



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0012044
(43) 공개일자 2012년02월09일

(51) Int. Cl.

G01N 24/08 (2006.01) G01N 33/44 (2006.01)
G01N 33/483 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0073910

(22) 출원일자 2010년07월30일

심사청구일자 2010년07월30일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울 광진구 군자동 98 세종대학교

(72) 발명자

채영기

서울특별시 광진구 구의3동 현대아파트 202동 401호

최성신

서울특별시 광진구 아차산로70길 62, 현대아파트 308동 702호 (광장동)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

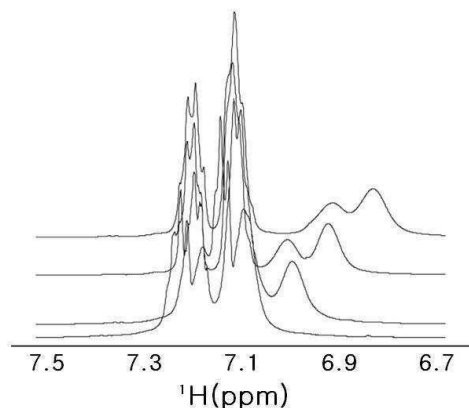
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 고분자의 가교밀도 측정방법 및 노화정도 측정방법

(57) 요약

본원은 고분자의 가교밀도 측정방법 및 노화정도 측정방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 고분자와 프로브(probe) 물질의 혼합물에 대하여 액체-상태 ^1H NMR 분광법을 이용하여 측정한 상기 프로브 물질의 화학적 시프트(chemical shift) 변화로부터 고분자의 가교밀도를 분석하는 것을 포함하는 고분자의 가교밀도 측정방법 및 이를 이용한 고분자의 노화정도 측정방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



특허청구의 범위

청구항 1

상이한 가교밀도를 가지는 복수의 고분자 표준 시료 각각에 액상의 프로브(probe) 물질을 혼합하여 수득한 표준 시료들에 대하여 액체-상태 ^1H NMR 분광법에 의하여 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트(chemical shift)의 변화를 측정하여 상기 고분자 시료의 가교밀도와 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트 변화의 상관 관계 함수를 형성하고;

가교밀도를 측정하고자 하는 고분자 샘플과 상기 프로브 물질을 포함하는 샘플 용액에 대하여 액체-상태 ^1H NMR 분광법에 의하여 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트를 측정한 후 상기 상관 관계 함수를 이용하여 상기 고분자 샘플의 가교밀도를 분석하는 것;

을 포함하는, 고분자의 가교밀도 측정방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 프로브 물질은 탄화수소 액체를 포함하는 것인, 고분자의 가교밀도 측정방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트 변화로서, 상기 고분자의 동공(cavity) 내에 위치하는 상기 프로브 물질에 기인된 소정의 피크의 화학적 시프트와 상기 고분자 외부에 용매로서 존재하는 상기 프로브 물질에 기인된 소정의 피크의 화학적 시프트의 차이를 이용하는 것인, 고분자의 가교밀도 측정방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 고분자는 천연 고무, 합성 고무 또는 합성 고분자를 포함하는 것인, 고분자의 가교밀도 측정방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 프로브 물질은 톨루엔을 포함하는 것인, 고분자의 가교밀도 측정방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트 변화로서, 상기 프로브 물질로서 사용되는 톨루엔의 벤젠 고리 상의 수소 원자에 기인된 화학적 시프트 또는 톨루엔의 메틸기의 수소 원자에 기인된 화학적 시프트를 이용하는 것인, 고분자의 가교밀도 측정방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트 변화로서, 상기 고분자의 동공(cavity) 내에 위치하는 톨루엔의 벤젠 고리 상의 수소 원자에 기인된 화학적 시프트와 상기 고분자 외부에 용매로서 존재하는 톨루엔의 벤젠 고리 상의 수소 원자에 기인된 화학적 시프트의 차이를 이용하는 것인, 고분자의 가교밀도 측정방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트 변화로서, 상기 고분자의 동공(cavity) 내에 위치하는 톨루엔의 메틸기의 수소 원자에 기인된 화학적 시프트와 상기 고분자 외부에 용매로서 존재하는 톨루엔의 메틸기의 수소 원자에 기인된 화학적 시프트의 차이를 이용하는 것인, 고분자의 가교밀도 측정방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기한 가교밀도를 가지는 복수의 고분자 표준 시료는, 고분자 시료 각각에 강화 충전제(reinforcing filler)로서 카본 블랙을 서로 상이한 양으로 첨가하여 수득되는 것인, 고분자의 가교밀도 측정방법.

청구항 10

상기한 노화(aging) 정도를 가지는 복수의 고분자 표준 시료 각각에 대하여 가교밀도를 측정하여 고분자의 노화 정도-가교밀도 상관 관계 함수를 형성하고;

상기 복수의 고분자 표준 시료 각각에 액상의 프로브(probe) 물질을 혼합하여 수득한 표준 시료들에 대하여 액체-상태 ^1H NMR 분광법에 의하여 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트(chemical shift)의 변화를 측정하여 상기 고분자 시료의 가교밀도와 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트 변화의 상관 관계를 나타내는 고분자 가교밀도-프로브 화학적 시프트 상관 관계 함수를 형성하고;

노화정도를 측정하고자 하는 고분자 샘플과 상기 프로브 물질을 포함하는 샘플 용액에 대하여 액체-상태 ^1H NMR 분광법에 의하여 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트를 측정한 후 상기 고분자 가교밀도-프로브 화학적 시프트 상관 관계 함수를 이용하여 상기 고분자 샘플의 가교밀도를 계산하고;

상기 계산된 상기 고분자 샘플의 가교밀도를 이용하여 고분자의 노화-가교밀도 상관 관계 함수로부터 상기 고분자 샘플의 노화정도를 분석하는 것;

을 포함하는,

고분자의 노화정도 측정방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 프로브 물질은 탄화수소 액체를 포함하는 것인, 고분자의 노화정도 측정방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트 변화로서, 상기 고분자의 동공(cavity) 내에 위치하는 상기 프로브 물질에 기인된 소정의 피크의 화학적 시프트와 상기 고분자 외부에 용매로서 존재하는 상기 프로브 물질에 기인된 소정의 피크의 화학적 시프트의 차이를 이용하는 것인, 고분자의 노화정도 측정방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 고분자는 천연 고무, 합성 고무 또는 합성 고분자를 포함하는 것인, 고분자의 노화정도 측정방법.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 프로브 물질은 톨루엔을 포함하는 것인, 고분자의 노화정도 측정방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트 변화로서, 상기 프로브 물질로서 사용되는 톨루엔의 벤젠 고리 상의 수소 원자 또는 또는 톨루엔의 메틸기의 수소 원자에 기인된 화학적 시프트를 이용하는 것인, 고분자의 노화정도 측정방법.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 고분자의 가교밀도 측정방법 및 노화정도 측정방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 고분자와 프로브(probe) 물질의 혼합물에 대하여 액체-상태 ^1H NMR 분광법을 이용하여 측정한 상기 프로브 물질의 화학적 시프트(chemical shift) 변화로부터 고분자의 가교밀도를 분석하는 것을 포함하는 고분자의 가교밀도 측정방법 및 이를 이용한 고분자의 노화정도 측정방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 산업상 응용을 위한 중요한 탄성중합체(elastomer)로서, 천연 고무(NR)는 광범위한 연구의 대상이었다. 황과 같은 경화제(Curatives) 및 경화 촉진제, 그리고 카본 블랙과 실리카와 같은 강화 충전제(reinforcing filler)가 첨가되어 화학적 및 기계적 특성을 향상시킨다. 카본 블랙은 고무 복합체에 통상적으로 사용되는 강화 충전제이다. 고무 복합체의 카본 블랙 함량은 경화 특성, 결합 고무(bound rubber) 함량, 및 가교밀도에 영향을 미친다[참조문헌 11-13]. 고무 가황물의 가교밀도는 모듈러스(modulus), 경도, 탄성, 판단신율(elongation at break), 열 축적(heat build-up) 등과 같은 물리적인 성질들을 결정한다[참조문헌 14]. 고무 복합체의 가교밀도는 열적 노화에 의해 변화한다고 보고되었다[참조문헌 14-19].

[0003] NMR 분광법은 분자구조의 조사에 관하여 선택되는 방법 중 하나이다. NMR 분광법이 가져오는 많은 장점들 중 하나는 비파괴적 성질이고, 따라서 동일한 시료를 NMR 튜브로부터 꺼내어 다른 유형의 분석에 사용될 수 있다. 고무의 물리적 성질 때문에, 많은 연구들은 고체-상태 NMR 분광법 및 현미경 검사법으로 행하여졌다[참조문헌 1-6]. NMR의 실질적인 적용은 고분자들의 중요한 기계적 특성과 관련된 가교밀도의 평가이다. 상기 가교밀도는 고체 고분자 내의 기공들 또는 동공들의 크기와 관련이 있다. 예를 들어, 자기 이완(magnetic relaxation)[참조문헌 7] 및 쌍극자 상관 효과(dipolar-correlation effect)[참조문헌 8]와 같은, 가교밀도에 대한 정보를 얻기 위한 몇 가지 유용한 NMR 파라미터(parameter)들이 있다. 이러한 방법들은 상기 고분자 자체의 NMR 파라미터들을 직접적으로 관찰한다. 몇몇의 연구자들은 메조세공 실리카겔 내의 기공 크기와 그들의 분포를 결정하

기 위하여 ^{129}Xe 를 사용하여 왔다[참조문헌 9-10].

- [0004] 몇 가지 유용한 파라미터들이 고체 상태 NMR 실험으로부터 추출될 수 있었음에도 불구하고, 가교밀도와 T_1 및 T_2 와 같은 파라미터들 사이의 상관 관계는 좀처럼 명백하게 주어지지 않았다. 하나의 드문 경우는 2 개의 작은 ^{13}C 시그널들 사이의 강도 비율을 기초로 하여 뚜렷한 경향이 보이지 않았을지라도 그러한 관계를 명백히 보여줬던 Sakdapipanich 등으로부터의 보고이다[참조문헌 20]. ^{129}Xe NMR은 화학적 시프트와 용매 팽윤의 정도 사이의 약간의 선형 관계를 그릴 수 있었지만, 상기 선형성은 단지 그들 데이터의 서브셋(subset)에만 적용되었다.
- [0005] 그러나, 상기한 바와 같은 종래 기술들은 시험 조건 설정이 어렵고 또한 측정 절차가 복잡하고 많은 시간이 필요하다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 상기 고분자의 기교 밀도를 측정하고 이러한 가교밀도 측정으로부터 고분자의 노화정도를 측정할 수 있는 방법에 관한 결과, 프로브 물질과 혼합된 고분자에 대하여 액체 상태의 1 차원- ^1H NMR을 측정하여 상기 프로브 물질의 화학적 시프트의 변화를 관찰함으로써 상기 고분자의 가교밀도를 측정할 수 있음을 발견하여 본원을 완성하였다.
- [0007] 이에, 본원은, 고분자와 프로브(probe) 물질의 혼합물에 대하여 액체-상태 ^1H NMR 분광법을 이용하여 측정된 상기 프로브 물질의 화학적 시프트(chemical shift) 변화로부터 고분자의 가교밀도를 분석하는 것을 포함하는 고분자의 가교밀도 측정방법 및 이를 이용한 고분자의 노화정도 측정방법을 제공하고자 한다.
- [0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본원의 일 측면은, 상이한 가교밀도를 가지는 복수의 고분자 표준 시료 각각에 액상의 프로브(probe) 물질을 혼합하여 수득한 표준 시료들에 대하여 액체-상태 ^1H NMR 분광법에 의하여 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트(chemical shift)의 변화를 측정하여 상기 고분자 시료의 가교밀도와 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트 변화의 상관 관계 함수를 형성하고; 가교밀도를 측정하고자 하는 고분자 샘플과 상기 프로브 물질을 포함하는 샘플 용액에 대하여 액체-상태 ^1H NMR 분광법에 의하여 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트를 측정한 후 상기 상관 관계 함수를 이용하여 상기 고분자 샘플의 가교밀도를 분석하는 것:을 포함하는, 고분자의 가교밀도 측정방법을 제공한다.
- [0010] 본원의 다른 측면은 상기 고분자의 가교밀도 측정방법을 이용한 고분자의 노화정도 (degree of aging) 측정방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0011] 본원에 의하여, 액상 프로브 물질과 혼합된 고분자에 대하여 액체 상태의 1 차원- ^1H NMR을 측정하여 상기 프로브 물질의 화학적 시프트의 변화를 관찰함으로써 상기 고분자의 가교밀도를 용이하게 측정할 수 있고, 또한 상기 측정된 가교밀도를 이용하여 상기 고분자의 노화정도도 용이하게 분석할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1a 내지 도 1c는 본원의 일 실시예에 있어서 카본 블랙의 함량이 다른 고무 복합체의 ^1H NMR 스펙트럼의 적층된 플롯을 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 본원의 일 실시예에 있어서 카본 블랙 함량과 벌크 톨루엔의 메틸 양성자의 화학적 시프트로부터 천연 고분자의 동공 내 톨루엔의 메틸 양성자 화학적 시프트의 변위 사이의 상관 관계를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본원의 일 실시예에 있어서 겔보기 가교밀도와 벌크 톨루엔의 메틸 양성자 화학적 시프트로부터의 메틸

양성자 화학적 시프트의 변위 사이의 상관 관계를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 있어서 톨루엔과 동공의 고무 벽 사이의 차등적 상호작용을 나타낸 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0014] 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다.
- [0015] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0016] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ (하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0017] 본원의 일 측면은, 상이한 가교밀도를 가지는 복수의 고분자 표준 시료 각각에 액상의 프로브(probe) 물질을 혼합하여 수득한 표준 시료들에 대하여 액체-상태 ^1H NMR 분광법에 의하여 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트(chemical shift)의 변화를 측정하여 상기 고분자 시료의 가교밀도와 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트 변화의 상관 관계 함수를 형성하고; 가교밀도를 측정하고자 하는 고분자 샘플과 상기 프로브 물질을 포함하는 샘플 용액에 대하여 액체-상태 ^1H NMR 분광법에 의하여 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트를 측정한 후 상기 상관 관계 함수를 이용하여 상기 고분자 샘플의 가교밀도를 분석하는 것:을 포함하는, 고분자의 가교밀도 측정방법을 제공한다.
- [0018] 예시적 구현예에 있어서, 상기 프로브 물질은 탄화수소 액체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 프로브 물질은 지방족 또는 방향족 탄화수소를 포함하는 것일 수 있다. 상기 방향족 탄화수소의 예로서 톨루엔을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 예시적 구현예에 있어서, 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트 변화로서, 상기 고분자의 동공(cavity) 내에 위치하는 상기 프로브 물질에 기인된 소정의 피크의 화학적 시프트와 상기 고분자 외부에 용매로서 존재하는 상기 프로브 물질에 기인된 소정의 피크의 화학적 시프트의 차이를 이용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트 변화로서, 상기 고분자의 동공(cavity) 내에 위치하는 톨루엔의 벤젠 고리 상의 수소 원자에 기인된 화학적 시프트와 상기 고분자 외부에 용매로서 존재하는 톨루엔의 벤젠 고리 상의 수소 원자에 기인된 화학적 시프트의 차이를 이용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다른 구현예에 있어서, 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트 변화로서, 상기 고분자의 동공(cavity) 내에 위치하는 톨루엔의 메틸기의 수소 원자에 기인된 화학적 시프트와 상기 고분자 외부에 용매로서 존재하는 톨루엔의 메틸기의 수소 원자에 기인된 화학적 시프트의 차이를 이용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 예시적 구현예에 있어서, 상기 고분자는 천연 고무, 합성 고무 또는 합성 고분자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 고분자는 천연 고무, 폴리올레핀계 고분자, 폴리아크릴계 고분자, 폴리우레탄계 고분자, 디엔 고무 복합체, 부타디엔 고무 복합체, 스티렌-부타디엔 고무 복합체 또는 부틸 고무 복합체일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 예시적 구현예에 있어서, 상기 상이한 가교밀도를 가지는 복수의 고분자 표준 시료는, 고분자 시료 각각에 강화 충전제(reinforcing filler)로서 카본 블랙을 서로 상이한 양으로 첨가하여 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 고분자의 첨가된 카본 블랙의 양은 상기 고분자의 가교밀도에 영향을 미치며, 또한, 상기 가교밀도는 고분자의 노화정도와의 관련이 있다. 이에, 일 구현예에 있어서, 카본 블랙-강화된 고분자의 가교(crosslink) 밀도는 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 ^1H 화학적 시프트(shift)와 서로 관련

되어 있고, 상기 고분자의 가교밀도는 또한 상기 고분자의 노화정도와의 관련이 있다.

[0022] 일 구현예에 있어서, 상기 프로브 물질의 분자들을 고무 등과 같은 고분자 내부의 동공으로 확산시킴으로써 상기 고분자의 내부 구조를 분석할 수 있다. 예를 들어, 상기 프로브 물질의 분자들은 상이한 가교밀도를 가진 고분자 시료들에 대하여 다르게 반응할 것이다. 또한, 상기 고분자 시료의 외부에 존재하는 상기 프로브 물질의 분자들과 상기 고분자 시료의 내부로 확산된 상기 프로브 물질의 분자들 각각에 기인된 화학적 시프트 차이는 고분자 시료의 겉보기 가교밀도와 선형 관계에 있을 수 있다. 이에, 고분자 시료의 가교밀도는 어떠한 특별한 장치 없이 일반적인 NMR 장치를 이용하여 용이하게 분석될 수 있으며, 또한, 어떤 특정 소프트웨어를 필요로 하지 않는다. 또한, 고분자의 노화가 진행됨에 따라 가교밀도가 증가하기 때문에 상기 가교밀도 측정방법은 고분자의 노화정도를 측정하는 것에 적용될 수 있다.

[0023] 본원의 다른 측면은, 상이한 노화(aging) 정도를 가지는 복수의 고분자 표준 시료 각각에 대하여 가교밀도를 측정하여 고분자의 노화-가교밀도 상관 관계 함수를 형성하고; 상기 복수의 고분자 표준 시료 각각에 액상의 프로브(probe) 물질을 혼합하여 수득한 표준 시료들에 대하여 액체-상태 ^1H NMR 분광법에 의하여 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트(chemical shift)의 변화를 측정하여 상기 고분자 시료의 가교밀도와 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트 변화의 상관 관계를 나타내는 고분자 가교밀도-프로브 화학적 시프트 상관 관계 함수를 형성하고; 노화정도를 측정하고자 하는 고분자 샘플과 상기 프로브 물질을 포함하는 샘플 용액에 대하여 액체-상태 ^1H NMR 분광법에 의하여 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트를 측정한 후 상기 고분자 가교밀도-프로브 화학적 시프트 상관 관계 함수를 이용하여 상기 고분자 샘플의 가교밀도를 계산하고; 상기 계산된 상기 고분자 샘플의 가교밀도를 이용하여 고분자의 노화정도-가교밀도 상관 관계 함수로부터 상기 고분자 샘플의 노화정도를 분석하는 것:을 포함하는, 고분자의 노화정도 측정방법을 제공한다.

[0024] 예시적 구현예에 있어서, 상기 프로브 물질은 탄화수소 액체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 예시적 구현예에 있어서, 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트 변화로서, 상기 고분자의 동공(cavity) 내에 위치하는 상기 프로브 물질에 기인된 소정의 피크의 화학적 시프트와 상기 고분자 외부에 용매로서 존재하는 상기 프로브 물질에 기인된 소정의 피크의 화학적 시프트의 차이를 이용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 예시적 구현예에 있어서, 상기 고분자는 천연 고무, 합성 고무 또는 합성 고분자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 예시적 구현예에 있어서, 상기 프로브 물질은 톨루엔을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 예시적 구현예에 있어서, 상기 프로브 물질의 소정의 피크의 화학적 시프트 변화로서, 상기 프로브 물질로서 사용되는 톨루엔의 벤젠 고리 상의 수소 원자 또는 또는 톨루엔의 메틸기의 수소 원자에 기인된 화학적 시프트를 이용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 상기 본원의 고분자의 가교밀도 측정방법에 대하여 기술된 내용은 모두 상기 고분자의 노화정도 측정방법에도 적용될 수 있는 바, 그 기재 생략한다.

[0030] 이하, 실시예에 의하여 본원에 대하여 자세히 설명하나, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] **[실시예]**

[0032] **천연고무(NR) 복합체의 제조**

[0033] 4 개의 강화된 카본 블랙 천연고무 복합체를 제조하기 위해, 고무(STR OL), 카본 블랙(N330), 분해방지제(*N*-페닐-*N'*-(1,3-디메틸부틸)-*p*-페닐렌디아민(HPPD) 1.5 phr 및 왁스 2.0 phr), 경화 촉진제(스테아르산 2.0 phr 및 ZnO 3.0 phr), 및 경화제(*N*-삼차-부틸-2-벤조티아졸 술펜아미드(TBBS) 1.8 phr 및 황 1.2 phr)를 혼합 및 경화하였다. 상기 4 개의 카본 블랙 함량으로 각각 20.0, 40.0, 60.0 및 80.0 phr을 사용하였고, 상기 복합체의 혼합은 반죽기(Kneader) 타입의 믹서를 사용하여 수행하였고, 상기 경화는 $140 \times 140 \times 2 \text{ mm}^3$ 의 압축 몰드 내 160°C에서 30분 동안 수행하였다. 상기 시료들은 대류 오븐에서 70°C에서 100 일 동안 노화시켰다.

[0034] **결합 고무 함량의 측정**

[0035] 상기 천연고무(NR) 복합체의 시료에 포함된 결합 고무(bound rubber)의 함량은 실온에서 7 일 및 1 일 동안 각각 톨루엔 및 *n*-헥산으로 상기 원료들 같은 결합되지 않은 물질 및 자유 고무(결합되지 않는 고무)를 추출하여 측정하였다. 그리고 나서 상온에서 2 일 동안 건조시켰다. 상기 "결합 고무"는 상기 천연고무(NR) 복합체의 시료에 한 성분으로서 포함된 고무를 의미한다. 따라서, 상기 추출 전후의 시료들의 중량을 측정하였고, 상기 결합 고무 함량은 $R_b(\%) = 100 \times \{W_{fg} - W_t [m_f / (m_f + m_r)]\} / \{W_t [m_r / (m_f + m_r)]\}$ 으로 계산하였다. 여기서 R_b 는 결합 고무 함량이고, W_{fg} 는 충전제 및 겔의 중량이고, W_t 는 시료의 중량이고, m_f 는 복합체에서의 충전제의 분획(fraction)이고, m_r 은 복합체에서의 고무의 분획이다.

[0036] 겔보기 가교밀도의 측정

[0037] 상기 열적 노화 전후의 상기 가황물의 겔보기 가교밀도는 팽윤법에 의해 측정되었다. 상기 시료들에서 유기 첨가물은 각각 THF으로 3 일 및 *n*-헥산으로 2 일 동안 추출하여 제거시켰고, 그리고 나서 상온에 2 일 동안 건조시켰다. 상기 유기 추출된 재료의 시료들의 중량을 측정하였다. 상기 시료들은 톨루엔 내에서 2 일 동안 침윤시켰고, 팽창 시료들의 중량을 측정하였다. 상기 팽창 비율(Q)은 $Q = (W_s - W_u) / W_u$ 의 방정식을 통해 계산하였으며, 여기서 W_s 및 W_u 는 각각 부풀거나 부풀지 않은 시료들의 중량이다. 상기 팽창 비율의 역수(1/Q)는 상기 겔보기 가교밀도로서 사용하였다.

[0038] NMR 시료의 제조

[0039] 상기 고무 시편(strips)은 1 일 동안 톨루엔 내에 침윤시켰고, 과량의 용매는 중력을 이용하여 제거시켰다. 상기 시편은 5 mm의 NMR 튜브 안에 투입하였고, 충분한 양의 치환된 중수소 클로로포름을 상기 시편이 잠기도록 첨가하였다.

[0040] NMR 실험

[0041] 모든 스펙트럼은 298 K 에서 Bruker Avance II 500 분광계(Bruker, 독일)로 수집하였다. 상기 스펙트럼의 폭은 10,000 Hz이고, 전체 데이터 포인트는 32,768이고, 및 스캔 수는 16 이었다. 코사인 제곱 윈도우 함수(cosine squared window function)는 푸리에 변환(Fourier transform) 전에 적용하였다. 상기 상 보정(phase correction) 후, 상기 스펙트럼 내부의 TMS 주파수를 0 ppm 으로 조절하여 기준으로 하였다. 링 양성자들(ring protons)과 메틸 양성자들의 화학적 시프트를 측정하였다. 상기 스펙트럼의 데이터는 마이크로 엑셀에 적용하였고, 상기 화학적 시프트의 변화는 카본 블랙 함량 또는 상기 가교밀도에 대하여 플롯팅시켰다.

[0042] 실험 결과

[0043] 상기 NMR 시료는 불균질, 즉, 액체 클로로포름에서 고체 고무 복합체이므로, 쉬밍(shimming)이 어렵다. 일부 시료들은 수득되는 록 레벨(lock level)이 보통의 액체 시료들 만큼 높게 상승하지는 않았지만, 자동 구배쉬밍(automatic gradient shimming, 또는 탑 쉬밍(Top shimming))이 실행되고 수행될 수 있었다. 다른 시료들은 자동 쉬밍은 가능하지 않았고, 이에 수동으로 쉬밍되었다. 따라서, 톨루엔 공명은 낮은 수준의 쉬밍(shimming)으로 인하여 부분적으로 피크가 브로드닝(broadening)된 것으로 보였다. 상기 피크의 브로드닝에 대한 다른 원인은 화학적 교환(chemical exchange) 때문이었다.

[0044] 다양한 카본 블랙 함량을 가진 새로운 고무 복합체 시편으로부터 얻어진 4 개의 스펙트럼 적층 플롯(plot)을 도 1a 내지 도 1c에 나타내었다. 도 1a 내지 도 1c에 나타난 바와 같이, 상기 4 개의 스펙트럼은 각각 20, 40, 60 및 80% 의 카본 블랙 함량을 나타낸다. 도 1(a)는 방향족 양성자 공명, 도 1(b)는 메틸 양성자 공명 및 도 1(c)는 TMS 공명을 나타낸다. 도 1(a) 및 도 1(b)를 참조하면, 방향족 및 메틸 공명은 2 개의 그룹으로 명료하게 분할되었고, 상기 고무 시편의 외부 및 내부의 톨루엔 분자들로부터 수득된 결과와 일치했다. 상기 카본 블랙의 함량이 20 에서 80 phr 까지 증가함에 따라 톨루엔 분자들로부터의 방향족 및 메틸 시그널들은 모두 업필드(up-field)로 이동하였음을 쉽게 알 수 있다. 상기 방향족 시그널들이 더 심한 오버랩을 나타내었기 때문에, 상기 메틸 공명들은 카본 블랙 함량의 함수로서 추적하기에 더 적합하다고 간주하였고, 그러므로 상기 분석에 선택되었다. 도 1(c)를 참조하면, 상기 TMS로부터의 메틸 공명들은 톨루엔의 메틸 공명들과 동일한 경향을 보여주었으나, 상기 톨루엔 메틸기들보다 더 복잡한 형태를 보여주었다. 상기 경향은 도 2에서 명백하게 보여진다. 도 2는 카본 블랙 함량과 벌크 톨루엔의 화학적 시프트로부터의 메틸 양성자의 화학적 시프트의 변위 사이의 상관 관계를 나타낸 그래프로서, 새롭게 제조된 고무 시편과 노화된 시편의 데이터가 일렬로(side by

side) 나타났다. 도 2에 나타난 바와 같이, 사각형 및 원은 각각 톨루엔과 TMS를 나타낸다. 또한, 채워진 기호 및 비어 있는 기호는 각각 노화되지 않은 시료 및 노화된 시료를 나타낸다. 상기 외부의 톨루엔으로부터의 시그널 또한 다소 업필드(up-field)로 이동하고, 브로드닝된다는 것을 관찰할 수 있고, 이는 부분적으로 시료 주위의 불균일한 자기장 때문이다. 더욱이, 상기 외부의 톨루엔은 고무 시편의 외부 표면과 상호 작용할 수 있어, 이러한 것은 상기 NMR 분석 시그널에 영향을 미친다. 따라서, 화학적 시프트 변화를 측정했을 때, 상기 시료 및 기준(reference) 톨루엔 액체의 시그널들 사이의 차이가 아닌, 동일한 시료에서 2 개의 메틸 시그널들 사이의 차이를 측정했다. 상기 기준 톨루엔 액체는 2.34 ppm에서 메틸 시그널을 보인 반면, 실제 시료들의 외부 톨루엔은 2.29 내지 2.33 ppm 사이에서 메틸 시그널이 나타났다. 실제 화학적 시프트의 값은 카본 블랙 함량과 상호 관련되지 않았으며, 이것은 실험 당시에 상기 시료들과 자기장 모두의 불균질성의 변화량을 나타낸다.

[0045] 상기 노화되지 않은 시료 시편들 및 노화된 시료 시편들의 내부 구조는 프로브로서 톨루엔 분자들을 사용하여 관찰되었다. 상기 노화된 시편들은 모든 카본 블랙 함량에 대하여 노화되지 않은 것들보다 화학적 시프트에서 더 큰 변화를 보여주었다. 60 phr 카본 블랙 함량을 가진 노화된 시료는 80 phr 카본 블랙을 가진 노화되지 않은 시료의 화학적 시프트(0.23 ppm)에 필적하는 화학적 시프트 변화(0.24 ppm)를 보여주었다. 상기 화학적 시프트 대 노화 시간의 표준 곡선을 얻는 경우, 노화정도를 평가하는데 사용될 수 있다. 그러므로, NMR은 종래 가장 많이 사용되는 팽윤법 보다 더 좋은 대안을 제공할 수 있다.

[0046] 또한, 상기 카본 블랙 함량이 20 에서 80 phr 까지 증가하면서, 상기 고무 시료 내에 포함된 결합 고무(bound rubber) 함량은 50 에서 87% 까지 증가하였다. 상기 증가된 결합 고무 함량은 물리적 성질의 카본 블랙-고무 상호작용에 의해 가교밀도를 증가시킬 수 있고, 이는, 화학적 시프트에 영향을 미칠 수 있다. 상기 가교밀도는 또한 카본 블랙 함량의 증가와 함께 증가되었다. 상기 노화 시료들의 가교밀도는 노화되지 않은 것의 가교밀도 보다 높았다. 상기 열적 노화 전과 후의 시료들의 겔보기 가교밀도를 표 1에 나타내었다.

[0047] [표 1]

카본 블랙 함량 (phr)	열적 노화 전 (1/Q)	열적 노화 후 (1/Q)
20	0.270	0.307
40	0.375	0.444
60	0.478	0.584
80	0.580	0.712

[0048]

[0049] 표 1은 70℃에서 100 일 동안 열적 노화 전후의 강화된 카본 블랙 NR 복합체들의 겔보기 가교밀도(1/Q)를 나타낸다. 또한 상기 화학적 시프트 변화를 도 3에 나타냈고, 이는 겔보기 가교밀도(1/Q)의 함수로서 플롯팅되었다. 도 3은, 겔보기 가교밀도와 벌크 톨루엔의 메틸 양성자 화학적 시프트로부터의 메틸 양성자 화학적 시프트의 변위 사이의 상관 관계를 나타낸 그래프로서, 새롭게 제조된 고무 시편과 노화된 시편으로부터의 데이터를 함께 플롯팅하였다. 그러나, TMS 피크 위치들에 포함된 오차들은 크기때문에, TMS 피크는 도 3에 포함하지 않았다. 도 3에 나타난 바와 같이, 상기 겔보기 가교밀도와 벌크 톨루엔의 메틸 양성자 화학적 시프트로부터의 메틸 양성자 화학적 시프트 변위 사이의 상관 관계는 매우 좋았다($r^2 = 0.993$). 상기 선형 곡선 피팅(linear curve fitting)은 방정식 $y = 0.6366x - 0.1408$ 로 산출되었다. 이는 상기 화학적 시프트가 겔보기 가교밀도의 모든 0.1 마다 약 0.06 씩 증가되었다는 것을 의미한다.

[0050] 상기 내부의 톨루엔 분자들의 겔보기 화학적 시프트는 상기 톨루엔과 동공의 고무 벽 사이의 차등적 상호작용(differential interaction)에 의해 영향을 받았다. 상기 고무로 근접할수록, 톨루엔 화학적 시프트의 변화가 더 커졌다. 이는 본원에서 분석된 고무가 단량체 단위당 하나의 이중 결합을 포함하는 폴리이소프렌 사슬들로 구성되어 있기 때문이다. 상기 고무 벽 근처의 톨루엔 분자들처럼, 상기 폴리이소프렌 사슬의 π -전자들로부터 기인된 자기 이방성은 π -전자들 역시 풍부한 상기 톨루엔 분자들의 전자 구름과 상호작용할 것이다. 이는 반 데르 발스의 접촉 상호작용으로 보여질 수 있기 때문에[참조문헌 21], 상기 영향은 상기 벽으로부터 매우 밀접한 영역으로 제한되어야 한다. 상기 화학적 시프트 변화의 원인인 상기 톨루엔과 동공의 고무 벽 사이의 차등적 상호작용을 도 4에 나타내었다. 도 4에 나타난 바와 같이, 상기 전자 환경은 3 개의 상이한 영역(A, B 및 C)으로 나눌 수 있으며, A 영역은 상기 고무의 외부, B 영역은 상기 고무 내에서의 동공, 및 C 영역은 상기 고무의 벽(어두운 영역)에 더 근접한 동공 부분이다. 상기 고무의 분자들 내부(B 및 C)와 외부(A)의 톨루엔 분자들은 느린 교환을 경험하고, 관찰된 것처럼 분리된 시그널들을 가져온다. 상기 더 좁은 시그널은 상기 벌크 용

매 중 톨루엔에 해당되고, 상기 더 넓은 시그널은 상기 고무의 내부의 톨루엔에 해당된다. 상기 C 영역의 톨루엔 분자는 B 영역의 분자들보다 고무로부터 전자적 영향을 더 강하게 경험한다. 상기 B 와 C 영역에서의 톨루엔 분자들은 빠르게 교환되고, 평균적인 화학적 시프트 및 더 넓은 피크 모양을 가져온다. 상기 동공이 충분히 크면, 상기 C 영역에서의 분자들은, 상기 B 영역에서의 분자들보다 수적으로 열세가 될 것이다. 그러나, 상기 동공이 수축함에 따라, 상기 C 및 B 영역에서의 톨루엔 분자들의 수의 차이는 감소할 것이고, 상기 피크는 넓어지고 이동(shift)하게 될 것이다. 실제로, 이는, 상기 외부 톨루엔이 업필드로 이동하였는지에 대하여도 설명할 수 있다. 상기 외부 톨루엔 분자들은 상기 고무와 상호작용할 수 있고, 2 개의 종(species)을 만들며, 하나는 상기 고무에 더 가깝고, 다른 하나는 그렇지 않다. 상기 내부 톨루엔 분자들과 다르게, 외부 톨루엔 분자들은 거시적 차원에서 대부분 액체로 있고, 내부 톨루엔 분자들보다 더 선명한 공명을 가져온다. 상기 고무 시편의 형상은 서로 매우 유사했으나, 몇몇의 불가피한 차이가 있어야 했고, 상이한 전자적 및 자기적 환경을 만들어 화학적 시프트 변화의 차이를 유도하였다.

[0051] 또한, 상기 메틸 피크의 폭을 측정했다. 상기 피크의 반치폭(peak widths at half heights)은 20, 40, 60 및 80 phr 의 카본 블랙 함량 각각에서, 노화되지 않은 시료들에 대하여 각각 8.3, 18.6, 18.5 및 21.4 Hz 이었고, 노화된 시료들에 대하여는 7.8, 15.4, 22.1 및 30.8 Hz 이었다. 이는 상기 피크 시프트의 경향을 정확하게 따르지 않았지만, 상기 피크가 상기 카본 블랙 함량에 따라 넓어졌다고 개략적으로 말할 수 있다. 상기 분석은 상기 피크 폭이 화학적 교환뿐만 아니라 자기적 불균질성의 합계를 반영하기 때문에 다소 복잡하다. 상기에서 언급한 바와 같이, 최적의 프로브 쉬밍(shimming)은 상기 시료의 불균질성에 의해 방해 받았다. 그럼에도 불구하고, 가장 높은 카본 블랙 함량을 가진 시료의 피크가 가장 넓어졌고, 그것은 상기 동공 내에서 톨루엔 분자들의 신속한 교환의 아이디어를 뒷받침한다.

[0052] 상기한 바에 기초하여, 상기 고무 내부의 빈 동공의 부피는 상기 화학적 시프트 변화가 더 커졌기 때문에 상기 고무 복합체가 노화함에 따라 수축한다고 볼 수 있다. 이것은, 상기 고무 사슬이 노화 공정의 과정에서 더욱 엉킴에 따라 새로운 고무 시료의 더 큰 동공들이 더 작은 것들로 나뉘어진다는 사실과 일치한다.

[0053] 이런 종류의 분석을 수행하기 위해, 상기 고무 시료를 상기 용매와 평형을 유지시키는 것이 필요하다. 상기 결과(데이터 미도시)에 따르면, 상기 용매 분자들은 2 시간 미만 내에 상기 고무 내부의 동공들로 확산될 수 있었다. NMR 또는 팽윤법에 사용된 고무 시료는 미리 정화시키고, 상기 평형을 이루도록 하여야 한다. NMR에 의해 상기 고무 시료를 분석하는데 10분 미만이 소요된다. 상기 NMR을 기초로 하는 방법은 실제로 팽윤 현상을 통상의 현재 방법에 대한 실용적 대안일 수 있다.

[0054] 상기 프로브로서 톨루엔 분자들을 확산시킴으로써 고무의 내부 구조를 분석했다. 상기 톨루엔 분자들은 상이한 카본 블랙 함량 또는 가교밀도를 가진 고무 시료들에 대하여 다르게 반응했다. 2 가지 톨루엔 종의 화학적 시프트 차이는 NR 복합체의 겉보기 가교밀도와 선형 관계에 있음이 발견되었다. 상기 방법을 사용함으로써, 상기 가교밀도는 어떠한 특별한 장치 없이 NMR 기계의 표준 설정으로 측정될 수 있다. 상기 실험 후 상기 분석은 또한 단순하고, 어떤 특정 소프트웨어를 필요로 하지 않는다. 노화가 진행됨에 따라 상기 가교밀도가 증가하기 때문에 상기 방법은 고무 복합체의 노화정도를 측정하는 것에 확대 적용될 수 있다.

[0055] 참조 문헌

[0056] (1) Demco, D. E.; Hafner, S.; Fulber, C.; Graf, R.; Spiess, H. W. The Journal of Chemical Physics 1996, 105, 11285-11296.

[0057] (2) Sotta, P.; Fulber, C.; Demco, D. E.; Blumich, B.; Spiess, H. W. Macromolecules 1996, 29, 6222-6230.

[0058] (3) Kuhn, W.; Barth, P.; Denner, P.; Muller, R. Solid State Nuclear Magnetic Resonance 1996, 6, 295-308.

[0059] (4) Graf, R.; Demco, D. E.; Hafner, S.; Spiess, H. W. Solid State Nuclear Magnetic Resonance 1998, 12, 139-152.

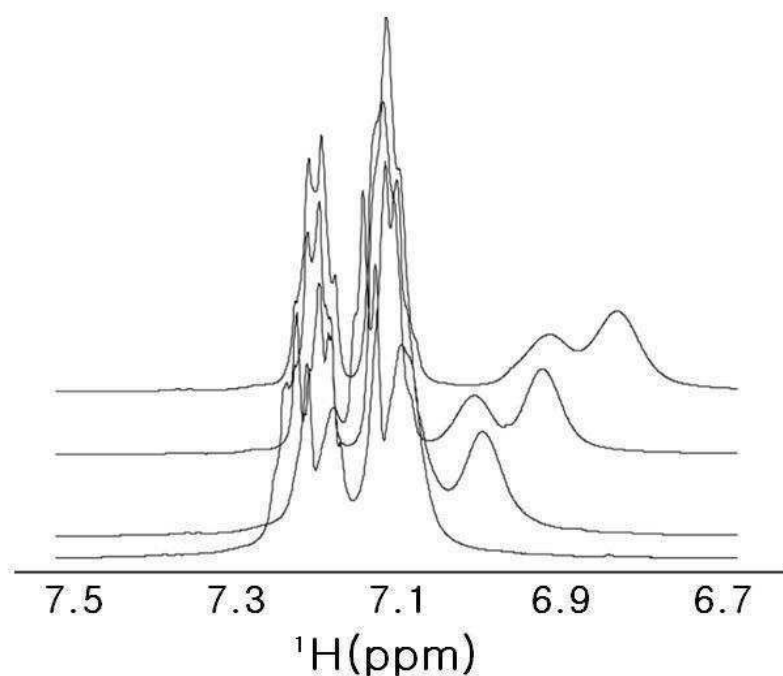
[0060] (5) Schneider, M.; Demco, D. E.; Blumich, B. Journal of Magnetic Resonance 1999, 140, 432-441.

[0061] (6) Schneider, M.; Gasper, L.; Demco, D. E.; Blumich, B. The Journal of Chemical Physics 1999, 111, 402-415.

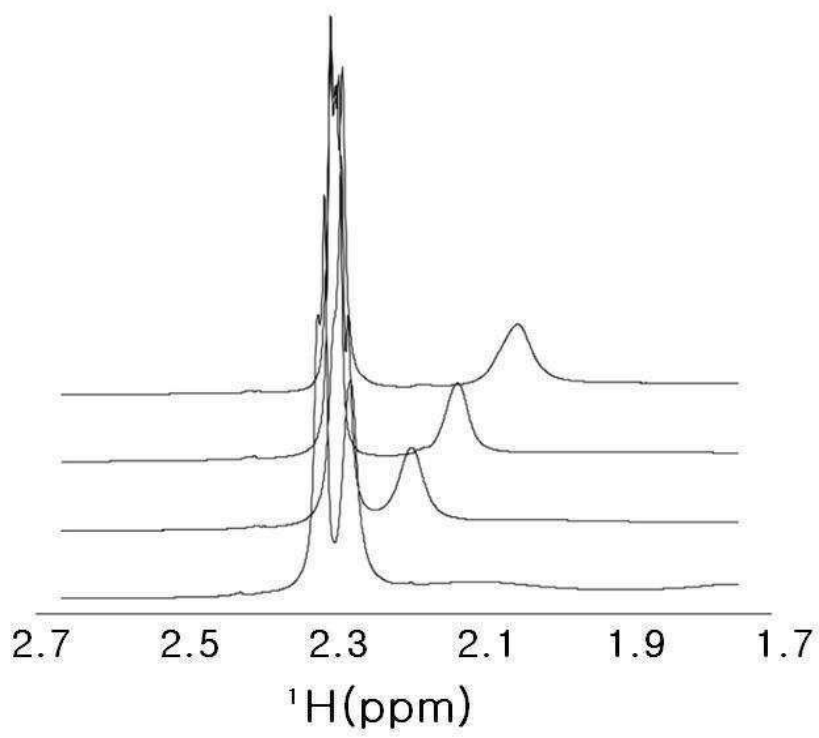
- [0062] (7) Litvinov, V. M.; Dias, A. A. *Macromolecules* 2001, 34, 4051-4060.
- [0063] (8) Garbarczyk, M.; Grinberg, F.; Nestle, N.; Kuhn, W. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 2001, 39, 2207-2216.
- [0064] (9) Parker, W. O.; Ferrando, A.; Ferri, D.; Canepari, V. *Macromolecules* 2007, 40, 5787-5790.
- [0065] (10) Telkki, V. V.; Lounila, J.; Jokisaari, J. *Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109, 757-763.
- [0066] (11) Devlin, E. F. *Rubber Chem. Technol.* 1986, 59, 666-670.
- [0067] (12) Choi, S.-S. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 93, 1001-1006.
- [0068] (13) Choi, S.-S.; Hwang, K.-J.; Kim, B.-T. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 98, 2282-2289.
- [0069] (14) Morrison, N. J.; Porter, M. *Rubber Chem. Technol.* 1984, 57, 63-85.
- [0070] (15) Choi, S.-S. *Bull. Kor. Chem. Soc.* 2000, 21, 628-634.
- [0071] (16) Choi, S.-S. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 75, 1378-1384.
- [0072] (17) Choi, S.-S.; Han, D.-H.; Ko, S.-W.; Lee, H. S. *Bull. Kor. Chem. Soc.* 2005, 26, 1853-1855.
- [0073] (18) Choi, S.-S.; Kim, J.-C. *J. Ind. Eng. Chem.* 2007, 13, 950-955.
- [0074] (19) Choi, S.-S.; Kim, J.-C.; Lee, S. G.; Joo, Y. L. *Macromol. Res.* 2008, 16, 561-566.
- [0075] (20) Leblanc, J. L. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 78, 1541-1550.
- [0076] (21) Sitkoff, D.; Case, D. A. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 1998, 32, 165-190.

도면

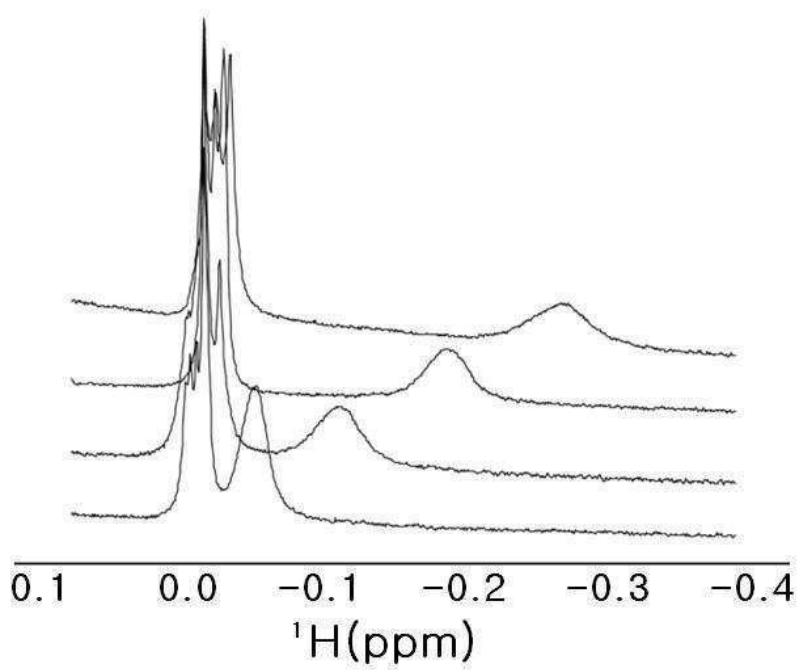
도면1a



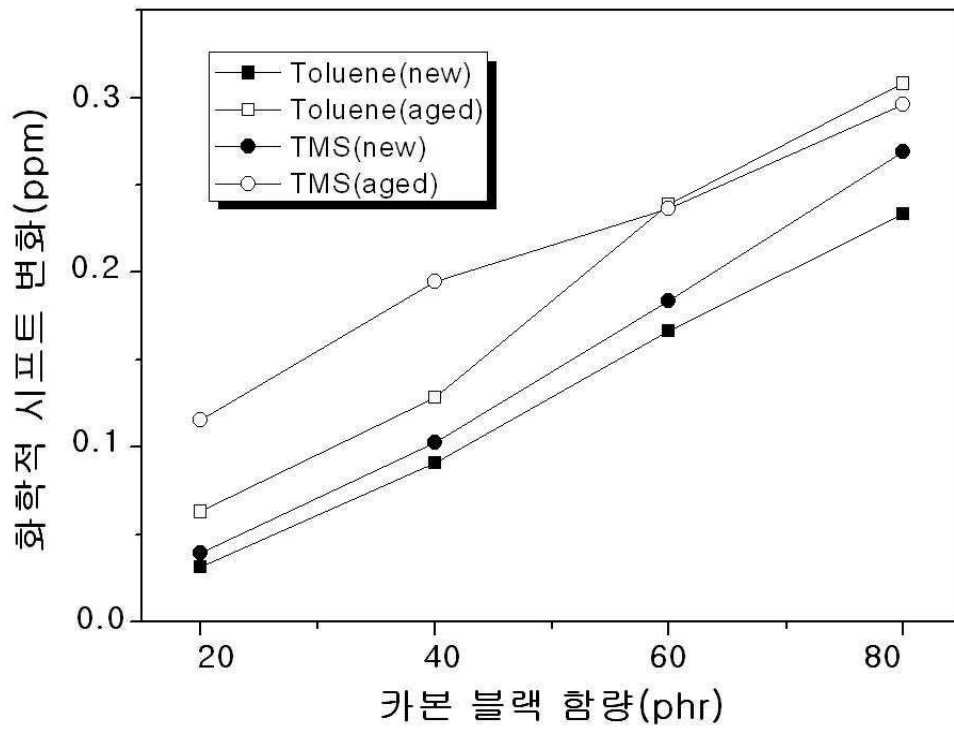
도면1b



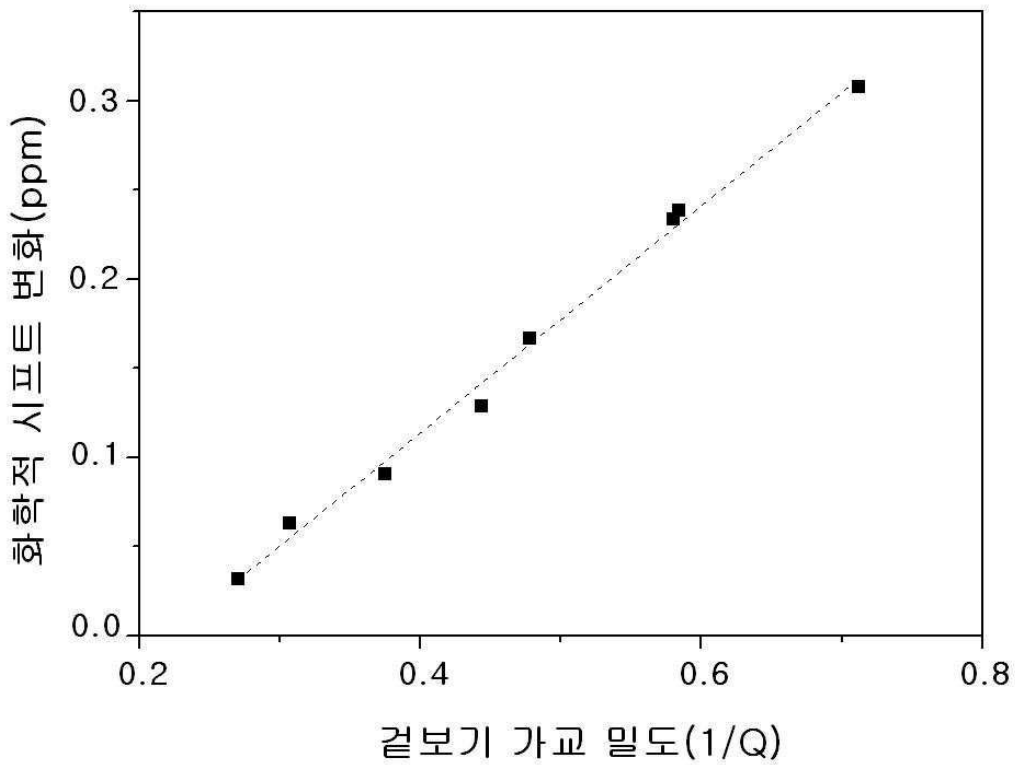
도면1c



도면2



도면3



도면4

