

高分子物質의 機器分析(II)

(고무加黃體 中の 고무 分析)

許 東 變*

1. 序 言

오늘날 많은 高分子物質이 점차 그 응용 범위가 넓혀지고 새로운 合成 및 blending이 행해지고 있어 製品의 品質管理나 開發, 其他 여러가지 問題에 있어서도 제품의 分析은 必要不可缺하게 되어가고 있다.

高分子化合物은 일반적인 化學的 分析 方法으로 行해지는 경우도 있지만 高分子化合物의 독특한 性질 때문에 일반적인 分析 方法으로는 行할 수 없는 경우도 대단히 많다. 따라서 이와같은 分野에 最近 分析 機器가 脚光을 받고 있는바 核磁氣共鳴 Spectroscopy(NMR)나 赤外線吸收 Spectroscopy(IR) 등은 종래의 分析이 어려웠던 monomer의 配列分布나, 架橋 polymer의 分析이 가능하게 되어 많은 研究報文도 속속 나오고 있다.

그런데 polymer 自體나 未加黃고무와는 달리 加黃고무를 分析하는데 있어서는 加黃體의 不溶性, 카아본블랙 配合으로 인한 黑色化로 대부분의 光吸收가 일어나 光學的 分析 方法의 制約을 받는 點이 많다.

이처럼 고무加黃體에서 高무를 分析할 때는 적용하는 分析 方法이나 分析을 妨害하는 物質 등에 대하여 주의하고 반드시 前處理를 行하여야 한다.

일반적으로 고무加黃體 中에는 고무 이외에 有機 및 無機系의 各種 배합체가 함유되어 있는바 이것들이 分析을 방해하는 경우가 많다. 例로서 有機系 配合劑인 Process oil, 可塑劑, 老化防止劑, 加黃촉진제 등은 各種 分析 方法 특히 機器 分析을 방해할 가능성이 크므로 必히 前處理하여 除去하여야 한다. 보통은 아세톤, 클로로포름, 아세톤과 클로로포름 混合液 등을 사용하여 抽出除去 한다. 그러나 이 때 溶劑에 따라서 polymer 自體를 용해시키는 경우도 있으므로 溶劑 선택에도 주의하여야 한다.

實用上 加黃고무의 分析 方法은 어느 나라에서나 必要한 것이기에 各 國에서 分析 方法을 규격화하고 있다. KSM 6519, JIS-K-6350, ASTM-D-297, D-833, BS-903, DIN-53 551~5 3568 등을 볼 수 있다. 單行本으로서 W.C. Wake氏의 "The analysis of Rubber and Rubber-like polymers, 2nd Ed., wiley Interscience, New Yorks(1969)" 및 日本ゴム協會誌의 "ゴム試驗法"도 있다. 그렇지만 이러한 分析 方法에 있어서 적용범위, 簡便性, 精度 등의 면에서 充分하다고는 할 수 없어 계속 研究되고 있는 現狀이다.

本稿에서 계속 機器 分析 方法을 連載하기 위해서는 基本的인 것 부터 行할 必要가 있겠고 全體의 概要를 알 필요가 있기 때문에 主要한 分析 方法에 대한 概要, 특히 加黃고무의 分析을 中心으로 기술하고자 한다.

2. 化學的 分析, 確認 方法

最近에 polymer을 識別하거나 blend物의 混合比의 定量에 機器 分析을 이용하는 例가 많다. 그러나 一定한 polymer를 共通되는 장치와 分析 條件으로 分析할 수 있는 方法은 現在에는 確립되어 있지 않은 실정이다. 따라서 對象 1시료에 적합한 分析 條件이나 方法을 선정할 必要가 있거나 또는 어떤 종류의 polymer인지 全然 알지 못할 경우에는 化學反應 등을 이용하는 간단한 식별 方法으로 미리 polymer의 종류를 알고 난 다음에 機器 分析으로 行할 必要가 있고 또 그렇게 行하는 것이 보통이다.

이와같이 加黃體 中の 高무를 分析, 식별하는 方法은 한국고무공학회지 Vol. 6 No. 2 (1971)에 자세히 기술된바 있으나^{1,2)} 이하에 그 개요를 요약한다.

2.1 燃燒試驗¹⁾

시료 小片을 本燃燈의 小炎에서 태우면서 그 燃燒狀

* 國立工業試驗院 高分子化學科

態 및 燃燒 gas의 臭氣로 식별하는 방법

2.2 濃黃酸, 濃窒酸法¹⁾

시료를 濃黃酸 또는 濃窒酸에 넣어 30~60분 동안 담고있을 때 시료의 外觀과 gas의 發生 有無로서 식별하는 方法으로서 浸漬中 gas가 發生할 때는 콩고 레드 시험지를 사용하여 발생하는 gas가 CO₂인지 HCl 인지를 식별하고 CO₂일 때는 配合劑(CaCO₃등)에 의한 可能性이 크고 HCl일 때는 CR고무, CSM용 鹼鹽素, polymer이기 쉽다.

2.3 Burchfield法³⁾

아래의 Burchfield試藥에 依한 고무 試料의 熱分解生成物의 呈色反應으로 고무의 種類를 識別하는 방법

[試藥 I 液]

파라-디메틸아미노 벤즈알데히드와 히드로퀴논을 메탄올에 녹이고 진한 HCl와 에틸렌글리콜을 가하여 比重을 調整한 것.

[試藥 II 液]

시트르산 나트륨, 시트르酸, Bromo-Cresol green 및 methanyl yellow를 증류수에 녹인 것.

試料의 熱分解物에 위에 試藥 I, 또는 II를 加할 때의 呈色을 관찰한다.

最近 Burchfield시약으로 NR와 IR가 判別된다는 報告⁴⁾가 있지만 그 呈色의 差이는 NR에 함유된 단백질의 作用에 依한 것으로 추정된다.

2.4 Beilstein法¹⁾(鹽素, 檢出 方法)

본젠 버너의 酸化炎 中에서 구리선을 綠色이 될 때까지 加熱한 후 곧 試料에 대어 시료가 녹아 묻게한다. 다시 酸化炎中에서 시료가 묻은 구리선을 加熱할 때 炎이 綠色으로 되면 시료 中에 鹽素가 含有되어 있음을 뜻한다.

鈴木⁵⁾은 위의 2.1~3.4의 方法을 體系的으로하면 blend物의 종류가 判別된다고 했다.

Kirchhof, Dobrovol skaya는 NR 檢出方法인 Weber反應(시료를 四鹽化炭素로 膨潤시킨 후 브롬 및 페놀을 가하여 靑에서 赤紫色으로 呈色되면 NR 또는 IR가 存在함)을 이용하여 IIR/NR blend物 中の NR를 확인했다.⁶⁾ Weber反應은 스티렌系, 니트릴系, 클로로프렌系 고무에도 같은 呈色이 나타나므로 二重結合의 存在時의 反應이라고 생각된다.

U.S.P⁷⁾에서도 化學反應으로 고무를 識別하는 方法이 있는데 (예로서 blend고무 中の BR檢出法으로 시료를 페닐히드라진으로 처리한 후 아세트산水銀 및 질산과 반응시킬 때 BR이 存在하면 赤褐色으로 된다는 것이다. 이 방법은 polymer chain 中에 BR 成分이 포함

된 것(SBR NBR등)도 같은 呈色을 나타낼 것이므로 부타디엔 成分의 확인 方法으로 생각된다.

其他 polymer 各各에 對하여 디아조 커플링 反應을 이용한 스티렌系 polymer의 식별법²⁾ 아세트산제 2水 銀鹽과 反應에 의한 IIR系 polymer의 식별방법¹⁾등이 알려져 있다.

위에서와 같이 化學反應을 利用한 식별법에서는 構成成分이 共通인 polymer에서는 거의 같은 反應을 일으킬 可能性이 있고 또 그 상호식별이 곤란한 때가 많기 때문에 精確한 식별을 行하기 爲해서는 機器分析의 補助가 있어야만 精確하게 식별된다.

3. 機器分析 方法

有機化合物에서는 無機分析에서와 같은 體系的인 分析方法이 아직도 完全하게 확립되지 않고 있음은 잘 알고 있다.

특히 高分子物質인 고무에 있어서 未加黃고무일 경우에는 不揮發性, 溶解性 등의 制約으로 分析方法이 限定되고 加黃고무의 경우에는 溶劑不溶性이며 더우기 카아본 블랙 配合物에서는 吸光性으로 因한 分光學的方法을 利用할 수 없으므로 여러가지로 分析方法이 限定된다. 그래서 加黃고무의 分析에 이용되는 裝置는 일반적인 有機化合物의 分析에 이용되는 '것과 같을지라도 그 應用方法에는 특별히 연구하여야 할 必要가 있는 것이 大部分이다. 아래에 각 分析機器를 이용하여 加黃고무를 分析하는 方法에 대하여 概說하면서 引 用文獻을 소개하여 앞으로의 研究活用に 參考되기를 바란다.

3.1 赤外線分光分析(IR)

IR分析은 赤加黃고무의 鑑定에 널리 이용되고 있으며 polymer의 spectrum data도 많이 蓄積되어있다.⁷⁾ 未加黃配合고무일 때는 polymer를 抽出, 分離시켜서 보통의 方法으로 IR分析이 可能하지만 加黃고무일 때는 polymer가 大部分의 溶劑에 不溶性이므로 polymer를 分離하여 分析한다는 것은 어렵다. 그러므로 아래 의 여러方法이 提案되고 있는 것이다.

3.1.1 薄膜法

Corish⁸⁾은 카아본 블랙 50 phr를 배합한 NR, SBR, NBR 및 CR의 各 加黃體를 아세톤, 톨루엔 등의 용제로 팽윤시켜 0.5×1.5cm, 두께 2~5μ인 얇은 필름을 만들어 IR spectrum을 測定한다.

카아본 블랙 配合物은 大部分의 光을 吸收하므로 滿 足스런 Spectrum을 얻을 수 없으므로 電氣的으로 增 幅回路를 붙여 吸收 peak를 擴大(1~10倍) 시키면 最 高 카아본 블랙 60phr를 함유한 加黃고무의 polymer

표 1. 沸騰 오르토—디클로로 벤젠 中에서의 각종 加黃고무의 變動

고 무 종 류	NR	IIR	NR/IIR	SBR* ¹	NBR* ²	CR* ³
可 熱 時 間 (hr)	2 $\frac{1}{2}$	8	6	16	30	26
可 溶 分 (%)	100	100	100	100	40	14

*¹ Buna-S, *² Perbunan, *³ Neoprene

종류를 鑑定하는데 成功할 수 있다고 한다. 또 같은 시료 測定방법을 사용하여 各種 무기 충전제를 함유한 加黃고무에 대하여 polymer의 종류 및 충전제의 鑑定이 가능하다고 한다. 그러나 이 방법은 간편하지만 얻어진 IR spectrum이 다소 복잡하여 Spectrum解析에 상당한 숙련이 필요하다.

3.1.2 오르토—디클로로 벤젠 溶解法

Dinsmore와 Smith⁹⁾가 提案한 방법으로 加黃고무에 오르토—디클로로 벤젠(O—DCB)를 붓고 加熱함으로써 架橋結合이 切斷되어 可溶化된다. 이것을 필름으로 만들어 IR Spectrum을 측정하였다.

Hummel¹⁰⁾은 이 方法을 短時間에 可溶化 시키는 方法으로 개량하였다. 즉 加黃고무를 부탄올로 30~60分間 抽出한 후 粉碎하고 O—DCB와 섞어 沸點(180°C)으로 加熱하며 可溶化시킨다. 可溶部를 농축시켜 岩鹽板 위에 도포하여 IR Spectrum을 측정한다.

이 方法으로 얻어진 IR Spectrum은 원료 고무의 Spectrum과 아주 유사하므로 polymer의 鑑定이 容易하다.

다만 可溶化時間과 溶解量을 보면(표 1) polymer에 따라서 差異가 있으며, 混合 polymer系의 定量分析을 行하는 時間은 문제시 될 가능성이 있다.

또 Elliott¹¹⁾은 O—DCB로 可溶化할 때 공기를 불어 넣으면 可溶化時間이 단축된다고 한다.

3.1.3 熱分解物의 IR Spectrum 分析法

이 方法은 간편하면서도 配合劑의 영향을 그다지 받지 않으므로 IR Spectrum을 이용한 polymer의 鑑定 定量에 널리 이용되고 있으며 JIS-K-650(1972), BS-903(1950), ASTM-D-297-68, D-297-77, D-833-46T 및 KSM(적외선 분광 분석법에 의한 고무 탄성체의 시험방법) (1978) 등에 채용되고 있다.

KS 및 ASTM에서는 電氣爐를 사용하여 熱分解溫度를 450~500°C로 유지시키고 질소 중에서 열분해하는 방법을 채용하고 있다.

Gross¹²⁾는 각종 배합고무 시료에 대하여 (①) 550~600°C 熱分解 (②) 200°C, 10分 加熱하는 部分分解, (③) O—DCB可溶化(3, 1, 2 참조)한 것의 IR Spectrum을 比較하였다. 그 結果 (①)의 方法에 비하여 (②), (③)의 方法으로 얻어진 IR Spectrum은 未加黃物의 Spectrum에 가까워 未知試料의 鑑定 및 blend 比率의 定量에 적합하다고 한다. 다시 (②)와 (③)을 比較

하면 (②)의 方法이 (③)의 方法보다 처리시간도 짧고 有利하다고 한다. JIS에서는 아세톤—클로로포름 混合 溶劑로 抽出하고 抽出殘渣를 건조하여 시험관의 甕고 시험관을 비스듬히 한채 시험관의 底部를 분젠버너로 가열하여 시료를 급히 열분해시킨다. 시험관 上部의 甕각부분에 응축된 열분해물을 岩鹽板에 직접 끼워 넣고 IR Spectrum을 측정한다. 단, 이 方法에서는 열분해온도와 열분해생성물을 捕集하는 條件에 따라 IR Spectrum에 差異가 생긴다. 따라서 실제로 分析할 때는 표준시료와 바탕 試料를 동시에 分析하고 比較할 필요가 있다.

3.1.4 其他

Clark, Scott¹³⁾등은 SBR 및 SBR/BR의 黃加黃物을 O—DCB로 脫黃할 때 2,2'-디벤즈아미드 디페닐 디솔라이드를 加하면 반응시간이 현저하게 단축된다고 한다. 이 方法으로 얻어진 IR Spectrum은 O—DCB 溶解法과 마찬가지로 未加黃物의 Spectrum과 유사하다고 한다.

Gotti¹⁴⁾는 불포화도가 적은 EPM, IIR를 클로로포름 中에서 오존으로 架橋를 절단시켰다. 이 方法에서는 Polymer chain의 절단도 다소 일어나지만 IR Spectrum은 元素의 polymer와 變함 없다고 한다.

또 최근에는 프리엔스 變換赤外分光光度計(FT-IR)가 紹介되어 새로운 고무分析에 應用될 것으로 豫想되는데 이의 기대가 크다.¹⁵⁾

3.2 紫外線吸收 Spectrum 分析

시료를 熱分解시켜 생성된 열분해물의 紫外線吸收(UV) Spectrum을 이용하여 分析한 報文을 中心으로 요약한다.¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾

植田¹⁹⁾은 JIS K 6350에 따라 시료를 열분해시킨 乾溜液 및 熱分解 gas를 각각 알코올에 용해시켜 UV Spectrum을 測定 하였다. 그 結果 NR, SBR, CR, NBR, IIR등 각 polymer 종류의 열분해가스, 乾溜液에서 양쪽 또는 한쪽에 각각의 polymer에 獨特한 Spectrum이 나타나므로 이들 polymer 相互의 識別이 가능하다고 한다.

또 Rozentals²⁰⁾는 열분해생성물 중 열분해 가스를 직접 UV Spectrum으로 측정하는 方法을 보고하고 있다. 시료를 發熱體에 壓着시키고 熱分解시켜 發生된 가스를 分析 cell에 도입시켜 곧 UV Spectrum을 측

表 2. 고무乾溜物の 特性吸收帶¹⁶⁾

(波長單位: m μ)

고무종류	乾溜가스				乾溜액			
	原料고무		加黃고무		原料고무		加黃고무	
	吸收極大	吸收極小	吸收極大	吸收極小	吸收極大	吸收極小	吸收極大	吸收極小
천연고무	223	—	223	—	231	221	—	—
SBR	218	—	218	—	—	—	—	—
Copolymer, Type 1	218	—	218	—	240	225	225	240
" " , Type 2	218	—	218	—	218	—	234	218
BR Copolymer	{ 225 230	{ 218 227	228	234	218	—	234	218
CR	{ 220 250~260	{ 248 240	{ 223 260	{ 248 248	{ 220 225	{ 248 248	{ 223 260	{ 246 246
polymer, Type 1	250~260	240	250~260	248	256	248	258	246
" , Type 2	218	—	—	—	—	—	—	—
NBR	218	—	—	—	—	—	—	—
천연고무9; Neoprene1			223	—			—	—
8; 2			223	—			—	—
7; 3			223	218			258	248
6; 4			—	—			260	248
5; 5			—	—			224~260	248
천연고무4; Neoprene6			260	250			223~260	248
3; 7			260	248			223~260	248
2; 8			223~260	218~250			223~260	246
1; 9			223~260	218~248			223~260	246
천연고무9; GR-S 1			218	—			—	—
7; 3			223	—			230	228
5; 5			223	—			230	228
3; 7			223	—			230	228
1; 9			223	—			—	—

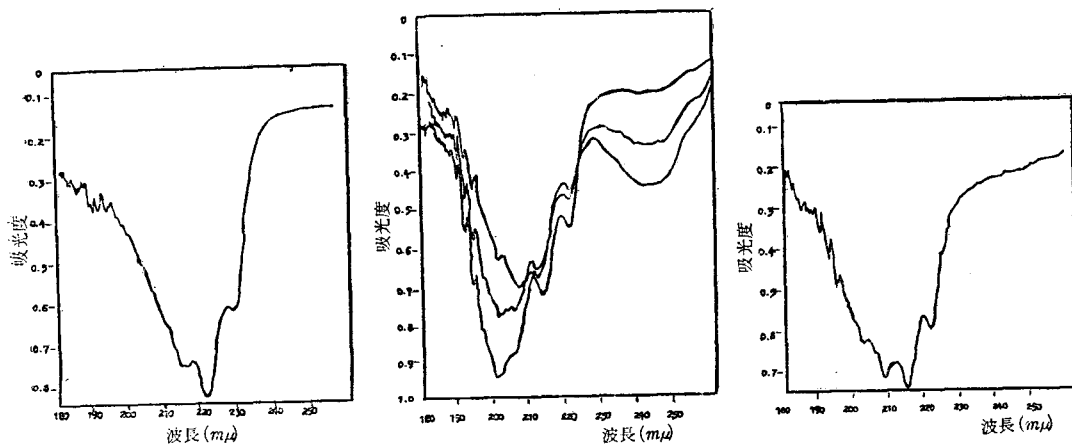
注) 빈칸은 未測定, —는 測定하여도 吸收의 極大 또는 極小가 不存在

정함으로써 용제등에 영향이 없는 명확한 Spectrum을 얻었다. (그림 1)

吸收強度에만 나타나므로 多量의 干涉이 없는한 特別히 抽出등의 前處理가 필요없다.

이 방법은 再現性도 양호하고 증진제의 영향은 단지

이와같은 UV Spectrum을 이용한 polymer 分析은



(a) NR

(b) SBR

(c) NBR

그림 1. 각종 고무 열분해물의 UV spectrum¹⁷⁾ (a, b, c)

主로 熱分解物中의 單量體成分의 Spectrum으로 判斷하기 때문에 熱分解物이 에틸렌性인 弧立二重結合을 가진 EPDM과 같은 polymer를 함유한 시료에는 적합하다고 말하기는 어렵다. 또 極히 強한 吸收強度를 가진 芳香族骨格을 함유한 배합제가 존재하면 分析結果에 영향을 미치는 점도 고려하여야만 한다.

3.3 高分解能 核磁氣共鳴吸收(NMR) Spectrum 分析

未加黃 polymer의 微細 構造解析, 共重合體의 組成分析, 單量體의 配列分析 등에 有效한 分析裝置이다. 그러나 高分解能 NMR Spectrum을 얻기 위해서는 시료가 溶液상태일 必要가 있는바 이 점이 바로 加黃 고무 시료에서 가장 문제시 되는 점이다. 따라서 NMR을 사용할 경우, 加黃고무를 可溶化시켜야 한다. 이것은 IR의 시료 前處理方法에서 記述한 O-DCB와 加熱시키는 방법도 사용된다. (3.1.2 참조)

Carlson¹⁹⁾은 각종 加黃고무 시료를 에탄올로 16시간 抽出하여 익스텐더드 오일, 老化防止劑를 除去하고

다시 벤젠으로 16시간 抽出하여 시료中의 未加黃 polymer 部分을 分離시켜 NMR分析을 行하였다. 벤젠에 抽出된 未加黃고무의 量은 單一原料고무 試料에 있어서 IIR는 2.7%, SBR는 1.8%, BR는 1.0%, BR(1,2-構造 40%의 것)은 1.8%, IR(3,4-構造 40%의 것)은 3.8%의 微量이며 더우기 polymer종류에 따라서는 위와 같이 抽出된 未加黃物의 量이 다른 경우도 豫상되어 polymer의 識別에는 이용될지라도 blend物의 定量에는 사용하기 곤란하다고 생각된다. 또 NR/SBR, BR/SBR NR/BR/SBR의 각 加黃物을 hexane로 부타디엔 中, 즉 160°C에서 1~2시간 加열하여 可溶化시키는 方法⁹⁾ 또는 加黃고무 시료를 200°C에서 10分間 加열한 후 黃化炭素로 抽出하고 이의 可溶分을 NMR分析 시료로하는 方法²⁰⁾도 있다. 이 方法에 의한 NMR分析 結果를 表 2,3에 나타냈다.

最近 C¹³-NMR이 보급되기 시작했는데 이 장치는 종래의 H-NMR와는 달리 膨潤狀態 또는 固體試料로서도 측정이 가능하므로²¹⁾²²⁾ 加黃고무의 分析에 期待되는 裝置이다.

表 2. NMR에 의한 NR/SBR 組成의 定量¹⁹⁾

理 論 值 (%)		實 驗 值 (%)							
스 티 렌	NR	부 타 디 엔			스 티 렌	NR	부 타 디 엔		
		Total	1.4~	1.2~			Total	1.4~	1.2~
15.5			75.2	9.3	13.7			76.5	9.8
12.0			50.5	37.5	11.3			47.3	41.4
	25.0	75.0				27.1	72.9		
	40.0	60.0				42.0	58.0		
20.0	20.0	60.0			20.0	24.3	55.7		
17.0	30.0	53.0			15.5	31.0	53.5		
16.7	35.0	51.7			16.0	36.0	48.0		
15.6	40.0	44.4			16.6	41.7	41.7		
13.2	40.0	46.8			11.8	44.0	42.9		
11.0	50.0	39.0			9.7	50.0	40.3		
8.8	60.0	31.2			5.0	64.0	31.0		

表 3. NMR, IR에 의한 SBR/BR 組成의 定量²⁰⁾

理 論 值 (%)				實 驗 值 (%)			
스 티 렌	부 타 디 엔			스 티 렌	부 타 디 엔		
	시 스	트 란 스	1,2-		시 스	트 란 스	1,2-
	37	55	8		35	55	10
	14	30	56		16	27	57
15	20	53	12	16	21	51	12
21	13	52	14	23	15	49	13
26	8	53	14	28	12	48	12
17	17	43	23	22	17	39	22

3.4 薄層 Chromatography 分析

加黃고무 分析에 있어서 薄層 Chromatography (TLC)는 주로 老化防止劑, 加黃促進劑 등의 配合藥品의 定性 定量에 限하며 polymer分析에 사용된 例는 極히 적다.

Pastuska²⁴⁾는 熱分解 裝置를 併用하여 NR, CR, IIR, EPDM등을 함유한 各種 polymer의 TLC分析을 行하였다. 즉 시료의 열분해생성물을 (1) 요소를 含浸시킨 실리카겔板, 또는 (2) 실리카겔板上에 받아서 (1)은 요소 포화 메탄을용액, (2)는 벤젠으로 각각 展開시켜 UV 혹은 파라니트로 벤젠디아조늄 페트

表 4. polymer의 TLC 分析²⁴⁾

polymer	Rf值×100	
	(1)	(2)
NR	60	0
		20
		31*
		46
		90*
CR	8	0
	24	21
	39	90
CSM(Hypalon)	57	0
	65	19
IIR	65	0
		18
SMR(Standard-Malay Sian Rubber)	64	26
		87*
		88
		20
SBR(Buna 150)	65	0
		18
(Buna 153)	60	0
		18
E.P.D.M	54*	0
	62	17
EU	0	0
	40*	20
	52	28
		87*
P.V.C	12	0
	40	18
MQ	0	0
	45	16
	56	87*

*는 UV로 spot檢出. (1) (2)는 展開條件(本文 참조)

라 플루오르 보레이트로 發色시켜 Spot의 檢出을 行했다. 그 結果(表 4)로부터 各種 polymer의 定性이 可能하다. 또 Tauscher²⁵⁾도 같은 연구를 하였다.

Davies²⁶⁾는 NR에 含有된 β -sitosterol에 착안하여 TLC를 사용하여 NR와 IR를 식별하고 다시 定量하는 方法을 제안했다. 시료를 아세톤으로 抽出한 抽出液을 乾固시킨 후 CCl₄에 용해시켜 Silica gel板에 添付시키고 石油 에테르/에틸 에테르(1/1)로 展開한다. 실리카겔板을 건조한 후 물리브렌산 용액을 분무시켜 가열하면 靑色の β -sitosterol의 Spot가 남는다. 이 方法으로 NR/IR blend物에서 NR가 5%이상이면 定量可能하다고 한다. 그러나 NR中の β -sitosterol 含量은 NR의 產地, lot등에 따라 可變性이므로 制度的으로는 문제시 되고 있다.

3.5 Gas Chromatography 分析

가스 크로마토그래피(G.C)는 低分子有機化合物에서는 大端히 有效한 분석장치로서 활용되고 있다. polymer에의 利用은 1954年頃 Davison²⁷⁾이 polymer의 熱分解物을 일단 冷却捕集하고 이것을 G.C로 分析하여 polymer를 定性한 때 부터다.

그 후 polymer의 熱分解物의 冷却捕集 操作을 생각하고 直接 G.C에 도입시켜 迅速分析이 可能한 熱分解 G.C(PG.C)가 發表되어 오늘날 polymer分析의 基本을 이루고 있다.

P.C.G에 의한 polymer의 分析에 대한 총설²⁸⁻²⁹⁾을 참조하고 各種 熱分解裝置의 比較와 PGC分析方法의 概要를 以下에 記述한다.

3.5.1 熱分解方法

a) 加熱爐型 熱分解裝置(Boat)³⁰⁾

일정한 온도를 유지된 熱分解室에 백금製 boat에 담은 시료를 導入시켜 열분해 시킨다. 이 장치는 任意의 열분해 온도를 設定할 수 있고 시료의 形態에 無關한 長點이 있는 反面, 加熱爐內의 溫度分布가 있고 가열爐가 길므로 二次反應이 일어날 가능성이 있다.

b) 필라멘트型 熱分解裝置(filament)³¹⁾³²⁾

시료를 filament에 묻히고 電氣를 통하여 熱分解시킨다. 이는 a)法에 比하여 加熱部分이 적으므로 二次反應의 可能性은 적지만 精確한 온도측정이 곤란하고 Filament의 劣化에 따른 溫度變化와 filament에 시료를 附着시키게 되므로 시료 形態에 제약이 있는 단점도 있다.

c) 高周波誘導 加熱爐型 熱分解裝置(Curie Point)³³⁾

Fero-magnetic유도체에 시료를 넣고 高周波코일 中에 넣어 誘導加熱로 열분해시킨다. 이 方法은 열분해 온도까지 達하는 시간이 매우짧고 到達溫度를 精確히 유지시켜 二次分解의 열려가 적은 長點이 있으나 熱分

解溫度를 任意로 선택할 수 없는 短點도 있다.

d) Laser³⁴⁾³⁵⁾

시료에 laser 光線을 照射시켜 열분해시키는 방법이
 다만 아직껏 시료의 形態, 物性, 着色度등에 따라 같
 은 laser Parse에서는 에너지의 흡수가 다르고 열분해
 온도의 制御와 측정이 곤란한 경우가 많아 일반적인
 것이라고는 할 수 없다.

e) 高壓放電法³⁶⁾³⁷⁾

2개의 電極間에 시료를 끼워 넣고 高에너지放電을
 일으켜서 分解시키는 方法이다. 여러가지 性狀의 固體
 시료에서는 再現性이 양호한 nyrogram을 얻을 수 있
 다는 보고³⁷⁾도 있으나 電氣放電을 이용하는 방법은 시
 료의 性狀, 裝着狀態, 電極의 表面狀態 등에 따라 分
 解反應이 크게 영향되고 放電의 安定이 어려우며 分解
 溫도의 制御와 측정이 곤란한 것 등의 短點이 있다.

Walker³⁸⁾와 Alexeeva³⁹⁾는 위의 a~d의 각종 열분
 해장치를 비교검토했었다. 각 열분해장치에는 一長一
 短이 있으므로 단순히 취사선택하기는 어렵다. 加黃
 고무를 分析한다는 관점에서 여러가지 시료형태의 것
 이 分析될 수 있고 온도의 범위도 넓어야하며 더우기
 data의 再現性이 있는 것을 선택하려면 加熱爐型이나
 高周波誘導加熱型이 좋다고 생각된다.

3.5.2 가스크로마토그래피(GC)

열분해 장치를 接續시킨 GC는 일반 分析에 사용되
 고 있는 GC를 그대로 이용할 수 있으며 分離된 成分
 을 檢出하는데는 보통의 熱傳導度型檢出器(TCD) 또는
 水素이온화檢出器(FID)가 그대로 이용된다.

Cole⁴⁰⁾는 column出口를 2개로 나누어 각각을 FID
 및 電子捕獲型檢出器(ECD)에 接續시켜 FID, ECD의
 兩 chromatogram을 比較하여 鹽素, 黃, 窒素 및 酸
 素元素를 함유한 polymer의 鑑定에 이바지 하였다.
 보통은 TCD로도 충분하나 시료의 量이 極少量일 때
 또는 Capillary column을 사용할 때는 FID를 사용하
 는 것이 좋다.

最近 田村⁴¹⁾는 氣相赤外吸收 Spectrometer를 PGC
 에 연결시켜 폴리스티렌, 폴리부타디엔의 열분해물 鑑
 定에 이용하였다.

3.5.3 分析條件

分析條件 中에서 熱分解 溫度가 제일 중요한 因子로
 서 보통 500~800°C의 온도가 이용되는 例가 많다. 加
 黃고무는 그 自體가 熱傳導度가 낮고 보다 저온에서는
 불충분한 分解가 일어나고 반대로 보다 고온에서는 2
 차분해로 인하여 低分子量物質이 많이 생긴다. 再現性
 이 양호한 chromatogram을 얻는데는 열분해온도를
 精確하게 제어하고 열분해로 中에서 2次反應을 억제하
 기 위해서는 소량의 시료를 신속하게 열분해시켜야 한
 다.

또 생성된 열분해물을 分離하는 Column은 보통 유
 기물을 分析할 때와 마찬가지로 無極性(例, Squarane)
 에서부터 中極性(例, 폴리에틸렌 글리콜 20M)의 液相
 中에서 시료의 性질을 고려한 선택과 그 液相을 5~
 10%擔體에 夾持시킨 充填 column을 사용한다.

3.5.4 polymer의 鑑定 및 定量

polymer의 鑑定은 PGC 分析으로 얻어진 chroma-

表 5. 各種 polymer의 熱分解生成物²⁹⁾

고 무 種 類	分 解 溫 度 (°C)	主 要 熱 分 解 生 成 物
天 然 系		
NR	400~900	isoprene, dipentene butadiene
炭 化 水 素 系		
BR	400~875	butadiene, 4-Vinylcychohexene
IR	400~1,000	isoprene, butadiene
CSM	400~875	ethylene propylene
EPM	507~900	ethylene propylene
IIR	500~1,050	isobutylene, isoprene
SBR	400~875	styrene, butadiene 4-vinylcychohexane
Chloroprene系		
CR	400~875	chloroprene
CR/NBR	875	acrylonitrile, butadiene, chloroprene
CR/CSM	1050	chloroprene, ethylene
acryl系		
PAN	620~700	acrylanitrile
NBR	500~1,050	acrylanitrile, butadiene
EU	400~900	benzene, benzonitrile anidine, toluene styrene, toluydine

togram(pyrogram)으로 부터 이루어진다. 代表的인 polymer의 熱分解生成物을 表 5에, 代表的인 加黃고무의 pyrogram을 그림 2에 나타냈다. 未知試料의 鑑定에는 表 5에 나타낸 각 polymer에 特有成分의 存在有無를 pyrogram으로 확인하고 판단한다.

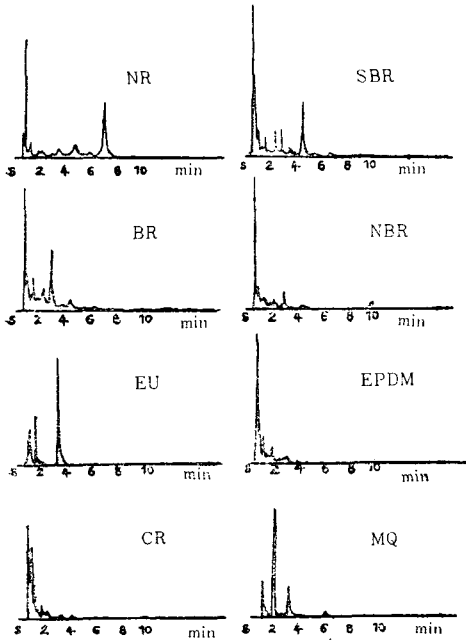


그림 2. 각종 加黃고무의 열분해 Chromatogram⁴²⁾

PGC를 이용한 고무의 分析例로서는 表 6을 참조하기 바란다.

여기서 많은 報告의 例가 있어도 많은 종류의 polymer를 같은 조건으로 分析한 例는 극소수이며, 現在까지도 표준화된 方法은 아직 확립되어 있지 않다. 앞으로의 표준분석방법의 확립을 기대한다.

또 多種類의 polymer를 同一條件에서 분석한 몇몇 例의 하나로서 加熱爐型 열분해장치를 이용하여 加黃고무의 식별, 加黃·未加黃의 차이, 배합제의 영향, 共重合體 고무의 造成差, 判定 등을 동시에 검토하고 있다. 이 결과로 大部分의 고무는 原料고무와 加黃고무의 pyrogram에 大差가 없으며 식별이 가능한 것으로 알려졌으며 종류에 따라서 共重合體組成이 달라도 용이하게 판별된다고 보고하고 있다.⁴²⁾ 또 random polymer와 block polymer와 같이 중합체 中の monomer 組成이 같을지라도 열분해 chromatogram으로 定量한 값에 차이가 생기는 경우도 있다. (例, monomer 生成率は 보통 block polymer 쪽이 random-polymer쪽 보다 많다) 이것은 polymer chain中에서 異種 monomer 結合과 同種 monomer 結合間의 結合解離 에너지의 差에 의한 것으로 생각되며 PGC分析에 限定되지 않고 열분해 生成物을 이용한 다른 分析方法에서도 같은 현상이 일어난다고 생각된다.

3.6 其他 機器分析

以外에도 熱分析으로는 熱重量分析(TGA), 熱氣化分

表 6. 各種 polymer의 分析(定性·定量) 文獻

고 무	분석기기	IR	NMR	UV	PGC	TLC	화학분석
NR		3) 8) 10) KS 46) 47)	22)	16) 17)	42) 54) 55) 56) 57) 58) 59) 60) 61) 62) 63) 64) 65)	24)	5)
NR/IR					66)	26)	4)
NR/BR		43) 44) 45)		17)	40) 67) 68)		
NR/CR		44)			61)		
NR/IIR		10) 46)			58)		5)
NR/CIIR							
NR/NBR		44) 46)			61)		81)
NR/SBR		43) 46) 48) 45)	20)		67) 54) 69) 59) 48) 68) 61)		
NR/EPDM							
NR/SBR/BR		49) 45) 50) 43)	19)		70) 62) 71) 72) 65) 73)		
NR/SBR/EPDM							
IR		KS	18) 22)		59) 60) 74) 75) 76) 64)		
IR/BR		51)			29)		
IR/IIR		52)					
BR			18) 21) 22)		42) 55) 57) 58) 59) 60) 62) 77) 65) 67) 78)	80)	6) 82) 120)

BR/SBR	8) 13) 44) 53) 43) 45)	20) 22)				
BR/IIR				58)		
BR/CIIR				79)		
CR	8)		16)	42) 54) 56) 57) 58) 59) 60) 61) 75) 63)	24)	
CR/BR				61)		
CR/NBR				40)		
CR/IIR				40) 61)		
CR/SBR				103) 54)		
IIR	8) 10)	8) 101)	16)	42)	24)	
IIR/EPDM						
NBR	KS 8) 83) 84) 3) 46) 47)		16)	40) 42) 105) 54) 61)		115)
NBR/SBR				40)		
SBR	KS 8) 13) 14) 2) 85) 86) 46) 87) 88) 47)	18)	16) 17) 114)	42) 102) 103) 104) 54) 57) 58) 59) 60) 111) 61) 62) 75) 65) 68)	80)	113)
SBR/EPDM						
EPDM	KS 89) 90) 91) 92) 93) 94)	110) 94)		106) 29) 55) 58) 59) 78) 60) 119)		
EPDM	14) 95) 96) 97) 98)	109) 112)		42) 106) 54)	24)	6)
Urethane	99) 100) 47)			42) 107) 108) 78) 60) 75)	24)	117) 116) 118)

析(TVA), thermogravimetry(TG), derivative thermogravimetry(DTG), differential Scanning Calorimetry(DSC)와 質量分析등이 있으나 다음 機會로 미루고져 한다.

4. 각종 加黃 고무 分析方法의 比較

數種의 polymer를 組合시킨 많은 加黃 고무의 分析에 이용되고 있는 分析方法을 몇몇 機器마다 그 특징과 문제점들을 살펴 보았다. 또, 실제 分析의 例를 表

6에 요약하고 그 文獻들을 참고문헌에 모두 수록하여 응용할 수 있도록 했다. 表 7에는 이들 분석方法을 비교하였다. SBR을 一成分으로 한 blend고무의 分析을 例로하여 예상되는 문제점을 기술하면 아래와 같다.

1) SBR의 品種에 따라, 分析値는 달라진다. 위의 어떤 分析方法도 특수한 경우를 除하고는 分解成分의 種類, 量을 基本으로하여 분석치를 구하고 있다.

따라서 결합스티렌의 量이 다른 SBR 또는 block SBR이 사용된다면 위의 비율은 변화하고 檢量線을 작성할 때 사용한 SBR과 같은 品種이라는 가정을 前提

表 7. 加黃 고무 分析方法의 比較

機器各	操 作	定性·定量精度	適 用 範 圍	配合劑의 影響	文 獻 例	價 格
熱 分 析	簡 便	약간 나쁘다	좁 다	없 다	약간 많다	高 價
IR	前處理가 어렵다	吸收強度에 따라 左右된다	넓 다	前處理方法에 따름	많 다	"
UV	"	약간 나쁘다	좁 다	"	적 다	"
NMR	"	"	"	"	"	"
MS	어 렵 다	定量性은 나쁘다	blend物에 어 렵다	없 다	적 다	아주高價
PGC-MS	"	良 好	넓 다	적 다	"	"
TLC	간 편	나 쁘 다	좁 다	있 다	"	엄 가
PGC	"	良 好	넓 다	적 다	많 다	高 價

로한 分析値가 된다.

2) 精度的으로는 아직도 改善의 餘地가 있다.

3) 配合劑, 加黃度 등이 分析値에 어떤 영향을 끼치는지는 완전히 알 수는 없다.

4) 極少量의 試料를 分析에 사용할 경우 그 시료가 시료의 母集團을 充分히 代表할 수 있는가? 등

따라서 이러한 加黃고무의 分析을 계획할 경우에는 여러가지 事情에 맞는 分析方法을 선택하는 것이 중요하다.

위의 여러가지 機器分析方法 中에서도 加黃고무中의 polymer 分析의 主流은 아직도 PGC라고 생각된다. 앞으로 機器分析이 진보됨에 따라 FT-IR, FT-NMR, PGC-MS 등의 有用性이 높은 것이 出現될 것이겠지만 如何든 아직은 다른 分析方法을 보조적으로 사용하여야 할 것이다.

文 獻

- 1) 日本ゴム協會編: ゴム試驗法, p.604, 日本ゴム協會(1968).
- 2) 日本ゴム協會編: ゴム工業便覽, p.1195, 日本ゴム協會(1973).
- 3) R.L. Harris: Bull. Parenteral Drug Assoc., 17(4), 1 (1963); C.A., 60, 5719d(1964)
- 4) 鈴木雄一, 栗原力: 日ゴム協誌, 44, 857(1971)
- 5) F. kirchhof: Kantschuk Gummi, kunststoffe, 13, WT 402(1960)
- 6) U.S. Patent; 3,484,202(1969)
3,479,153(1969)
3,486,853()
3,489,519(1970)
3,502,435()
by P.L. Panagoulas.
- 7) 高分子學會編, 高分子工學講座, 13, p.466, 地人書館(1967), (日本)
- 8) P.J. Corish: J. Appl. Polymer Sci., 4, 86(1960): 5, 53(1961)
- 9) H.L. Dinsmore, D.C. Smith: Anal. Chem., 20, 11(1948)
- 10) D. Hummel: Rubber Chem. Technol., 32, 854 (1959)
- 11) J.J. Elliott, D.R. Winans: Appl. Spectrosc., 19, 62 (1965); C.A., 63, 1943g (1965)
- 12) D. Gross: Rubber chem. Technol., 48, 289 (1975)
- 13) J.K. Clark, R.A. Scott: J. Appl. poymer Sci., 14, 1 (1970)
- 14) I. LiGotti: M. Franzosi, G. Bonomi: Mater. plast. Elastomeri, 38, 1045 (1972); Anal. Abstr., 25, 3204 (1973)
- 15) J.L. Koenig: Appl. Spectrosc., 29, 293 (1975) C.A. 83, 164885g (1975)
- 16) 植田賢一, 古賀 曠: 日ゴム協誌, 29, 93 (1956)
- 17) G.J. Rozentals: Anal chem., 38, 334 (1966)
- 18) D.W. Carson, L.J. Gaeta, C.C. Raines, A.G. Altenau: Rubber Age, 104, 63 (May, 1972)
- 19) D.w. Carlson, A.G. Altenan: Anal. Chem., 41, 969 (1969)
- 20) D.W. Carlson, H.C. Ransaw and A.G. Altenau: Rubber Chem. Technol., 44, 1278 (1971)
- 21) M.W. Duch, D.M. Grant: Macromolecules, 3, 165 (1970)
- 22) C.J. Carman, K.C. Baranwal; Ruaber chem. Technol., 48, 705 (1975)
- 23) 許東燮; 고무學會誌, 13 (No. 4), 282 (1978)
- 24) G. Pastuska: Gummi Asbest kunststoffe, 22, 718 (1969)
- 25) W. Tans cher: chem-Tech Ind., 68(6), 163 (1972); C.A., 77, 6828n (1972)
- 26) J.R. Davies; J. Chromatog., 28, 451 (1967)
- 27) W.H.T. Davison, S. Slanly, A.L. Wragg: chem. Ind., (London), 1356 (1954); C.A., 49, 3736h (1955)
- 28) 武內次夫, 妹尾博之; 化學, 28, 449 (1973)
- 29) 武內次夫, 柘植 新, 奧本忠興; 化學, 23, 630,733 (1968)
- 30) R.J. kokes, H. Tobin, Jr., P.H. Emmett; J. Am. chem. Soc., 77, 5867 (1955)
- 31) 柘植 新, 奧本忠興, 武內次夫; 工化誌, 71, 1634 (1968)
- 32) R.L. Levy, D.L. Fanter, C.J. Wolf; Anal. Chem., 44, 38 (1972)
- 33) W. Simon, H. Giacobbo; Angew. chem. Intern. Ed., 4, 938 (1964)
- 34) O.F. Folmer. Jr., L.V. Azarraga; J. chromatog. Sci., 7, 665 (1969)
- 35) B.T. Guran, R.J. O'brien, D.H. Anders on: Anal. chem., 42, 115 (1970)
- 36) A. Barlow, R.S. Lehle, J.C. Robb; polymer, 2, 27 (1961)
- 37) J.C. Sternberg, R.L. Little; Anal. chem., 38, 321 (1966)
- 38) J.Q. Walker: Chromatographia, 5, 547 (1972)
- 39) K.V. Alexeeva, L.P. khramova; J. chromatog., 69, 65 (1972)

- 40) M.M. Cole, D.L. Petterson, V.A. sljaka, D.S. Smith; Rubber chem. Technol., **39**, 259(1966)
- 41) 田村三郎; 日ゴム協誌, **50**, 32 (1977)
- 42) 並木孝彦, 西澤仁, 森田稔; 日ゴム協誌, **42**, 856 (1959)
- 43) W. Mils, J.M. Jordan; J. IRI., **4**, 60 (1970)
- 44) 武内次夫, 村瀬啓; 工化誌, **68**, 2505 (1965)
- 45) D.W. Carlson, H.C. Ransaw, G. Altenau; Amal. chem., **42**, 1278 (1970)
- 46) 田中誠之, 本田康男, 清水紀和, 齊藤和美; 日ゴム協誌, **39**, 272 (1966)
- 47) G. Leukroth; Gummi Asbest kust stoffe, **23**, 1118 (1970)
- 48) M. Lerner, R.C. Gilbert; Amal. chem., **36**, 1382 (1964)
- 49) D.A. Mackillop; Anal. chem., **40**, 607 (1968)
- 50) B.T. Jasper; J. IRI., **3**, 72 (1969)
- 51) J.L. Binder; Appl. Spectrosc., **23**, 17 (1969); C.A., **71**, 88684 (1969)
- 52) I. kral; plaste kautschuk, **14**, 88 (1967)
- 53) J.H. Schult; kautschuk Gummi kunststoe, **17**, 707 (1964)
- 54) 梶次芳朗, 外 3人; 日ゴム協会, **39**, 497 (1965)
- 55) S.G. Perry; J. Gas chromatog., **5**, 77 (1967)
- 56) J. Voigt; kunststoe, **51**, 314 (1961); **51**, 18 (1961)
- 57) E.C. Cox, B. Ellis; Anal. chem., **36**, 90(1964)
- 58) A. Fiorenza, G. Bonomi; Rubber chem. Technol., **37**, 741 (1964)
- 59) H. Hulot, P. Lebel; Rubber Chem. Technol., **37**, 297 (1964)
- 60) W. Fischer, H. Meuser; Cummi., Asbest, kunststoffe, **19**, 1229 (1966)
- 61) 馬場孝, 徳丸章二; 日ゴム協誌, **35**, 163 (1962)
- 62) 柘植孝一, 外 2人; 日ゴム協誌, **42**, 851 (1969)
- 63) S.K. Yasuda; J. chromatog., **27**, 72 (1967)
- 64) M. Jernezic, L. Premru; Rubber chem, Technol., **41**, 411 (1968)
- 65) R. Davis, E.A. Ney, R. Peake, A. proazynski; J. IRI., **6**, 197 (1972)
- 66) B. Dawson, P.R. Sewell; J. IRI., **9** (5) 180 (1975)
- 67) 吉本敏雄, 荒澤秀之; 日ゴム協誌, **38**, 278 (1965)
- 68) K. Krishen, R.G. Tucker; Anal. chem., **46**, 29 (1974)
- 69) P. Lebel; Rubber plastics Age, **26**, 677 (1965)
- 70) 杉本正三 外 1人; 日ゴム協誌, **45**, 299 (1972)
- 71) E.A. Ney, A.B. Health; J. IRI., **2**, 276 (1968)
- 72) J. Doliner, M. Jernijcic, L. premru; J. chromatog., **34**, 89 (1968)
- 73) A. krishen; Anal. chem., **44**, 494 (1972)
- 74) F.W. willmott; J. Gas chromatog., **7**, 101 (1969)
- 75) 益子洋一郎 外 2人; 工化誌, **68**, 1206 (1965)
- 76) C.E.R. Jones, G.E.J. Reynonds; J. Gas chromatog., **5**, 155 (1967)
- 77) M. Host, D. Deur-Sirtar; chromatographia, **5**, 502 (1972)
- 78) B. Groten; Anal. chem., **36**, 1206 (1964)
- 79) A.K. Sirear, T.G. Lamond; Rubber chem. Technol., **48**, 640 (1975)
- 80) J.K. White, D.G. Salladay, D.O. Quisenberry, D.L. Madean; J. Appl. polymer Sci., **16**, 2811 (1972)
- 81) ASTM part 28 (1964)
- 82) M.L. Bahrani, N.V. chakra varty, A.K. Saxena; Amal. chem., **46**, 446 (1974)
- 83) W. Hofmann; Rubber chem. Technol., **37**, part 2 (1964)
- 84) Y.N. Zafranski, Z.M. Ivanova, A.V. Lukashevskava, Z.G. Libman, K.P. Sidorova; prom, sin, kauch. Nauch-Tekh. Sb., **1970** (11), 17; C.A., **76**, 14 2058t (1972)
- 85) M.A. post; J. Appl. chem., (London), **17**, 203 (1967)
- 86) G. Stanescu, A. Soare, L. petcu; Materiak plast., **9**, 89 (1972); Anal. Abstr., **24**, 3587 (1973)
- 87) I. Li. Gotti, M. Franjosi, G. Bonomi, Mater. plast. Elastemeri, 1974, 318; C.A., **81**, 64929q (1974)
- 88) A.S. Wexler; Anal. chem., **36**, 1829 (1964)
- 89) T.A. Veerkamp, R.J. Dekock, A. Veermans, M.H. Lardinoye; Anal. chem., **36**, 2277(1964)
- 90) L.C. key, F.M. Trent, M.E. Lewis; Appl. Spectrosc., **20**, 330 (1966); C.A., **65**, 18685 d (1966)
- 91) T. Takeuchi, S. Tsuge, Y. Sugimura; Anal. chem., **41**, 184 (1969)
- 92) G. Natta, A. Valvassoli, F. Ciampelli, G. Mazzanti; J. polymer Sci., pt. A, **3**, 1 (1965)
- 93) R.M. Bly, P.E. kiener, B.A. Fries; Amal. chem., **38**, 217 (1966)
- 94) I.J. Gardner, C. Cozevith. G. ver strate; Am.

- chem. Soc., Div. Rubber chem., (April, 1971)
- 95) H. Szewczyk, A. Zielasko; polimery, **13**, 415 (1968); C.A., **70**, 107269s (1969)
- 96) I.J. Levine, R.G. Haines; Rubber chem. Technol., **43**, 445 (1970)
- 97) H. Szewczyk; Polimery, **14**, 233 (1969); C.A., **71**, 125683x (1969)
- 98) R.J. Dekock, A. Veermans; Makromol. chem., **95**, 179 (1966)
- 99) L.I. Kopusov, V.V. Zharkov; plast. Massy, 1973 (3), 73; C.A., **79** 19986d (1973)
- 100) J.L. Mulder; Anal. chem. Acta., **38**, 563 (1967)
- 101) H.Y. chem, J.E. Field; J. polymer Sci., pt. B, **5**, 501 (1967)
- 102) 奥本忠興 外 2人; 分析化學, **19**, 1093 (1970)
- 103) E. Cianetti, G. Pecci; Ind. Gomma, **15** (11), 39 (1971); Anal. Abstr., **23**, 2596 (1972)
- 104) K.V. Alekseeva, L.P. Khramova, I.A. Strelnikova; zavod, Lab., **36**, 1304 (1970); Anal. Abstr., **21**, 1909 (1971)
- 105) 奥本忠興 外 2人; 分析化學, **18**, 1483 (1969)
- 106) J. Van Schooten, J.K. Evenhuis; polymer, **6**, 561 (1965)
- 107) K. Tsujii, K. Konishi; Analyst (London), **99**, 54 (1974); C.A., **81**, 121315n (1974)
- 108) R. Gnauck; plaste kautschuk, **22**, 795 (1975)
- 109) A.G. Altenau, L.M. Headley, C.O. Jones, H.C. Ransaw; Anal. chem., **42**, 1280 (1970)
- 110) R.S. Porter; J. polymer sci., pt. A1, **4**, 189 (1966)
- 111) L.A. Wood; Rubber chem. Technol., **48**, 640 (1975)
- 112) D.R. Sewell, D.W. Skidmore; J. polymer Sci., pt. A-1, **6**, 2425 (1968)
- 113) K. Irako, S. Anzai, A. Onishi; Bull. chem. Soc. Jap., **41**, 501 (1968)
- 114) J.G. Koren, R.C. Hirt; Appl. Spectrosc., **21**, 124 (1967); C.A., **66**, 105723d (1967)
- 115) M. Dunko; Faserforsch. Textil tech., **18**, 123 (1967); C.A., **67**, 3243a (1967)
- 116) E. Schroder; plaste kautschuk, **10**, 25 (1964)
- 117) L. Meckel, H.J. Burmister; Mell. iand Textilber., **49**, 105 (1968); C.A., **68**, 40869a (1968)
- 118) V. Bukosek; Mell. iand Textilber., **50**, 435 (1969); 日本科學技術文獻速報, **12**, 31050040 (1969)
- 119) L. Voigt; Kunststoffe, **54**, 2 (1964)
- 120) 田中康之; 日ゴム協誌, **43**, 966 (1970)

<p 200에 이어서>

表 IX

Stock	Braiding Performance	Initial Modulus
EPDM	Very Good	7.3×10^{-6} dyne/cm ²
Natural Rubber	Acceptable	5.6×10^{-6} dyne/cm ²
Neoprene	Unacceptable	3.1×10^{-6} dyne/cm ²

天然고무와 Vamac配合物이 다른 고무配合物 보다 비틀림值가 높은것을 알 수 있다. 따라서 비틀림值가 높은 고무는 wire braiding에 不適合하다. 끝으로 表 IX는 實驗室과 現場에서의 braiding에 따른 모듈러스의 相關關係를 나타낸 것이다.

參 考 文 獻

- Hagman, J.F., Fluid resistance of vamac, dupont Technical Bullitin EA-510.1
- Elastomers chemical resistance Idandbook,

Exxon chemical Co.,

- Fyrquel, Fire Resistant hydraulic fluids and luhricants, materials use guide, Stauffer Chemical Co.
- Allen, Ralph, and Hinckley, Paul, SAE meeting Detroit Michigan
- Hanna, George L., Barker, Robert I and Rodger, Edward R., Processability Testing of elastomers, Illth meeting of Rubber Division, ACS (1977)
- ASTM Annual Standards, July 1975, Vol. 37 p.493
- Pliskin I., Rubber Chemistry and Technoloe 46# 5, 1218 (1973)
- Skewis, J.D., Rubber chemistry and Technology 38#4, 689 (1965)