrup and E. H. Immergut, 3rd ed., VII/526, John Wiley & Sons, New York, 1989.
13. E. A. Grulke, *ibid.*, VII/552.
14. A. F. M. Barton, "CRC Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters", p. 242, CRC Press, Boston, 1990.
15. Y. Diamant, G. Marom, and L. J. Broutman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3015 (1981).
16. M. J. Heyes and G. S. Park, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1134 (1955).
17. A. N. Gent and S. Y. Kaang, *J. Poly. Sci.: Poly. Phys. Ed.*, **27**, 893 (1989).
18. A. N. Gent and R. H. Tobias, *J. Poly. Sci.: Poly. Phys. Ed.*, **20**, 2317 (1982).
19. L. Garrido, J. E. Mark, S. J. Clarson, and J. A. Semlyen, *Polym. Comm.*, **25**, 218 (1984).
20. M. Antonietti and H. Sillescu, *Macromolecules*, **18**, 1162 (1985).
21. J. Scanlan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 241 (1965).