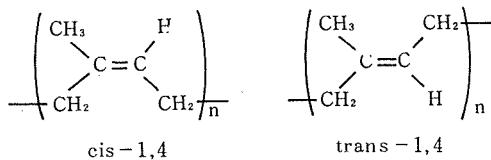


天然 고무의 構造

協會 李光宰

1. 序 言

天然고무의 基本的인 構造는 Isoprene 單位 (C_5H_8)로 된 直鎖分子라는 것은 1919~1931年頃 아직 機器分析이 誕生되지 않은 時代에 確立되었다. 天然고무는 cis-1,4 結合인 Isoprene 單位로 되어 있고 Gutta-percha는 trans-1,4 結合인 Isoprene 單位로 되어 있다는 것은 1942年에 X線回折法에 의해서 決定되었다. 1次構造는 이 時點에서 밝혀졌으나, 그후 다시 詳細한 構造를 解析하게 되었다. 1956年에 Ziegler 系触媒를 사용하여 Isoprene을 重合함으로써 거의 cis-1,4 單位로 된 Polyisoprene의 合成에 成功하였다.



合成 cispolyisoprene은 그 構造로 보아 天然고무와 거의 같은 고무物性을 가진 것으로 생각했으나,豫測과는 달리 合成 cispolyisoprene은 加黃고무에서나 未加黃狀態에서나 상당히 다른 性質을 가지고 있다는 것을 알았다. 天然고무의 뛰어난 性質은 어떠한 構造에서 由來된 것인지 그 研究는 계속 進行되고 있으나, 天然고무가 cis-1,4 Polyisoprene만으로 構成되어 있

는지, 末端基는 어떻게 되어 있는지, 混在된 蛋白質은 主鎖와 無關係한 것인지, 이러한 詳細한 構造에 대해서는 거의 解明되지 않고 있으며, 天然고무의 特異性을 說明하는 決定的인 情報는 얻지 못하고 있다.

最近의 機器分析方法에 의해서도 天然고무의 詳細한 構造가 쉽게 解明되지 않는 것은 어여한 點에 問題가 있을까. 그것은 첫째 天然物에 特有한 不純物의 存在를 들 수 있다. Hevea brasiliensis에서 얻은 天然고무(Hevea 고무)에는 Polyisoprene以外에 數 %의 非고무炭化水素(蛋白質, 脂肪酸, 糖質 등)가 包含되어 있다. 이를 非고무炭化水素를 完全히 除去하기는 困難하며 또 나머지가 單純한 不純物인지, 아니면 Polymer鎖의 微量成分인지 決定짓기도 容易하지 않다. Hevea 고무에는 Aldehyde, Carboxylic acid 또는 Epoxy 등의 官能基가 存在하여 蛋白質과 結合하는 重要的 역할을 한다는 것은 오래전부터 論議되어 온 것이다.

다음에는 Gel狀의 存在를 들 수 있다. gel含有率은 溶劑나 測定條件에 따라 10~70%로 變化되어 單純한 架橋폴리머가 아닌 點에 問題가 있다. 또 天然고무 全般에 관해서 그 生合成機構가 充分히 解明되지 않은 점을 들 수 있으며 이러한 面으로 보아 그 構造를 推定할 수가 없다.

여기서는 Hevea 고무를 위시하여 各種 天然 폴리이소프렌에 대해서 化學構造, 末端基, 異種構造, 分子量分布, 分岐 등 여러가지 面에서 構

造上의 特징을 설명하고, 現在까지는 어느정도 밝혀졌으며, 앞으로는 어떻게 解析해나갈 것인지를 考察해보고자 한다.

2. 天然高무의 精製

Hevea 고무는 20~3,000 nm(主로 100 nm)의 고무粒子를 約35重量% 含有한 라텍스로서 얻게 된다. 不純物로는 蛋白質 0.5%, 磷脂質 0.6%, 토코토리에놀類 0.09%가 含有되어 있다. 라텍스를 凝固시킨 固形고무에는 94~95%의 고무炭化水素 외에 2.8%의 아세톤 可溶部(토코토리에놀類, 脂肪酸, 스테롤類), 2.5%의 蛋白質 및 0.2%의 灰分(주로 磷酸마그네슘, 카륨) 등이 含有되어 있다.

固形고무의 精製에는 아세톤이나 또는 알콜로 可溶部를 抽出한 후에 石油에테르 등의 溶媒로 고무炭化水素를 抽出하는 方法을 쓰고 있다. 蛋白質이나 다른 不純物은 不溶分으로서 gel 狀으로 남게 된다. 벤젠/메타놀 混合溶媒로 分別沈澱시킴으로써 蛋白質 및 酸化된 고무分을 去除하는 方法도 쓰고 있다. 어느 方法에서나 고무炭化水素는 窒素含有率 0.01%정도까지 精製할 수 있다.

라텍스의 精製는 蛋白分解酵素로 處理하여 蛋白質을 去除하는 方法이나 혹은 稀釋한 라텍스를 界面活性劑로 洗滌하고 遠心分離로써 반복해가며 濃縮시키는 方法으로 窒素含有率 0.01% 以下, 灰分 0.05% 以下까지 精製할 수 있다.

市販되고 있는 良質의 Guttapercha는 고무炭化水素를 99% 含有하고 있으며, 精製에는 아세톤 抽出과 適當한 溶媒에 의한 再沈澱法을 이용하고 있다. 또 치클(Chicle)에는 約50%의 非高무炭化水素가 含有되어 있으며, 이것은 아세톤 抽出로 去除시킨다. 나머지의 고무炭化水素는 trans-polyisoprene 69~74%와 cis-polyisoprene 31~26%로 되어 있다. trans-polyisoprene은 벤젠 / 醋酸에틸 混合溶媒로 分別沈澱시켜 얻는다. 또 이 混合溶媒를 써서 單結晶을 얻을 수도 있다.

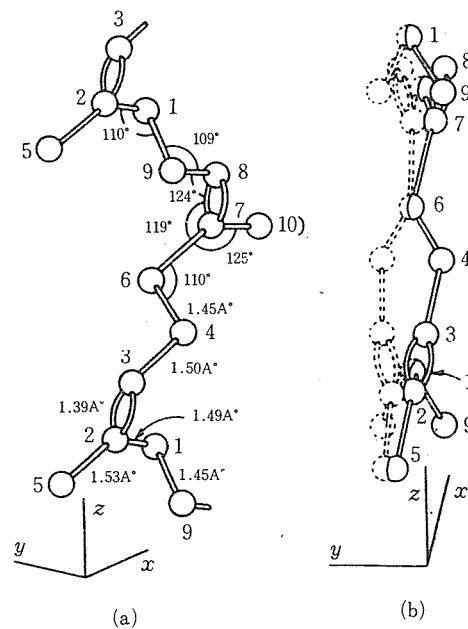
고무炭化水素의 構造를 調査하기 위해서는 以

上과 같은 方法으로 高度로 精製한 試料를 써야 한다. 그러나 精製方法에 따라서는 Isoprene單位以外의 構造에 化學變化를 가져오게 하는 경우가 있다. 그러므로 어떠한 試料에 대해서 어떠한 構造가 調査되었는지 注意하지 않으면 안된다.

3. 主鎖의 構造

延伸으로 結晶化된 Hevea 고무는 纖維週期 0.810 nm으로 單位格子中에 cis-isoprene鎖를 4本 含有한 結晶構造이다. Nyburg는 그림 1과 같은 立體構造로 된 分子鎖가 單位格子中에서 上向 또는 下向으로 각각 1/2의 確率로 共存하는 統計構造를 생각하였고, Natta는 그림 2에 表示된 바와 같이 A-B-A-B……型 分子鎖에 隣接하는 C-D-C-D…… 또는 그 鏡像關係인 C'-D'-C'-D'……型 分子鎖, 즉 b軸에 따라 鎖의 層이 統計的으로 配列되어 있는 結晶構造를 생각하였다.

Guttapercha에는 α 型(纖維週期 0.877 nm)과



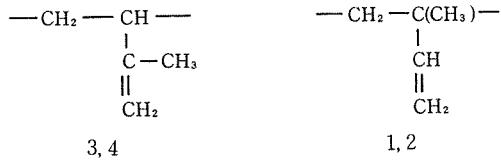
[그림 1] 天然高무의 分子構造

■ 天然고무시리즈 III

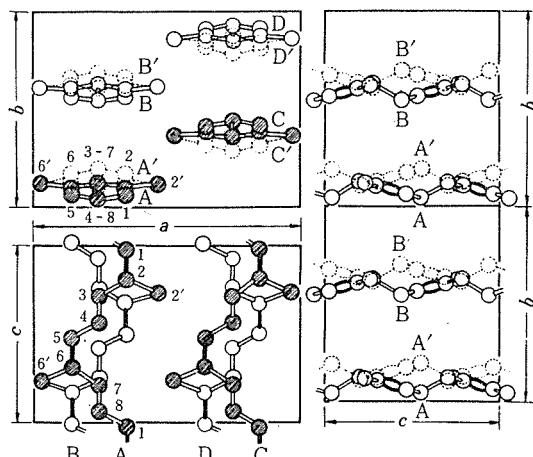
* β 型(纖維週期 0.472 nm)의 두 結晶變態가 있으며, 前者는 transisoprene 單位가 2 개, 後者는 1 개가 反復되는 單位로 되어 있다.

X 線回折法으로 얻는 것은 당연히 結晶部分의 構造이다. 延伸結晶化된 Hevea 고무의 結晶化度는 35%(延伸倍率 7.5倍)이며, Guttapercha의 結晶化度는 約 40% (40°C)라는 것을 고려하면, cis 및 trans-1,4 isoprene 單位以外의 構造도 생각해볼 여지가 있다.

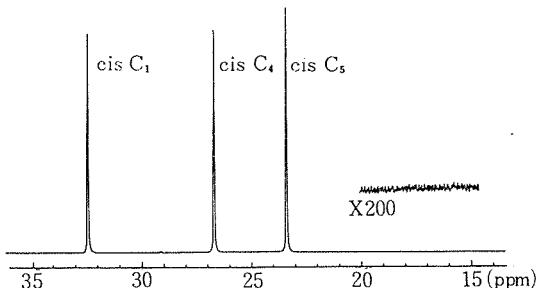
合成 cis-1,4 polyisoprene에는 cis-1,4 및 trans-1,4 結合외에 다음의 3,4 및 1,2 結合이生成된다. 일반적인 合成폴리이소프렌은 이들 4 가지 結合樣式의 이소프렌 單位로 된 共重合體로 볼 수 있다. Binder는 Hevea 고무의 赤外吸收스펙트럼에는 合成폴리이소프렌과 같이



3,4 結合에 特유한 887 cm^{-1} 的 吸收가 발견되므로 3,4 結合이 2.2% 存在하고 또 Balata 에도 tran-1,4 結合외에 1.3%의 3,4 結合이 存在한다고 주장하였다. 이 說은 天然고무의 構造上特性을 나타내는 것으로서 많이 引用되어 왔다. 그러나 그 후 低分子모델 化合物의 近赤外吸收



[그림 2] 天然고무의 結晶構造

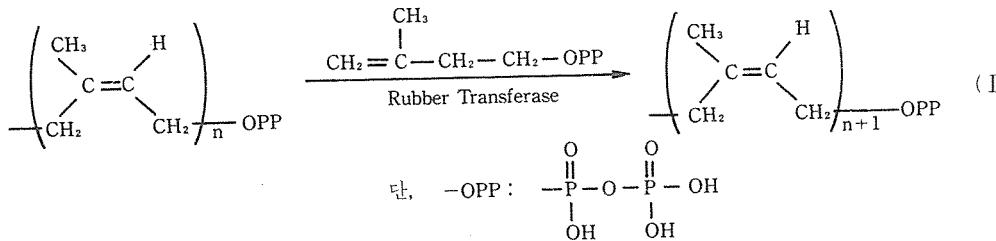


[그림 3] Hevea 고무의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼

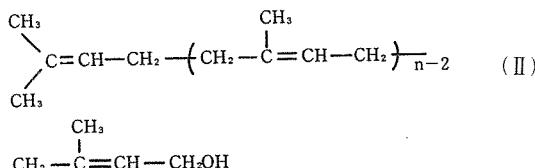
스펙트럼과의 比較에서 Hevea 고무 중에 3,4 結合이 存在한다는 것은 疑問視되었으며, 또 NMR 測定에 의해서도 3,4와 1,2 結合의 存在는 否定的이었다. Hevea 고무의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에는 3,4 結合 및 trans-1,4 結合에 의한 시그널 (Signal)은 檢出되지 않았으며, 예컨대, 存在한다 할지라도 檢出限界의 0.1~0.5% 以下로 推定되고 있다. 라텍스에서 酵素分解로 精製한 Hevea 고무의 C-NMR 스펙트럼에는 그림 3에서 보는 바와 같이 cis-1,4 單位以外의 시그널은 檢出되지 않았다. 其他 結合樣式은 만일 存在한다 할지라도 檢出限界의 0.025% 以下로 생각된다. 같은 方法으로 멕시코에서 生產되기 시작한 Guayule 고무에 대해서도 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼 測定에 의해 이소프렌 單位는 cis-1,4 結合뿐인 것으로 推定되고 있다.

4. 末端基의 構造

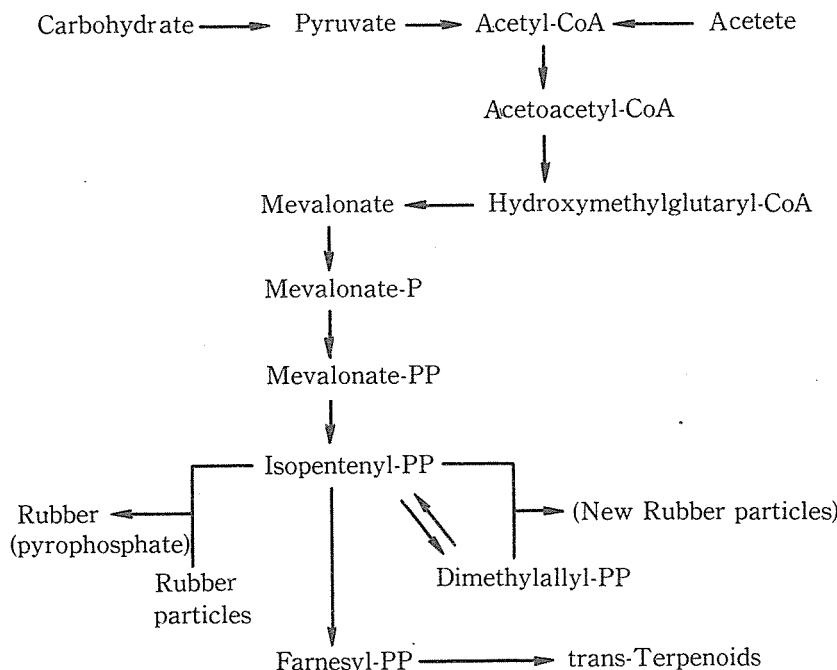
Hevea 고무의 生合成機構의 研究에서는 Acetyl-CoA에서 메발론酸을 經由하여 이소펜테닐 피로磷酸을 生成하는 그림 4의 過程이 명확히 밝혀졌다. 이소펜테닐피로磷酸은 一部 디메틸 알릴피로磷酸에 異性化되어, 디메틸알릴피로磷酸을 出發基質로 하여 여기에 이소펜테닐피로磷酸이 縮合됨으로써 폴리이소프렌을 生成한다고 推定하고 있다. 그러나 이 開始段階에 관해서는 아직 實驗的인 證據를 얻지 못하였다. 폴리이소프렌의 生長反應으로서는 라텍스 中의 고무粒子 表面에 酵素 (Rubber Transferase)의 作用에 의해 이소펜테닐피로磷酸이 縮合되어 鎖



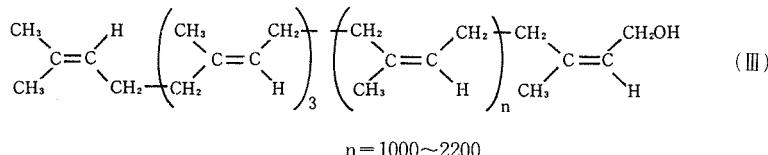
Hevea 고무나 Guayule 고무는 高分子量이며 末端基의 觀測은 상당히 困難할 것으로 생 godt된다. 시스폴리이소프렌을 生産하는 植物은 상당히 많이 發見되고 있으며, 그 중에는 일에 數%의 比較的 低分子量의 시스폴리이소프렌을 含有하고 있는 것도 있다. Solidago aitissima 葉에서 抽出하여 精製한 Solidago 고무의 ^{13}C -NMR



스펙트럼에는 그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 시스이소프렌 單位에 의한 시그널 외에 작은 시그널이 몇개 觀測되었다. 이들 시그널은 式(II)로 表示되는 一般式을 갖는 各種幾何異性構造인 直鎖테르펜類 및 폴리프레놀類를 모델로 하여 歸屬되어 있다. 이러한 結果로 Solidago 고무에는 디메틸알릴 末端基와 시스알릴알콜 末端의

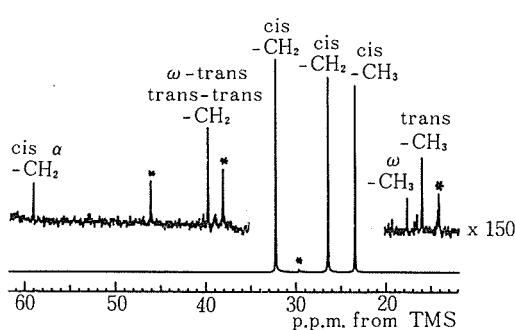


[그림 4] 天然고무의 生合成機構



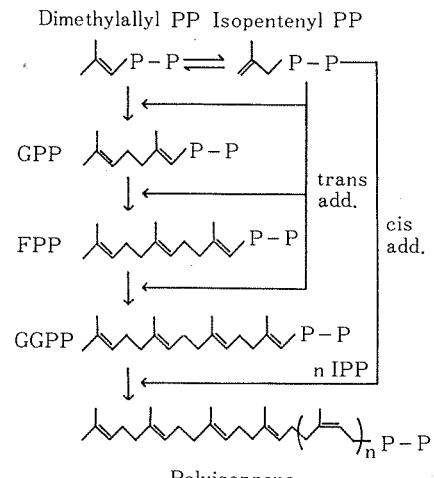
存在가 確認되었다. 또 디메틸알릴 末端에 結合된 트랜스이소프렌 單位가 3개 存在함을 알았다. 이 結果는 Solidago 고무가 式(III)과 같은 配列構造를 갖는다는 것을 나타내고 있다. 시그널의 強度比로 求한 重合度는 分子量으로 分別한 低分子 試料 및 高分子量試料는 다같이 GPC 測定值에 잘 一致하는 것으로 보아 直鎖狀 폴리머로 推定되고 있다.

여기서 시스폴리이소프렌의 末端에 trans 單位가 存在하는 것은 매우 興味 있는 事實이다. 이 構造로, Solidago 고무의 生合成은 그림 6의 經路를 거쳐 트랜스이소프렌 單位를 3개 갖는 게라닐게라닐피로磷酸을 直接 出發基質로 하고 있다는 것을 推定할 수 있다. 이와 같은 生合成 經路가 Hevea 고무의 경우에도 적용되는지의 여부는 아직 밝혀지지 않았다. 그러나 低分子의 直鎖 태르켄類 및 中間 정도의 分子量인 폴리프레놀類도 디메틸알릴 末端에서 2~3개의 trans 單位가 配列되고 또 여기에 계속해서 cis 單位가 블록狀으로 配列되는 構造가 天然物에서는一般的이라는 것을 고려하면, 上記 構造는 天然고무에 共通的일 可能性이 높다고 볼 수 있다.

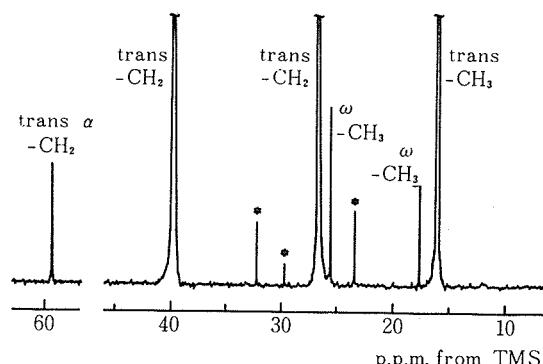


[그림 5] Solidago 고무의 ^{13}C -NMR 스펙트럼
(* 不純物에 의한 Signal)

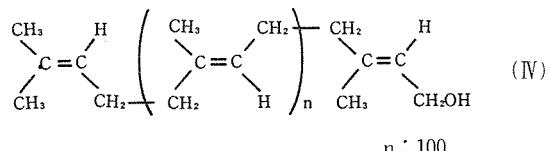
치클(Chicle) 樹脂중의 trans-1,4 Polyisoprene 은 分子量이 7000정도이고 單結晶으로 얻어진다. 精製된 치클트랜스폴리이소프렌의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에는 그림 7에서 알 수 있는 바와 같이 trans-1,4 isoprene單位에 의한 시그널 외에 디메틸알릴末端과 트랜스 二重結合을 갖는 알릴알콜 末端이 觀測되었다. 微量의 시스



[그림 6] Solidago 고무의 生合成 經路



[그림 7] 치클의 Trans-1,4 Polyisoprene의 ^{13}C -NMR 스펙트럼 (* 不純物에 의한 Signal)



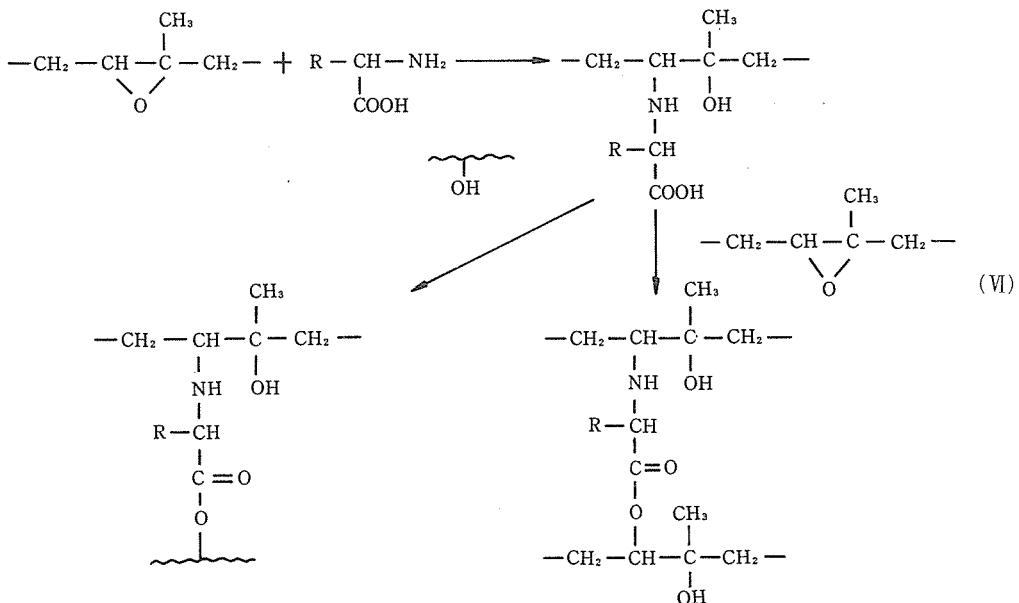
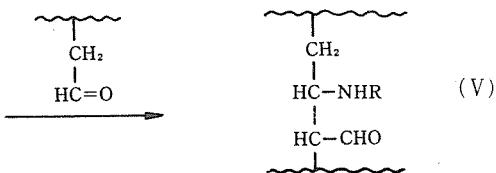
이소프렌單位의 存在가 認定되나, 모두 cis-1,4-cis-1,4 結合에 對應하는 시그널을 나타내며, 시그널強度는 精製함에 따라 減少되므로, 이것은 치클樹脂中의 cis-1,4 Polyisoprene 이 混入된 것으로 推定되고 있다. 그러므로 치클의 트랜스폴리이소프렌은 式(IV)와 같은 構造로 되어 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 경우에도 시그널 強度比에서 求한 重合度는 GPC 測定值과 一致하므로 直鎖狀풀리미로 생각하고 있다. 이 構造式은 트랜스폴리이소프렌의 生合成이 디메틸알릴피로磷酸에 대한 이소펜테닐피로磷酸의 트랜스 附加로 시작하여 그대로 鎖長을 늘

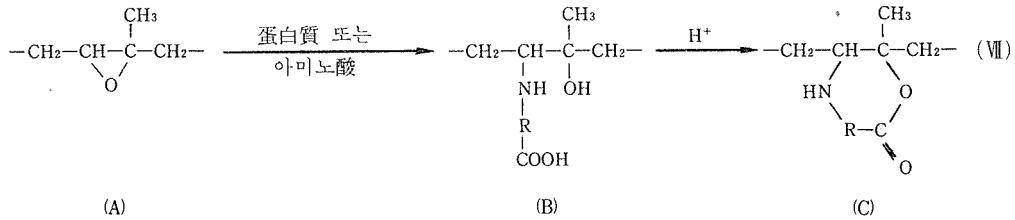
인 것이다.

以上과 같은 最近의 解析結果로 天然폴리이소프렌의 主鎖의 構造에 대해서는 상당히 明確해졌다. 그러나 天然고무, 그 중에서도 Hevea 고무는 非고무成分을 含有한 複合體라는 것을 고려하면 더욱 자세한 構造를 調査할 必要가 있다.

5. 異種構造

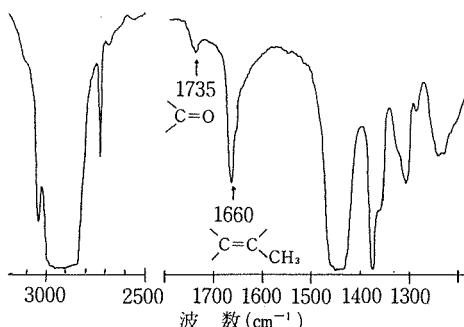
Hevea 고무는 貯藏하는 동안에 Mooney 粘度가 上昇하고 架橋도 일어난다는 것을 알고 있다. 그 原因으로는 分子鎖中에 反應性이 높은 官能基가 存在하여 그 反應에 의해 貯藏中에 分岐 혹은 架橋가 進行된다고 한다. 이와 같은 異種構造(Abnormal group)로서는 Aldehyde, Epoxy, Lactone 등의 官能基의 存在가 推定되고 있다.





Hevea 고무에 히드록실아민 또는 5,5'-디메틸시클로헥산-1,3-디온을 加하면 貯藏中 Mooney 粘度의 上昇을 防止할 수 있다. 그 效果와 試藥量의 關係로부터 폴리이소플렌의 分子鎖當 9~35개의 알데히드基가 存在한다는 것을 推定할 수 있다. 한편 Hevea 고무에 2,4-динит로페닐하드라진을 加하여 生成한 하드라존을 紫外吸收로 分析한 結果에서는 알데히드基는 폴리이소프렌의 分子鎖當 1개로 推定되었다. 알데히드는 고무 中의 蛋白質과 式(V)와 같이 反應하여 分岐에서 架橋까지 進行되는 것으로 생 각하고 있다.

Epoxy의 存在는 Hevea 고무 라텍스에 아조화나트륨을 加하면 反應性의 官能基가 減少되는 것과 또 낮은 pH로 라텍스를 凝固시키면 고무의 貯藏硬化는 잘 일어나지 않는다는 것에서 推定할 수 있다. 이런 경우에도 式(VI)의 反應에서 分岐나 架橋가 進行된다고 推定되고 있다. 臭化水素에 의한 滴定法으로 求한 에폭시의 存在量은 分子量 100萬으로 假定한 폴리이소프렌分子鎖當 46~75로 推定되고 있다. 알데히드基의 存在를 나타낸 反應은 에폭시의 反應性으로充分히 說明되므로 異種構造로서는 에폭시쪽이



[그림 8] 精製 Hevea 고무의 赤外吸收 스펙트럼

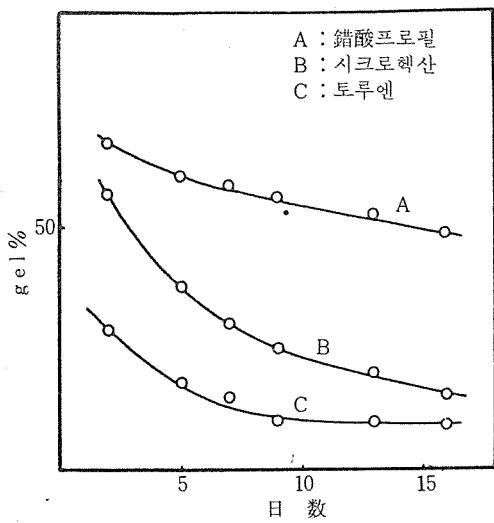
妥當한 것으로 생각된다.

以上의 推論은 Hevea 고무의 反應性과 Gel 相 (後述)의 存在를 說明할 수 있다는데에 意義가 있다. 그러나 構造化學의in 뒷받침이 充分하지 못한 點에 問題가 있었다. 赤外吸收스펙트럼을 이용하여 Hevea 고무와 合成시스폴리이소프렌을 比較함으로써 異種構造를 調査할 수 있게 되어 問題點은 상당히 解明할 수 있게 되었다. 그림 8에서 알 수 있는 바와같이 脱蛋白處理로 精製된 Hevea 고무의 赤外吸收스펙트럼에는 1735cm^{-1} 에 Carbonyl 基에 의한 밴드를 볼 수 있다. 合成시스폴리이소프렌을 部分的으로 호르밀化한 것에서는 알데히드에 特有한 밴드가 1725cm^{-1} 에 나타나고, Carboxyl 化한 것은 1712cm^{-1} 에, 또 이것을 Ester 化하면 1735cm^{-1} 에 特有한 밴드가 나타난다. 그러므로 Hevea 고무중의 카보닐 基는 에스테르로 存在한다고 推定하였다. 또 이 밴드는 고무중의 蛋白質含量에 比例하여 增加되므로 Lactone 으로 存在하는 것이라고 생각하였다. 그 存在量은 폴리이소프렌分子鎖當 1 ~ 3 개로 推定되고 있다.

以上과 같은結果는高度로精製된Hevea고무에도반드시微量의窒素含有成分이存在한다는것도對應되고있다.赤外吸收스펙트럼에서는微量의예폭시有無는決定하기어렵다는것도고려한다면, 實際로는式(VII)의(A),(B),(C)의異種構造가共存하고있다고생각하는것이妥當할지도모른다.

6. Gel 成 分

Hevea 고무에는 10~70%의 溶媒不溶部分이
存在하고 있으며, 이것을 gel相이라 부르고 있
다. 이 gel相이 單純한 架橋폴리머가 아니라는

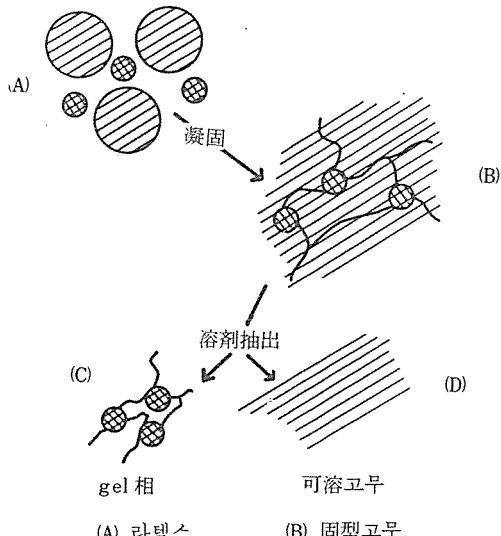


[그림 9] Gel 含有率의 變化

것은, 溶媒의 種類에 따라 그 量이 變化하는 것과 또 gel 部分에는 상당히 많은 窒素含有不純物이 包含되어 있는 것으로 보아 알 수 있다.

그림 9에서 알 수 있는 바와 같이 Hevea 고무의 溶解가 平衡에 達하자면 상당한 時間을 要하게 된다. 그러나 한번 溶解된 것은 그후부터는 容易하게 溶解된다. Hevea 고무를 溶解시킬 때, 溶媒에 少量의 알콜을 加하면 대단히 쉽게 溶解될 수 있다는 報告가 있다. 이 gel 相은 素練에 의해 곁보기로는 可溶化되고 있으나, 溶液中에는 120 nm 정도의 진짜 gel 粒子가 흐리게 存在하고 있음이 發見되었다.

이상과 같은 事實은, 라텍스 중에는 그림 10과 같이 100~150 nm의 平均보다 작은 徑의 架橋된 고무가 存在한다고 說明할 수 있다 (A). 라텍스를 凝固시키면 蛋白質의 表皮를 갖는 gel 粒子는 可溶性의 큰 고무粒子에서 分離된 蛋白質을 媒介로 일종의 matrix (B)를構成한다. 溶媒에 알콜을 混合하면 溶解되기 쉽다는 것은 이 matrix를 파괴시키기 때문이라고 說明할 수 있다. 可溶部를 抽出한 나머지의 gel 相 (C)은 架橋 포리머와 蛋白質을 많이 含有하게 된다. 실제로 原料고무의 窒素含有率은 0.41%이나, 可溶部와 gel 相의 窒素含有量은 각각 0.05%, 2.57%로 되어 있다.



[그림 10] Hevea 고무中의 Gel 相

이와같이 생각한다면 gel 相은 複合體로서 Hevea 고무의 構成要素로 되어 있으나, 化學構造를 생각한다면 分子量分布 및 分岐의 問題로 取扱해야 될 것으로 생각된다. 한편 이 gel 相이 Hevea 고무의 特異한 物性에 寄與되고 있는지는 疑問이다. 예컨대, Hevea 고무의 應力은 合成시스폴리이소프렌이나 Guayule 고무 보다 상당히 크다고 알려져 있으나, 이것은 蛋白質이나 gel 相의 有無에는 關係 없다고 한다. Guayule 고무는 나무에서 溶劑抽出로 分離하고 있으므로 gel 含有率은 보통 1~2%라고 한다.

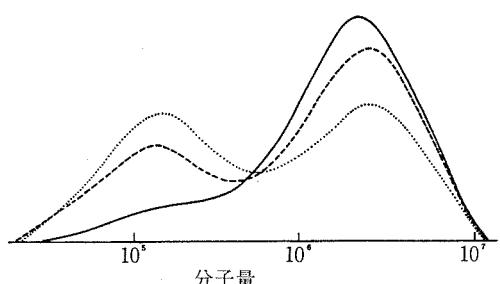
7. 分子量分布와 分岐

Hevea 고무는 數平均分子量 $1 \sim 2 \times 10^5$ 정도의 低分子量部分과 $1 \sim 2.5 \times 10^6$ 정도의 高分子量部分의 두 피크를 가진 特異한 分子量分布로 되어 있다. 이들의 比率은 Hevea 樹의 Clone에 따라 다르며, 그림 11에서와 같이 典型的인 3 가지의 分子量分布曲線으로 되어 있다.

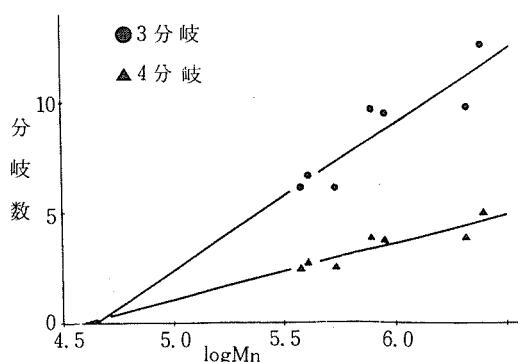
이와같은 分子量 distribution는 Hevea 고무의 生合成機構나 또는 分子鎖의 構造와 어떠한 關聯이 있을까. 고무의 生合成에 관여하는 酵素은 2種류 있어서, 그 反應性의 差異에 따라 分子量이 다른 2種의 시스폴리이소프렌이 生成된다고 생

각하고 있다. 그러나 지금까지 폴리이소프렌鎖의 延長에 作用하는 酵素(Rubber Transferase)는 分子量 6 萬인 것만 發見되었고, 活性이 다른 두 酵素가 存在하는 증거는 얻지 못했다.

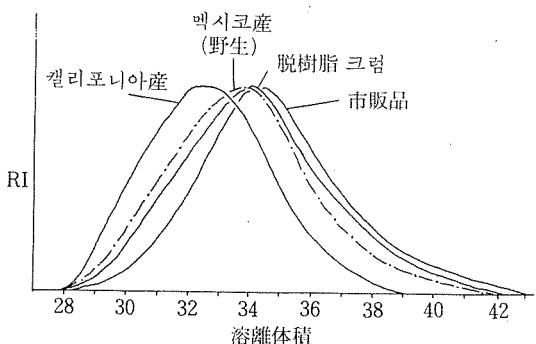
한편 앞에서 說明한 異種構造의 存在를 分子量分布와 關聯시켜 說明하려고도 한다. 즉, 低分子量의 고무가 보통 生合成機構에 의해 合成되는 基本的인 單位이고, 이것은 最高에서도 分子量 9 萬 정도이다. 이 低分子量 폴리머가 異種構造에 의한 폴리머反應, 혹은 어떠한 分子間의 反應으로 結合되어 高分子量部分을 形成한다고 생각한다. 이와같은 說은 Hevea 고무의 分岐를 說明하는데에도 有效하다. 溶媒分別에 의해 몇가지 分子量으로 分類된 Hevea 고무에 대해서 GPC測定으로 求한 分岐度는 그림12에서와 같이 3分岐 및 4分岐가 다같이 分子量의 增加와 함께 그 量이 增加하고 있다. 이 直線을 外挿하면 分子量이 $0.65 \sim 1.0 \times 10^6$ 以下인 폴리머에는 分岐가 없는 것으로 推定된다. 이와같이 긴 分岐가相當數 있게 되면 그들은 高分子



[그림 11] Hevea 고무의 分子量分布



[그림 12] Hevea 고무의 分岐度



[그림 13] Guayule 고무의 分子量分布

量部分을 形成하게 된다. 여기서 問題되는 것은 어떠한 폴리머 反應에서 分岐가 生成되느냐 하는 것이다. 蛋白質이 關與된 反應이 主였다면 라텍스를 蛋白分解酵素로 處理하면 分子量分布가 變化되어 全體로서 低分子量化할 것이다. 그러나 實際로는 보통 反應條件에서는 蛋白分解處理에 의해서 分子量分布에 變化가 없다. 또 하나의 疑問點은 基本이 되는 폴리이소프렌鎖가 分子量 數萬인 것이라면 그 末端基는 비교적 용이하게 檢出될 것이다. Hevea 고무의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에는 予想되는 強度의 末端基 시그널은 觀測되지 않았다(그림 3).

한편 Guayule 고무는 그림 13에서와 같이 產地에 關係없이 單一피크의 分子量分布를 나타내고 있으며, 數平均分子量은 $2 \sim 8 \times 10^5$ 으로 되어 있다. Guayule 고무에서는 平均分子量間に $M_z : M_w : M_n \approx 3 : 2 : 1$ 的 關係가 成立함으로써 統計的으로 “가장 確實한 分布”에 해당된다고 生覺하고 있다. 이것은 고무粒子徑이 일정한 크기에 달할 때까지 分子鎖의 延長이連續的인 縮合으로 進行된다는 것을 뒷받침해주는 증거가 되고 있다. 또 Guayule 고무에는 分岐는 거의 없는 것으로 推定되고 있다.

結局, 天然고무의 分子量分布나 分岐는 고무의 微細한 構造와 密接한 關係가 있다고 볼 수 있다. 이것을 構造化學的으로 解析하게 되면 天然고무의 全體의 構造를 파악할 수 있을 것으로 생각된다. 天然고무의 構造上의 特徵이 解明되면 오직 合成시스폴리이소프렌의 改質에만 有用할 뿐 아니라 앞으로 高分子 分子設計에 新로운 情報가 提供될 것으로 보인다.