

# 고무工業에 있어서는 機器分析이 어떻게 利用되나

李 賢 五 ※

## 1 緒 論

20世紀의 自然科學 文明이 最高度로 發達되어 昨今에 달나라 征服이 實現되어 우리 宇宙人들이 바로 오늘(1969년 7월 21일) 5시 17분 42초에 着陸하여 神秘를 파 헤쳐려는 이 刹那 그의 原動力이 무엇인가를 생각하면 筆者는 서슴치 않고 分析化學이라고 對答치 않을 수가 없다. 즉 換言하면 分析化學이라는 것은 分析實習에 의하여 物質의 分離, 檢出, 確認과 含量測定 따위가 熟達된 뒤 合成 또는 天然物 研究에 들어가는 것이 常道이기 때문이다. 좀 더 具體的으로 例를 들어 보면 宇宙船에 利用되는 모든 材料가 그에 屬하며 이 材料의 構造나 組成 따위가 分析化學이라는 原動力에서 始作되어 오늘날과 같은 製造化學界의 燦爛한 不夜城은 이루었은 뿐만 아니라 天然物 보다 그의 優秀性은 比肩할 수 없는 實情이라 하겠다.

그러하므로 이 機器分析이 우리 고무工業에 있어서 어떠한 位置에 있으며 그것이 어떠한 役割을 擔當하고 그의 成果가 어떠한지 그의 나아가갈 길이 무엇인가를 讀者 여러분들과 생각하여 보는 것이 時宜을 얻은 課題라 생각되는 바입니다.

## 2 機器分析이란?

分析化學에서는 주어진 物質의 成分을 알아내는 定性分析和 그의 含量이 얼마인가를 알고자 하는 定量分析으로 區分할 수 있으며 定性及 定量의 兩者中 가장 未知物質의 成分定量에는 먼저 定性分析이 先行되지 않으면 아니되는 것이다.

이 定性分析의 基本이 되는 原理는 單體及 混合物을 不問하고 모두 다른 物質을 가진다는 事實에 立脚되어 있기 때문이다.

化學的分析方法은 物質의 化學的性質을 利用하여 判定하는 것으로 즉 化學的反應性的 差를 利用하여 행하는 方法이고 또 한편 物理的分析法은 物質의 物理的性質의 差異에 基本을 둔 方法이다.

많은 物質에 熱的, 電氣的 또는 光學的 따위의 energy를 附與하므로써 생기는 物質의 energy 狀態의

變化를 어떠한 物理的 信號에 의하여 觀測할 수 있도록 하여 행하여지는 것이다.

物質에 加해준 energy의 發生源으로서 또는 物質의 energy 狀態의 變化를 正確히 測定하기 위한 裝置로서 언제나 어떠한 機器가 必要하게 되기 때문에 物理的分析法을 즉 機器分析法이라고 稱한다.

機器分析법은 近年에 있어서 그의 發達이 눈부시게 되어 特別히 最近에는 많은 分析機器가 單只 研究用의 手段으로서만이 아니라 化學工業界의 넓은 分野에 있어서 現實的으로 生産이나 製品의 品質管理 手段으로서 利用되게 되었다.

이제 그의 典型的인 例로서 赤外 分光分析을 들 수 있다.

赤外分光分析은 우리나라에 있어서는 最近 物理化學者가 分子構造의인 研究를 爲하여 導入되어 純粹科學間的인 機器로서 지나지 않는 것으로 國內에서는 研究所 또는 大學 따위에 있으며 그의 數도 稀少한 實情이라 하겠다.

그러나 先進國과 같이 우리 나라에서도 많은 化學工場의 現場에 直結되는 試驗室에 있어서는 日常의 分析機器로서의 普及이 渴望되는 바이다.

오직 赤外分光光度計에만 限定할 것이 아니라 오늘날 널리 使用되고 있는 分析機器中에서 많은 것은 分子論, 物性論 따위의 物理化學의 研究 手段으로서의 用途가 擴張되어 가고 있다고 할 수 있다.

이와같은 分析機器의 進步及 普及에는 第2次 大戰以後에 있어서 electronics의 顯著한 發展을 가져온데 있음을 잊어서는 아니될 것이다. 그리고 우리나라에 있어서도 멀지 않아 많은 分析機器를 比較的 싼 값으로 쉽게 입수할 수 있을 것이며 物理化學의 素養이 없어도 自由로이 工業分析用의 手段으로서 驅使할 수 있을 가능성이 하루속히 길어가야 되겠다는 것을 痛歎하여 마지않는 것이다.

## 3 機器分析의 特徵

一般的으로 機器分析에 있어서는 化學分析에서 보다 또 比較的 高價의 裝置를 必要로 하는 것은 어찌할 수

※ 仁荷工大 教授

없으며 化學分析으로 極히 困難하거나 全然 不可能한 領域에서 機器分析의 威力을 發揮하는 경우가 많다.

化學分析法과 比較할 경우의 機器分析의 一般의 利點을 들어보면

- i) 分析 所要 時間이 짧다.
- ii) 個人的인 誤差가 적다.
- iii) 比較的 分析技術에 熟練을 요치 않는다.
- iv) 測定結果의 客觀性이 크다는 點 따위이다.

그러나 모든 點에 있어서 機器分析이 化學分析보다 優秀하다는 것은 勿論이다. 例로서 通常의 機器分析이 의한 驗知限度는 그렇게 높지 않을 경우가 많고 또한 定量에 있어서의 誤差도 一般의 으로는 2~3% 程度이다. 그러므로 精密化學分析에 比하면 穢 떨어지는 것이다.

이와같이 化學分析과 機器分析에 있어서는 一長一短이 있고 對象이나 目的에 따라 分析法을 選擇하지 않으면 아니된다. 그러므로 化學的 分析手段과 機器分析과 併用하므로서 좋은 分析結果가 얻어지는 경우가 적지 않으리라고 생각된다.

#### 4 機器分析의 分類

現在 機器分析法으로서 널리 應用되고 있는 分析法을 分類하여 보면 표 1과 같다.

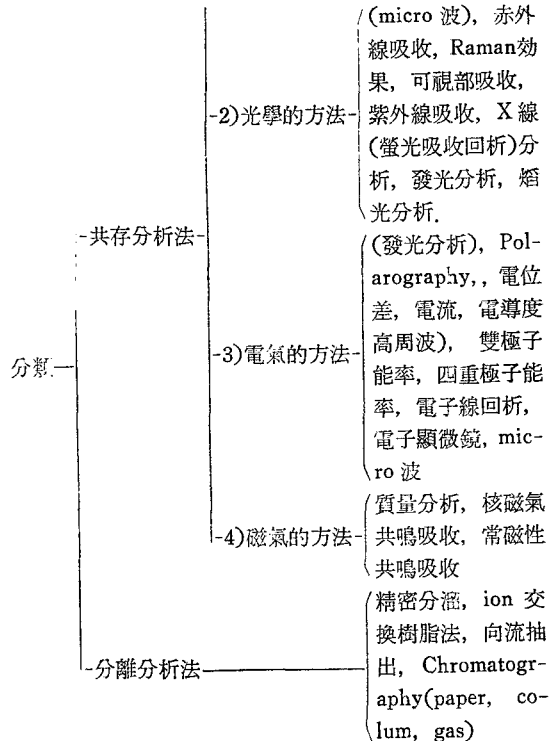
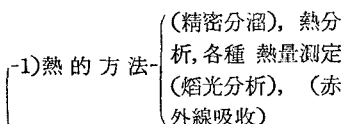
共存分析法이라는 것은 分析試料가 單一物質이 아니고 混合物로서 存在하여 있을 경우에도 이것을 分離치 않고 그대로 分析하는 方法이다. 그리고 分離分析法이라는 것은 混合物를 各成分으로 分離하는 것은 自體가 分析手段으로 되어 있는 方法이다.

多成分 混合試料의 경우는 共存分析法에서는 종종 各成分을 檢出하기 困難할 경우가 있다. 또 한편 分離分析法은 定性面에서 弱點이 있으므로 分離分析과 共存分析 따위를 併用하여 行하는 分析법은 서로 長短을 補助할 수 있다는 點이 有効的인 것이다.

例로서 Chromatography(paper coulum)에 의하여 分離시킨 試料에 대하여 赤外 또는 紫外分光分析에 의하여 確認하는 것과 같은 것을 고무分析에 있어서도 종종 利用되는 手段이라 하겠다.

표 1에 나타난 分析法 中에는 아직 工業分析 手段으로서 使用되기 까지는 못된 것도 있으나 또한 고무工業 分析과는 거의 關聯이 없는 分析法도 많이 있는 것이다. Polymer 分析은 고무工業에 關聯되는 分析 中에서 重要

표 1. 機器分析의 分類



#### 5 機器分析과 고무工業과의 關係

##### 5-1 Polymer 分析에 使用되는 分析法

polymer 分析은 고무工業에 關聯되는 分析 中에서 重要한 問題의 하나이다.

또한 機器分析이 特히 그의 威力을 發揮시키는 分野도 된다. 이러한 面에서 有用한 機器分析法으로서 먼저 赤外線吸光 spectro 分析(IR 法), Gas chromatography(GC 法) 及 質量分析(MS 法)의 3種을 들 수 있다. 特히 最近에 問題되어 가고 있는 polymer blend(例로서 NR+SBR, BR+NR, BR+SBR 따위를 Polymer blend 시킨 黃化고무 中의 polymer 成分의 分析은 化學的 手段 만으로서는 精量은 勿論 定性的인 面에서도 困難한 것이다.

이러한 機器를 使用하므로서 비로서 問題가 解決될 可能性이 생기는 것이다.

上記中 MS 法은 IR 法에 比하여 試料가 보다 少量으로서도 分析되며 感度가 一般의 으로 높은 것이다.

脂肪族炭化水素의 分離定量에도 適當하다는 것이 그의 利點이다. 그리고 有機物에 對한 實用性이 큰 分析方法이나 그의 裝置가 相當히 高價이기 때문에 工業用의 分析機器로서는 아직 使用치 못하는 實情이다.

##### a) IR 法

IR 法은 polymer 分析에 限定되지 않고 黃化促進劑나 老化防止劑를 비롯하여 有機 및 無機의 여러가지 配合劑의 分析에도 使用되고 고무工業에 있어서 分析機

器로서 第一 넓은 用途를 가지고 있다고 말할 수 있을 것이다.

最近에는 恒溫恒濕室을 必要치 않는 簡易型의 IR 도 數種 市販되고 있는 실정이다.

IR 에 있어서 하나의 問題點은 이것이 共存分析에 屬하므로 混合試料의 spectro 는 各 成分의 吸收의 和로서 나타나므로 混合物의 測定結果로부터의 成分의 확인이 困難할 경우가 있다.

또한 精량에는 相當히 어려운 計算을 必要로 하는 것이다.

#### b) GC 法

이에 對하여 GC 法은 分離分析法임으로 많은 成分이 共存할 때에는 各 成分은 各各 chromatogram 위에 하나의 頂點으로서 나타나므로 그것들의 面積을 求하므로로서 各 成分의 定量이 쉽게 行하여지는 것이다. 그러나 한편 GC 法은 1 成分에 對하여 하나의 peak 의 頂點을 나타내는데 지나지 않으므로 하나의 spectro 로부터 어느 하나의 物質에 對하여 多數의 peak(吸收極大)가 얻어지는 IR 에 比較하면 未知의 物質에 對한 定性의 確實性이 적어진다는 不利點이 있다. 또한 고무 分析 全般面에서 본다면 GC 의 應用面은 IR 와 같이 廣範하다고는 말할 수 없으나 polymer 를 對象으로 하는 分野 以外에서 그다지 利用價値가 많은 것은 아니다. (最近 高溫 GC 를 使用하여 老化防止劑의 分析을 行한 研究가 있다.)

多成分 試料로부터 GC 에 의하여 各 成分을 純粹히 分離하고 그의 分離物을 IR 이나 MS 로서 定性分析하는 方法은 極히 확실한 확인 방법이다.

最近에는 GC 와 IR 을 組合시킨 裝置도 市販되고 있다.

종래 上記 機器를 使用하여 黃化고무中의 polymer 分析을 行하는 경우에 遭遇하는 共通된 問題는 黃化고무 試料가 普通 條件에서 溶劑에 對하여 不溶性이기 때문에 많은 試料를 먼저 熱分解시킨 뒤에 그의 分解生成物에 對하여 IR 이나 GC 따위에 의한 分析을 行하지 않으면 안된다. 熱分解 條件의 差가 分解 生成物의 組成에 變化를 줄 염려가 있으므로 이것은 分析結果의 再現性으로 보아 좋지 않을 것이다. 最近 개발된 IR 法의 一技術인 ATR(Attenuated Total Reflectance) 法은 試料가 透明하지 않아도 薄膜狀으로 할 必要도 없으므로 固體試料를 그대로 分析할 수 있다. 그리고 精량에도 應用可能하므로 黃化고무中의 polymer 分析에 對하여 將來 크게 有望視된다고 생각된다.

#### c) 熱分析

熱分析(示差熱分析 及 重量熱分析)도 또한 最近 黃化고무中의 polymer 의 定性 또는 精량을 行하기 위한

分析法으로서의 應用이 研究되고 있으나 現在에 있어서는 아직 polymer 의 狀態轉移나 熱劣化 따위의 問題의 基礎적인 研究手段으로서의 用途가 主體가 된다.

#### d) 核磁氣共鳴吸收(NMR)

특히 高分解能 NMR 은 分子構造에 基礎를 둔 分析法이며 最近에는 高分子物質의 分野에서도 構造解析을 위한 有力한 手段으로서 ick 잘 利用하게 되어졌다. 例로서 重合體의 各 結合構造의 定量 따위의 研究도 行해지고 있다.

그러나 試料가 溶液에 限定되므로 黃化고무의 分析에도 不適當하고 또한 裝置도 高價임으로 工業分析으로 應用되는 것은 먼 將來問題라 하겠다.

#### e) X 線回折

이 X 線回折은 주로 結晶構造解析用으로서 使用되는 機器이다. 또한 限定된 polymer 에 對하여는 紫外吸收 分光分析을 利用할 수도 있다. 例로서 SBR 中의 styrene 의 定量에 利用된다.

#### 5-2 配合劑의 分析에 使用되는 機器

이미 既述한 바와 같이 赤外吸收分光分析은 여러가지의 配合劑의 分析機器로서 極히 有用한 것이나 紫外及 可視吸收分光分析(UV法)도 또한 넓은 應用範圍를 가지는 分析法이다.

특히 老化防止劑나 加羥促進劑 따위의 有機配合劑의 定性及 定量에 對하여도 잘 利用되고 또한 黃이나 亞鉛華와 같은 無機配合劑 或은 配合劑나 고무中에 있는 不純物로서 微量 存在하는 Cu 나 Mn 따위의 定量에도 使用된다.

그러나 polymer 의 分析에 對하여는 IR 法보다 有効치는 못하다.

그 理由는 赤外領域에서는 모든 有機物이 獨特한 吸收 spector 를 주어주기 때문이므로 이것을 使用하여 모든 有機 polymer 의 分析에 IR 法을 應用할 수가 있는데 對하여 現在 널리 使用되고 있는 紫外及 可視分光光度計의 測定可能 波長 範圍에 있는 200~1000 m $\mu$  에서는 極히 限定된 polymer(分解 生成物을 包含시켜)만이 吸收되지 않기 때문이다. 紫外外部에 吸收를 當하는 化合物은  $>C=C<$ ,  $>C=N-$ ,  $>C=O$ ,  $-N=N-$ ,  $>C=S$ ,  $-N=O$  따위의 二重結合을 가지는 化合物에 限定되는 것이다.

不飽和 炭化水素라도 mono-olefin 이나 共軛이 아닌 二重結合을 두개 가지고 있는 di-olefin 에서는 200 m $\mu$  以上에서는 吸收가 認定되지 않는다. 이와같은 理由로써 從來 行해진 UV 法에 의한 elastomer 의 分析에는 거의 모두 SBR 中의 styrene 을 對象으로 하는 것이나 促進劑나 老化防止劑의 大部分은 上記와 같은 二重結合을 가지고 있으므로 이러한 것들의 分析에 對하여

는 有効한 것이 明白한 것이다. UV 法의 測定感度は 一般的으로 IR 法보다도 높고 微量物에는 適當하다고 한다. 老化防止劑나 促進劑의 溶液에 發色劑를 加하여 呈色시키고 可視領域에서 分光分析 或은 比色分析을 행하는 일도 종종 있다.

a) 比色分析


比色分析은 可視領域 中에 어느 一定波長에 있어서

吸收強度 만에 着目하여 행하는 分析法이며 따라서 比色計는 定量用에 만 使用되고 定性目的에는 使用되지 못하는 分析機器이다.

b) X 線回折法

X 線回折法은 X 線分析中 polymer 의 結晶構造 解析 때문에 使用되는 것이라는 것은 이미 이야기하였으나 그의 方法은 黃化 고무 中에 存在하는 無機配合劑의 非

표 2. 赤外, 紫外(可視)吸水 Spectro 及 Gas chromatography 分析의 比較表

	赤外吸收 Spectro	可視 及 紫外吸收 Spectro	Gas chromatography
1) 原 理	分子 振動의 energy 變化에 基礎를 둔 吸收를 測定한다.	分子의 電子狀態의 變化에 基礎를 둔 吸收를 測定한다.	氣體를 展開 gas 와 함께 塔內에 流入시킬 적에 그 物質이 流出될 때까지 塔內 充填劑와 의 親和力에 의하여 吸着 또는 吸着 保留時間을 測定한다.
2) Spector 圖의 特質	官能基에 特有한 吸收波長領域을 表示한다. 基準振動 以外 倍振動, 結合振動의 吸收가 多數 나타나서 複雜하다.	吸光原子團 特有의 波長領域에 比較的  적은 吸收帶가 주어진다.	各 物質에 대하여 特有한 그 頂點이 주어진다. 保留時間에 近接되는 것은 頂點이 重複되나 一般的으로 分離能率은 極히  좋다.
3) 試料 調整 所 要 量 溶 媒	試料調製는 一般的으로 簡單하고 氣體, 液體, 溶液, 固體, film 狀 따위의 어느 것도 可하다. 少量으로서  좋다. 通常數 10 mg  물은 不可, CCl <sub>4</sub> , CS <sub>2</sub> ,  따위 그 數가 적다.	試料調製는 一般的으로 簡單하고 거의 溶液으로서 使用된다. 少量으로서  좋다. 通常數 mg n-hexane, alcohol, 물 따위	操作溫度(上限 300°C)이며 蒸氣壓이 1~1000 Hg인 氣體, 液體 氣體 : 10 ml, 液體 : 0.1~0.01 ml 展開 gas(H <sub>2</sub> , He, N <sub>2</sub> , CO 따위)
4) 比 例 性 檢 知 限 度 精 度	log(透過率) ∞ 濃度 0.1~1% 程度 少量의 不純物은 檢知 可能 主成分 1~2% 不純物 0.1~0.5%	log(透過率) ∞ 濃度 10 <sup>-3</sup> mol/l 程度 微量의 不純物에도 敏感 主成分 1~2% 不純物 0.01% 程度	頂點面積 ∞ 濃度 0.5~2% 特別한 경우는 10 <sup>-4</sup> g/l (展開 gas) ±1%
5) 使用波長域 所 要 時間 製 造 元 價 格	通常 2~16μ 必要하면 40μ까지 可能 2~16 μ間 10~20 min 特定波長間에서는 1~2 min (日製) 島津, 日立, 日本分光 工業	0.2~0.4 μ(紫外) 0.4~0.8 μ(可視) 手動式 數 min. ~1 hr. 自動式 數 min. (日製) 島津, 日立, 日本分光 其他	測定範圍에 따라 다르다. 數 min~30 min. (日製) 島津, 日立, 柳本, 고 다기, 三田村, 坂下, 北辰, 東洋濾紙
6) 用 途	有機物의 同定, 構造 決定, 不純物의 檢出, 定量, 反應機構의 解明	左와 같다. 但 定性目的에는 赤外보다 劣等하다.	無機 gas, 有機物의 同定, 不純物의 檢出定量
7) 고무工業에의 應用	polymer, 配合劑(主로 有機)의 定性 及 定量 構造解析	有機無機配合劑의 定性 及 定量, 1部 polymer의 成分定量	主로 polymer 成分의 定量

註 : 本표의 價格은 1964 年度 價格임을 附記함.

分解的인 分析에도 應用되고 있다.

또 化學的인 分離分析法에 의하여 分離된 黃化고무 中の 老化 防止劑나 促進劑 따위에 有機配合劑를 X線 回折에 의하여 檢出하는 研究도 行하여지고 있다.

#### c) 螢光線分析

螢光 X線分析은 試料에 X線을 照射시킬 때 發生되는 2次 X線을 測定하여 行하는 分析法이나 X線回折 法과 같이 黃化고무에 存在하는 無機物質의 分析法으로서 將來 發展될 可能性이 있는 것이다.

#### d) 電子回折

電子回折도 X線回折과 同樣으로 結晶性物質의 測定에 使用되는 것이나 工業分析用으로서는 X線回折 만 큼 實用化되지 못하고 있는 實情이다.

#### e) Polarography

Polarography는 電氣的인 分析方法으로서 黃化고무 中에 있는 黃, 促進劑 또는 老化防止劑의 分析目的으로 屢 많이 研究되고 있는 것이다. 이 方法은 定性用으로서 보다는 定量用으로서 特히 有用한 것이다. 다른 方法으로 簡單히 測定되지 못하는 物質의 定量에 使用되는 경우도 있다. 分析의 對象物은 比較的 選定되기 쉬운 物質에 限한다. 目的物質이 다른 物質과 共存되어 있는 경우 後者가 polarography에 의하여 分析不能의 物質인 경우에는 目的成分의 精량에 거의 影響을 주지 않는 點이 便利하다. 이 以外에도 電位差測定, 電流測定, 電導度測定, 高周波測定 따위의 各種測定法은 各種 고무配合劑의 定量用으로서 使用될 可能性이 있는 것이다. 以上과 같이 고무分析에 있어서 機器分析의 適用에 대하여 極히 簡單히 이야기 하였으나 이러한 方法中 裝置의 價格 及 고무分析에 있어서 適用範圍의 양면으로부터 보면 고무工業分析으로서 現在에 있어서 第一 實用성이 큰 것은 赤外吸收 spectro, 可視 及 紫外吸收 spectro 特히 polymer를 대상으로 하는 Gas chromatography의 3種이 아닌가 생각되므로 2에 이러한 3分析法의 特徵을 比較하여 볼까 한다

고무工業의 最後的인 目標은 全然未知의 黃化고무中에 存在하는 全成分을 定性 及 定量的으로 分析하는데 있는 것이다. 여러분이 周知하시느 바와 같이 黃化製品의 主體가 되는 polymer를 비롯하여 無機 及 有機와 같이 서로 性質이 다른 여러가지 配合劑로부터 되어 있으므로 그의 成分數를 세워보면 열손가락이 넘지 않을 程度이며 黃化고무의 이와같은 組成의 複雜性은

그의 不融不溶性과 상치되어 完全한 分析을 極히 困難하게 하고 있는 것이다.

그러나 黃化고무 中 個個의 成分을 定性 及 定量하기 위하여 化學的 또는 機器的인 分析法 또는 黃化고무 中에 存在하는 各 成分을 分離시키기 위하여서의 分離分析法에 대하여서는 現在 이미 多數의 研究가 優秀하게 行하여지고 있고 이러한 것을 集約하고 또한 系統化 시키므로서 上記와 같은 黃化고무의 完全分析도 또한 決斷코 不可能하다고는 말하지 못하지 않겠는가.

以上으로서 고무工業에 있어서 機器分析의 使命을 간단 간단히 紹介하였으므로 이를 契기로 하여 이 文化의 利器를 더욱 더 研究面을 비롯하여 工業分析用으로도 活用하는데 萬全을 期하도록 奮鬪努力이 加一層 요청되는 바이며 우리 고무工業界에도 보다 새로운 方法으로 보다 能率的인 成果가 이루어지도록 總 進軍할 때가 왔다고 확신되는 바입니다.

#### 參 考 文 獻

- ① H. L. Dinsmore, Donc, Smith Anal. Chem., 20, 11 (1948)
- ② 箕浦, ゴム, 8, No7, 589(1961)
- ③ 田中, ゴム協, 29, 998(1956)
- ④ C. L. Hilton, Rubber Chem. Technol., 30, 1183 (1957)
- ⑤ E. J. Meehan, J. Polymer Sci. Anal. Chem., 21, 927 (1949)
- ⑥ 須, 村上, ゴム協, 29, 551 (1956)
- ⑦ Bunn. C. W., Proc. Ray Soc., A180, 40 (1942)
- ⑧ Nyhurg S. C, Act. Cryst., 7, 385 (1954)
- ⑨ 萩野, ゴム協, 29, 1033 (1956)
- ⑩ R. L. Collinsetal, J. Appl. Phys., 30, 56 (1959)
- ⑪ K. Nukadaetal, Anal. Chem., 35, 1892 (1963)
- ⑫ S. L. Madorsky etal, J. Res. NBS, 42, 499 (1949)
- ⑬ Walsk and Merritt, J. Anal. Chem., 32, 1378 (1960)
- ⑭ M. L. Dannis, J. Appl. Polymer Sci., 7, 231(1963)
- ⑮ M. L. Baumik, A. K. Sircar, D. Banerjee, J. Appl. Polymer Sci., 4, 366 (1960)
- ⑯ 城野, 渡邊, 六島, 丸尾, 工化, 60, 502 (1957)
- ⑰ 小谷, 上下, 古川, ゴム協, 33, 427 (1960)