

配合고무 分析方法的 概要

許 東 燮*

1. 序 言

未加黃配合고무나 加黃고무의 體系的 分析方法에 對한 概略을 설명하고져 한다.

이 일은 分析者나 고무제품 製造者나 모두 필요한 일이며 적은 費用으로 단시간에 精確한 분석을 할 수 있다는 것은 곧 產品개발이나 品質 管理에 効果적인 일이므로 매우 重要的 것이다.

이러한 分析에 있어서는 製造者와 分析者 間에 充分的 토론이 先行되어야 精確한 分析方法이 결정되고 또 精確한 data가 나온다는 것을 강조하고 싶다. 또 모든 試驗分析方法은 研究開發이나 品質管理에 優先된다. 다시말하면 가장 正確한 分析·試驗方法이 確立되지 못하면 品質管理은 물론 研究開發이 어렵다.

現行되는 分析方法을 설명하기 전에 과거 배합고무의 分析方法을 돌이켜 보자. 1960年代에 는 더 좋은 배합을 설계하고져 할 때 化學적 분석방법(濕式法)에 의한 data에 만 의존하였다. 이것은 세계 2차 大戦까지만해도 천연고무만을 사용한 배합방법이기 때문에 化學분석 結果가 그 만큼 신뢰되었던 것이고 이러한 化學분석에 對한 저서로는 1922년에 美國 ACS Monograph Series 로 발행된 “Analysis of Rubber”¹⁾라는 單行本이 有用했었다. 그 후 世界二次大戦이 끝나고 많은 化學者들의 研究노력의 結果로 合成고무가 등장했고 또 급속도로 발전되었었다. 따라서 유유럽

에서는 1950년에 英國標準方法(British Standard Method)이 制定²⁾되었고 이어서 1958년에는 美國에서 고무분석방법에 對한 ASTM 표준방법³⁾이 발간되었었다.

이어서 1958년에 “Analysis of Rubber and Rubber-like Substances”라는 책이 발간되었었다.⁴⁾ 또 1959년에 Rubber Chemistry and Techology 에 “Analysis of Rubber”라는 제목으로 United States Rubber Company의 V.L. Burger氏가 발표한 報문⁵⁾은 아주 우수하였다. 特히 이 報문에는 1958 以前의 關係文헌을 수록함으로써 當時 많은 참고자료가 되었었다.

1958年 以後 오늘날까지 rubber (elastomer) analysis에 對한 우수한 報文 및 刊行물이 발간 되었고 最近에는 Analytical Chemistry에 隔年으로 이러한 발간물의 review를 기록하여 홍보· 봉사하고 있어 시험·분석·감정에 많은 도움을 주고 있다.

2. 고무배합물의 분석

고무배합물의 特性, 적용, 추정 성분, 요구되는 양, 主要 成分의 예비시험, 분석비용 뿐만아니라 그 배합물의 경제성이 임시적인지 長久的인지를 결정하기 위하여 분석을 시작하기 전에 분석을 의뢰한 사람과 充分的 토론이 필요한 것이고 이러한 토론 속에서 분석에 필요한 사항을 결정하게 되므로 분석에는 큰 도움을 준다. 化學분석으로 배합성분을 찾아내는 것보다 더 중

* 國立工業試驗院 高分子化學科, 理學博士

요한 것이 있다면 그것은 상황(situation)을 해결하는 것이다.

분석자는 왜 분석이 필요한가를 알아야하고 sample을 어떻게 만들어야하며 야기되는 문제점의 상황도 알아야 한다.

신뢰성있는 분석을 하기 위해서는 분석자와 의뢰자 사이에 밀접한 연락이 필요하며 또 분석 결과가 나왔을 때에도 그 결과에 대한 의뢰자의 평가활용은 매우 중요하다. 이 때 의뢰자에게 그 결과에 대한 신뢰관계를 알려주는 것은 분석자의 도리이며 신뢰한계를 알아야만 부당한 착오가 야기되지 않는다.⁶⁾

분석의 방법과 精度는 실험장치의 능력과 定性 및 定量的 體系的 方法 및 分析障 如何에 크게 의존된다. 이러한 點에서 外國 실험실은 表 1과 같은 많은 機器分析장비와 人力을 갖춘 우수한 실험실이 많으나 우리나라의 고무工業界에서는 몇몇 大企業을 除하고는 아직도 요원한 것 같은 느낌도 없지 않다. 그러나 고무배합물의 분석에서 허용되는 필요시간 內에 경제적이고 신뢰성 있는 결과를 얻기 위해서는 이 시간에도 실질적인 연구는 계속되고 있다. 즉 공개되지 않은

表 1. 실험실의 능력(分析障과 機器)

能 力	下 級	中 級	高 級
·화학분석전문가	1~2	3~6	6이상
UV/Visible	1	1	2이상
·Gas Chromatography	1	3~6	6이상
Infra-Red	1	1	2이상
Elemental Analyzer	(N)	1	2
Liquid Chromatography		1~3	3이상
Thermal Analysis		(1)	1
NMR		(1)	2
GCMS		(1)	1~3
X-Ray Analysis			1
Emission Spectroscopy			1
Electron Microscopy			1
SEM			1
Lab. Computer		(1)	1
Capital Outlay (min.)	\$ 20,000	\$ 130,000	\$ 1,500,000

고무배합으로 판매경쟁이 되고 있는 고무제품을 제조하는데 있어서 배합설계를 도와주는 분석적 연구와 생산공정상에서 성분 조성을 monitor에게 제공하는 것과는 다른 것이다. 다시 말해서 분석적 요구가 분석연구를 지배하는 것이 보통이다. 자신감을 갖고 전문적으로 분석 실험을 하는 실험실에서는 위와 같은 경우가 일반적이다.

고무배합물 분석에서 IR(적외선 분광법, infra-red spectroscopy)분광법은 동일 성분을 확인하는데 중요한 역할을 한다.⁷⁾

IR은 다음에 설명되는 抽出方法에 따라 wax류, resin류, 축진제류 등으로 分離된 配合劑를 신속하고도 物質의 分解없이 定量이 되는 기초적 역할도 가능하여 분석과정에서는 필수적인 機器이다.

지난 20여년 동안 IR분광법은 전형적인 分析 機器로서 대부분의 실험실에서 사용되고 있다. IR의 능력을 더욱 충분히 발휘하기 위해서는 고무배합물 분석에서 接하게되는 各種 物質(配合劑)들의 표준 Spectra를 最近의 新種品까지 비치하는 것은 중요한 일이며 즉 다음과 같은 종류의 配合劑에 對한 Spectra가 유용하다.

即 Polymer, Plasticizer, Filler, Stabilizer Blowing agent, Emulsifier, Lubricant, Modifier, Accelerator, Wax, Resin, Antioxidant, Activator Soap & Fatty acid, Antiozonant, Retarder, Processing aid 등이다.

이러한 配合劑의 標準은 2가지 方法으로 작성될 수 있다.

첫째 사용하는 장치의 여러가지 운전조건의 변화에 의한 Spectrum을 얻으므로 가능하다. 이것이 標準 Spectrum을 얻는 가장 좋은 방법이다. 그 까닭은 앞으로도 고무배합물 분석에서 같은 장치와 같은 운전 조건으로 사용할 것이기 때문이다.

둘째 市販되는 Spectra叢書를 비치하여 참고하는 것이다.

市販되는 Spectra는 相對적으로 값이 싸다할지라도 대개 質이 떨어지기 때문에 2가지를 절충하는 것이 좋다.

오늘날 고무공업에서는 너무도 많은 각종 재

료를 사용하기 때문에 일일이 Spectra를 준비할 수 없어 2가지 방법을 함께 사용하는 것이 보통이다.

3. 溶劑抽出

溶劑로 配合劑를 抽出하여 定量하는 것은 일반적으로 배합물에서 non-polymer質 有機配合劑를 分離하기 위한 操作이다. 보통 Soxhlet와 Under writer器具를 사용하여 抽出하는 것이다. 溶劑抽出하기 전에 未加黃배합고무는 冷 roll에서 아주 얇게 sheeting한후 적당한 크기로 잘게 잘라야 한다(보통 3~6mm). 알맞게 잘른 sample은 무게를 달고 filter paper 위에 얹어 담배를 말듯이 말은 다음 추출장치 속에 넣는다. Soxhlet장치로 추출할 때는 16시간을 추출하는 것이 보통이다. 또 Under writer장치를 이용한 추출 시간은 약 6시간이면 정량된다.

찌꺼기를 걸러낸 濾液은 물중탕(water bath) 위에서 서서히 溶劑를 증발시키되 최종적으로 건조殘渣가 타지않도록 조심스럽게 乾燥시킨다음 냉각시켜(desicator 속에서) 무게를 달고 처음 sample 무게와의 差로 定量한다.

4. 近似的 分析

채택하고져하는 可能한 分析方法으로

- ① 어느 정도로 成分(고무 배합약품)이 잘 分離되는가?
- ② 배합물이 加黃된 것이나? 즉 고무加黃體나?
- ③ Carbon black의 배합如否 등에 따라 分析能力이 左右된다.

原料고무인 polymer, non-polymer인 有機 고무배합제(연화제, 가소제, 노화방지제, 가황촉진제 등등), carbon black, filler의 定量은 먼저 아세톤 또는 클로로포름 또는 아세톤과 클로로포름 混液으로 추출하여야 한다. 먼저 non-polymer인 有機고무배합제가 정량되고 다음에 KSM 6519(고무제품 분석방법) 또는 ASTM-D 297에 따라 carbon black이 측정되고 polymer가 계산된다. 그 다음에 carbon black과 filler함량이 각각 차례로 정량된다.

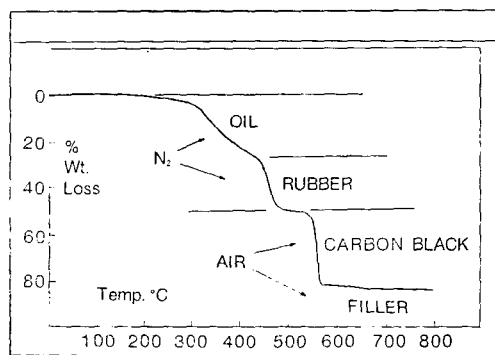


그림 1. TGA 분석예(Swarin and Wims)

表 2. Proximate Compound analysis

Polymer	Filler	Carbon black	Plasticizer(oils)
KSM-6519 or ASTM-D297 Carbon black analysis	Acetone extraction		Plasticizer(oils)
	Dry extracted compd.	Acetone extract	
	Polymer		
	Carbon black		
	Filler.		

※ Also via Thermal Gravimetric Analysis (Swarin and Wims)

表 2와 같은 측정은 값비싼 장치를 사용하지 않고도 24시간이면 수행할 수 있고 대부분의 경우 직접적으로 문제해결에 충분할 것이다. 특히 현장에서는 主配合劑를 잘못 배합했을 경우에도

위의 분석체계로 가황하기 전에 발견할 수 있다. 그림 1에 나타난 Swarin-Wims方法⁸⁾에 따라 TGA(熱重量分析, Thermal Gravimetric Analysis)法을 이용하면 2시간이면 결과를 얻을 수 있

지만 TGA 분석장치가 高價라는 점이 있다.

위와같은 組成分析에 附加하여 配合物(고무제품)의 比重을 측정하므로써 고무배합물의 近似的分析을 評價하는데 매우 도움이 된다.

5. 고무의 分析

먼저 고무배합물에서 기름類를 에틸알콜로 抽出해 낸다.

다음에 미가황고무배합일 때는 적당한 低沸點 溶劑(클로로포름, 톨루엔 등)에 녹여 流動性 고무풀(cement)을 만들고 이 고무풀을 거름종이로 거르면 충전제와 carbon black이 걸러진다(除去된다). 이 때 거름효과를 높이기 위해 減壓濾過法을 사용하면 좋다.

또 加黃고무일 때는 끓는 o-dichlorobenzene (b.p. 180°C)에 넣어 녹이면 묽은 고무풀이 된다. 이 묽은 고무풀을 保溫濾過하면 충전제와 carbon black이 分離除去된다.

그 다음에 거른液을 서서히 가열하여 溶劑를 증발시켜 진한 고무풀이 되도록 하고, 필요하면 물증탕 위에서 용제를 증발시킨다. 마지막으로 소량의 溶劑가 남아있을때 salt-plate로 옮기고 증발건고시키거나 또는 평평한 유리판 위에 고무풀을 묻혀서 乾固시키면 film形成에는 더욱 좋다. 이렇게하여 乾固된 고무막(film)의 IR spectrum을 얻어 어떤 종류의 고무인지를 標準 spectrum과 또 分析者의 經驗으로 비교 감정하면 쉽게 確認된다. 여기에서 고무가 共重合體로 존재할 경우 미반응 單量體(monomer)의 함량도 측정할 수 있는 좋은 방법으로서 monomer의 定量방법은 그림 2에서와 같이 유기배합제를 조심스럽게 除去시킴으로써 monomer의 함량을 정확히 측정할 수 있다. 例로 SBR고무 中의 결합 styrene함량은 non-polymer인 유기배합제를 Hilton法⁹⁾에 따라 除去한 후에 측정한다. 이 방법은 고무분을 질산에 浸漬시켜 SBR 中의 phenyl group을 benzoic acid homolog로 변환시키면 그 변환은 UV(ultra violet spectroscopy)에서 나타나고 吸光度는 SBR 中의 styrene함량에 비례된다.

Nitril고무라는 것이 定性的으로 확인되면 Nitril고무(NBR) 中의 acrylonitrile함량도 측정할 수 있다. 유기고무배합제를 제거한 후 질소 분석으로 추정되는데 전형적인 Kjeldahl분석법으로도 그 결과가 만족스럽고 분석비용도 적게 든다. 값비싼 自動窒素分析機器를 사용하면 1시간 이내에 精確한 결과를 얻을 수 있다. 이 방법은 Kjeldahl분석법보다 약 6배나 빠른 셈이다.

Chloroprene 고무(CR)는 산소 中에서 연소시킴으로서 生成되는 chlorine을 분석하므로 定量되는데 形成된 염소 ion은 Volhard法이나 銀 ion電

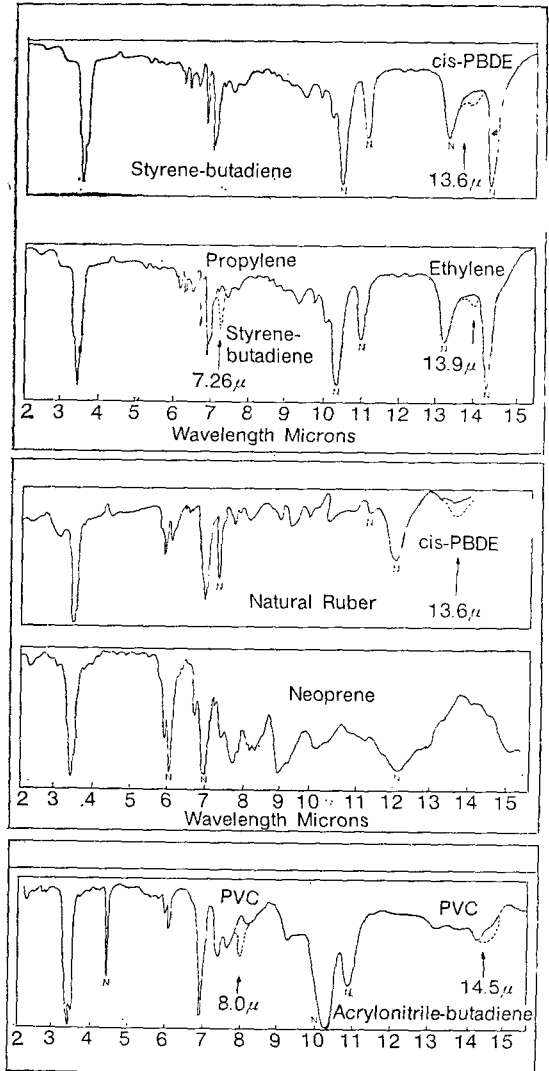


그림 2. Polymer의 IR Spectra

位差滴定法으로 직접 정량된다.

PVC도 Chloroprene고무와 같은 방법으로 측정된다.

고무配合物에서 天然고무(NR)의 함량도 역시 유기고무배합제를 除去한 후 KS M 6519¹⁰⁾ 또는 ASTM D 297^{11,3)}에 따라 無水크롬산과 황산의 混液에 고무를 넣고 濕式酸化시킬 때 生成된 acetic acid를 steam증류하고 표준 알칼리 용액으로 적정하여 methyl group을 적정한다. 적정된 아세트산의 量은 천연고무의 量에 比例한다.

6. 카아본블랙의 분석

고무배합물 中の carbon black은 KS M 6519¹⁰⁾ 또는 ASTM D 297^{11,3)}에 따라 熱分解的蒸溜 및 酸化法으로 加黃 및 未加黃배합고무 中の carbon black을 重量의으로 定량된다.

보통 아세톤이나 클로로포름의 單獨 또는 混溶液으로 non-polymer인 유기고무배합제를 溶抽한 후 殘留지꺼기를 건조시켜 무게를 단다. 건조 지꺼기를 약 600°C의 불활성 氣流(질소와 이산화탄소 등) 中에서 약 1시간 가열한다.

이 때 混在하는 有機成分(실제로는 고무)만 타서 없어지고 충전제와 carbon black은 손상없이 남게된다.

그 다음 위에서 타지않은 시료를 냉각시켜 무게를 달고 다시 大氣 中에서 약 600°C로 2시간 정도 灰化시키면 carbon black은 타서 없어지고 기타 충전제의 산화물만 남는다.

여기에서 그 무게의 差로 carbon black의 量은 쉽게 계산된다.

炭酸鹽系충전제(CaCO₃, MgCO₃, ZnCO₃ 등)를 손실없이 보존하면서 高分子物質의 燃燒除去와 carbon black의 酸化를 함께 600°C에서 행하려는 시도도 있다.

7. 충전제 분석

炭酸鹽系 充填劑의 品質이나 性質의 손상이 없도록 550~600°C에서 직접탄화(산화)시키므로써 충전제의 함량을 中량적으로 정량할 수 있다.

보다 높은 온도에서 強熱하면 炭酸鹽系化合物이 酸化된다.

Silica系 충전제의 함량은 灰化시킨 灰를 HCl로 용융시키고 HF로 처리하므로써 수반되는 휘발성 silicon tetrafluoride의 양적 감소가 고온가열로 인하여 일어나게 된다. 따라서 남은 지꺼기량을 측정하면 된다.

原고무배합물 中에 배합된 大部分의 충전제 成分은 X-ray廻折분석으로도 확인된다. 그러나 無晶形 silica는 확인되지 않는다. 有機成分과 carbon black은 混存하더라도 X-ray回折分析에는 방해되지 않는다. 또 X-ray分析은 灰化시킨 灰에 對해서도 分析이 가능하다.

발광분광분석으로도 原고무배합 中の 陽이온 金屬性 충전제를 정성 및 정량할 수 있다. 금속이 灰中에 0.5% 이상 존재할 경우에는 여러가지 적당하고 또 경제적인 화학 실험만으로도 정량할 수 있다. Ca, Mg, Zn은 EDTA滴定으로도 분석할 수 있고 값은 비싸지만 원자흡광분석(AAA, Atomic Absorption Analysis)으로는 분석된다. 그러나 이 때 너무 묽은 농도가 되지 않도록 주의하여야 한다.

대부분의 충전제의 成分은 IR로 확인할 수 있는데 주로 분석자의 경험에 의한 충전제 比率를 구할 수 있다.

8. 黃 分 析

가황고무에서 황은 여러가지 형태로 존재한다. 예를들면 遊離黃, 結合黃(加黃用), sulfide黃(금속성 황), 加黃促進劑와의 反應으로 生成된 accelerator黃 등 여러 형태로 존재한다.

황의 분석은 어떤 형태의 황을 분석할 것이냐에 따라 복합적이고 분석 시간과 비용도 결정된다.

황을 분석하기 전에 실험 절차를 확실히 설정하기 위하여 분석의뢰자와 어떤 형태의 황을 분석할 것인지를 충분히 토론하여야 한다.

全黃은 여러가지 실험방법으로 가장 쉽게 얻을 수 있다. 분석자, 분석장치, 분석비용에 따라 perchloric acid에 의한 산화법, 酸素 bomb

속에서의 연소後 $BaCl_2$ 용액의 처리로 침전된 $BaSO_4$ 의 중량 측정법, 황자동분석기로 위의 중량 측정법보다 훨씬 빨리 분석할 수는 있으나 기기의 구입가격이 비싸다.

遊離黃은 대개 Oldham법¹²⁾으로 측정하는데 이 방법은 황 이온과 遊離된 元素黃과의 필연적인 반응으로 thiosulfate로 변형시키는 반응을 적용한 것으로 그 thiosulfate를 측정하는 관용적인 방법이다.

結合黃은 全黃에서 유리황을 뺀 값으로 한다.

Sulfide黃이나 여러 형태의 accelerator黃의 분석은 一定한 特性이 없으며 가황고무 제조에 있어서도 불필요한 것이다.

9. 기름類, 可塑劑의 분석

未加黃고무 배합물은 먼저 에틸알코올로 추출하고 용제를 조심스럽게 증발 제거시키고 추출된 기름類를 salt-plate에 옮겨 IR spectrum을 얻는다. 확인은 분석자의 경험과 참고 IR spectrum과의 비교로 정량된다. (그림 3)

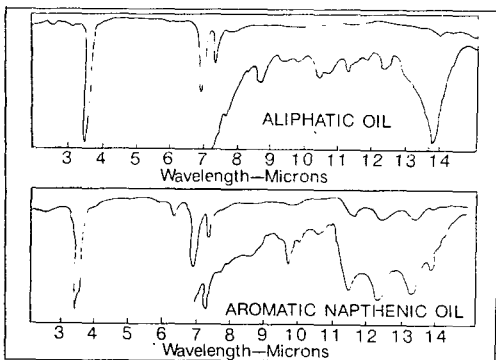


그림 3. IR Spectra of process oils

加黃고무일 때는 ETA(ethanol-toluene azeotrope)로 추출하는 것이 가장 좋다. 추출물을 silica gel에 통과시키면 노화방지제와 일부의 가황촉진제가 회수될 수 있으므로 全體의 기름 함량은 溶離液으로부터 중량적으로 결정된다.

일반적으로 ester系인 nitril계 고무용 가소제는 위의 기름類와 같은 방법으로 확인된다. 그러나 混合物의 복합성에 따라 만족스런 정량을

하기 위해서는 GC(Gas Chromatography)가 필요할 것이며 확인할 때도 GC를 사용하면 좋다.

또 GCMS(Gas chromatography mass spectrometry)를 이용하면 IR로 만족한 결과를 얻지 못했을 경우에도 적용된다.

10. 노화방지제의 분석

노화방지제가 單一成分일 때는 분석이 비교적 간단하지만 오늘날에 와서는 보통 多成分 노화방지제 즉 混合相乘效果를 얻고져 2~3種의 노화방지제를 혼합사용하기 때문에 분석이 시간적으로나 경제적으로 어렵게 된다.

대부분의 경우 추출 유기물의 IR 측정으로 노화방지제에 관계되는 좋은 자료를 얻을 수 있다. 그러나 IR에 의한 측정은 이처럼 간단하고 즉각적인 추출시험을 간과해서는 안된다.

또 하나의 간단하고 신속하며 분석비용도 적게 드는 고무 노화방지제 분석은 TLC(Thin-layer Chromatography)를 사용하는 것이다. TLC는 값도 싸고 半定量에 사용되며 plate의 제조 공급처도 많고 사용되는 용제나 시약도 값이 싼 편이다.

이 분석법은 특히 amine계, phenolic계 등의 노화방지제 분석에 효과적이다. RF값과 시약의 물색에 따라 많은 system을 해석할 수 있고 成分이 공개되지 않은 고무 노화방지제도 成分이 알려진 노화방지제의 표준과 비교하여 확인할 수 있다. 分取(preparative) TLC는 band를 만들 수 있고 또 band의 成分을 회수하여 그 成分을 적당한 용제로 溶抽하고 그 溶抽物은 IR, NMR, MS(Mass Spectroscopy)로 확인한다.

GC와 HPLC(High performance liquid chromatography)로 단번에 고무 노화방지제를 분석할 수 있다. 그러나 TLC처럼 溶離(elution)시간을 표준과 비교하여 확인하여야 한다.

GCMS와 LCMS의 기능적 적용은 MS가 직접 정성적 검출을 하기 때문에 정성적으로 더욱 생산적인 반면에 일반적인 불꽃이온화장치와 UV 검출기를 각각 GC나 HPLC와 겸용할 경우는 효과가 없다.

용출용 용제는 일반적으로 미가황고무배합물일 때는 에틸알콜을, 그리고 가황고무일 때는 ETA를 사용하는 것이 좋다.

어떤 시의 노화방지제라는 것을 알고 있을 때 품질관리의 目的으로는 TLC, GC 혹은 HPLC가 아주 적합하다.

많은 노화방지제가 순수화합물은 아니지만 반응생성물과 그것의 정량은 신뢰할만한 표준을 이용하는 것에 좌우된다는 것도 명심해야 한다. 또 새로운 노화방지제가 市販되었을 경우 標準이 준비되어 分析에 이용될 때까지는 시간이 걸리는데 간혹 어떤것은 수개월씩 걸릴 때도 있다.

노화방지제의 계통분석에서 TLC나 分取 TLC/IR을 사용하여 만족스런 결과를 얻지 못했을 때에는 일반적으로 GCMS를 사용하는데 GCMS를 사용하여야 할 경우는 다음과 같다.

- ① 새로운 노화방지제일 때
- ② 노화방지제의 組成이 복합물일 때
- ③ 분석 방해 작용을 제거할 수 없을 때에는 TLC나 TLC/IR로 만족스런 결과를 얻을 수 있다.

최근 분석자들은 노화방지제가 함유된 分取 TLC 溶離液을 GCMS로 직접 분석하는 방법을 최초로 시도하고 있다.

이러한 근사법으로 分析할 때에는 TLC 溶離液의 양이 많아야 하므로 고무배합물의 양을 20g 정도로 하여 추출하여야 좋고 silica column도 깨끗하게 정결하여야 한다. 즉 에틸 알콜 추출물을 100ml로 만들고 그 중 25ml를 취하여 건조한다. 건조된 殘渣에 최소량의 클로로포름을 가하여 녹여 1/4" silica(Florsil) column의 끝에 주입시키고 석유에테르/클로로포름(75/25의 비율) 용제 100ml로 溶離시키면 용리액 中에는 기름類의 가소제도 포함되어 있다. 100ml 메틸알콜로 column을 세척하면 이 때의 溶離된 액에는 노화방지제, 비누 등이 포함된다. 이 용리액을 조심스럽게 건조한 후 건조잔사 중의 비누성분을 뜨거운 톨루엔 5~10ml로 제거한다. 보통 톨루엔 10ml가 소모된다. 그리고는 GCMS로 분석한다. (그림 4)

單一種의 노화방지제가 함유되었을 때는 고무

배합물을 에틸알콜로 추출한 후의 物色으로서는 식별할 수 있다.

Hilton법¹³⁾으로 노화방지제의 기본물질인 amine류(diphenyl amine류)와 phenolic류(bis-phenolic류 포함)가 측정된다. Hilton법은 노화방지제와 diazotized *p*-nitroaniline이 반응하여 강한 物色을 띠는 azo물감을 형성하는데 그 근거를 두고 있으며 azo물감의 색은 노화방지제의 농도에 비례한다.

p-Phenylene diamine系 antiozonant도 Hilton¹⁴⁾의 다음과 같은 또 다른 방법으로 物色定量할 수 있다. 즉 염산/에틸알콜 용액 中에서 제2구리 이온과 노화방지제의 산화반응으로 Wurster鹽의 物色을 형성한다. 이 物色으로 *p*-phenylene diamine계 노화방지제를 정량한다.

油展用 기름이 함유되어 노화방지제의 분석을 방해할 때는 silica column을 깨끗이 청소함으로써 시 기름이 제거될 수 있다.

11. 가황촉진제의 분석

최근에는 노화방지제와 같은 경향으로 가황촉진제의 單獨 使用보다 촉진제들의 混用으로 인하여 그 분석이 꽤 어렵게 되었다.

먼저 추출물의 IR test로 촉진제 중의 鉛成分을 분석하는데 本 分析法으로는 성공율이 50% 정도이다.

그외에 TLC나 HPLC를 사용하는 분석법이 최근에 발표되고 있다.

그러나 가황고무의 경우에는 원래의 촉진제가 처음 그대로의 상태로 남아있는 경우는 거의 없고 촉진제는 고무나 배합제들과 반응을 일으키므로서 生成된 각종 成分들이 잔유하므로 最善의 方法으로 處理하여야 한다.

또 原來 配合한 촉진제의 成分이 그대로 고무 配合物 속에 남아 있는 경우는 거의 없다. 이럴 경우에도 溶劑 抽出로 抽出除去하는 동안에 촉진제 상호작용이 일어나는 경우는 분석이 어렵고 또 분석할 필요가 없어진다.

이러한 까닭에 Chromatography에 의한 분석으로는 만족할 수 없으므로 Brock와 Louth

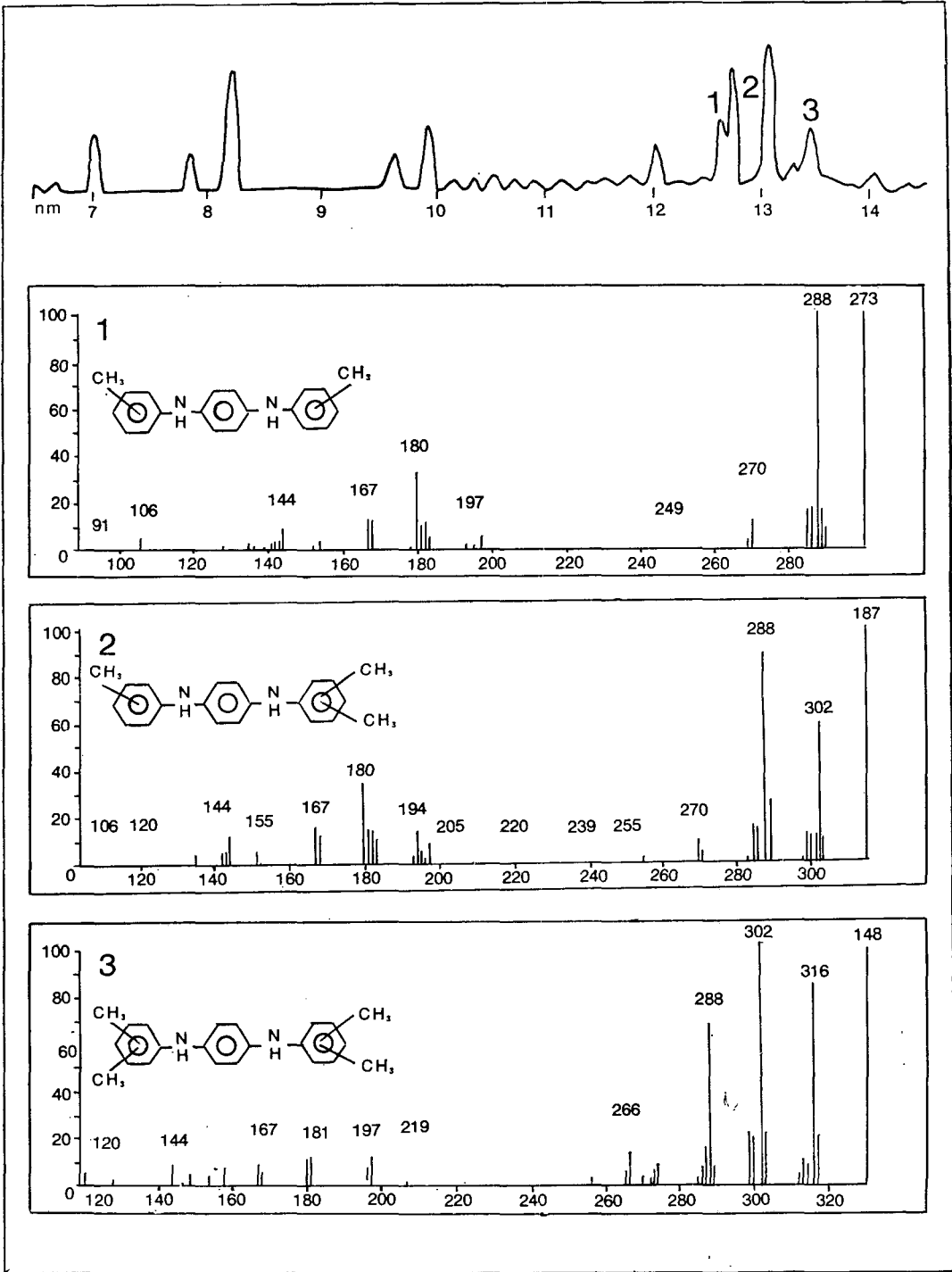
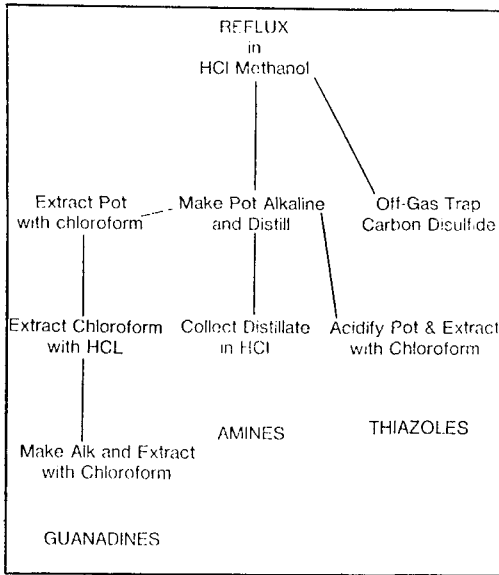


그림 4. GCMS spectral data

(그림 5)의 방법¹⁵⁾으로 분석하여야 한다. 이 분석 과정에서는 잔존하는 촉진제를 분해시키기 위하

여 고무배합물을 염산/메틸알콜로 환류시켜야 한다. 여기서 분해 생성된 carbon disulfide를 장



치 밖으로 증류배출시켜 alkali pot에서 응축시킨다. pot속의 응축물을 염기성으로 만들고 수증기 증류시켜 그 증류액을 酸溶液속에 모은다. 모인 증류액에는 amine類의 촉진제가 포함되어 있다. 위에서 pot속의 응축물을 염기성으로 만들고, 수증기 증류시키고, 남은 pot内の 용액을 냉각시키고 chloroform으로 추출한 추출물을 다시 酸으로 추출하고 그 酸抽出物을 염기성으로 한 후 chloroform으로 추출하면 그 抽出物에는 guanadine類가 포함되어 있다.

위의 chloroform抽出物후의 알칼리성 pot中的 잔유물은 다시 산성으로 하고 chloroform추출한다. 이 추출물에는 thiazole類가 포함되어 있다.

이렇게 되면 carbon disulfide는 쉽게 정량될 것이고 amine류, thiazole류, guanadine류는 여러가지 방법으로 확인 정량하면 된다. 그 定量方法에는 IR, U. V, G. C가 주로 사용된다.

대략 위와 같은 方法으로 가황촉진제類를 확인할 수 있다.

끝으로 지금까지 미가황배합고무 및 가황고무의 분석에 사용되는 일반적인 近似的 분석방법의 개요를 설명하였다.

이 분석 절차는 미국 Uniroyal Chemical(Naugatuck C.T.)의 실험실에서 실행되고 있는 방법이다.

배합물의 분석에 관한 실제적인 연구는 제조자들이 문제점을 해결할 수 있도록 도와주는 분석 연구로서 약속된 단기간에 또 적은 비용으로 제조자에게 유용한 결과를 줄 수 있도록 최선을 다해야 한다.

그리고 분석을 통하여 제조자와의 관계를 유지할 뿐만 아니라 분석을 의뢰한 제조자와 함께 문제점을 事前에든 事後에든 철저히 討論할 필요가 있는 것이다. 분석은 곧 開發의 基幹이 되는 것이다.

참고 문헌

- 1) Tuttle, J.B., "The Analysis of Rubber", The Chemical Catalog Company, 1922.
- 2) BS 1, BS 903, "British Standard Method of Testing Vulcanized Rubber", 1950.
- 3) ASTM-D 297, "Chemial Analysis of Rubber Products, 1958.
- 4) Wake, W.C., "The Analysis of Rubber and Rubber-like Substances", Maclean & Son Ltd., London, 1958.
- 5) Burger, V.L., Rubber Chem. & Technol., 32, 1452(1959).
- 6) Siggia S., Survey of Analytical Chemistry, McGraw Hill, (1968).
- 7) Hampton R.R., Rubber Chem. & Technol., 45, 517(1972).
- 8) Swarin, S.J., and Wims, A.M., Rubber Chem. & Technol., 47, (5), 1193(1974).
- 9) Hilton, C.L., Newell, J.E. and Tolsma, J. Anal. Chem., 31, 915(1959).
- 10) KSM 6519, 고무제품 분석 방법.
- 11) Burger, V.L., Donaldson, W.E. and Baty, J.A., ASTM Bull. 120, 23.
- 12) Oldham, E.W., Baker, L.M. and Craytor, W.M., Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed., 8, 41(1936).
- 13) Hilton, C.L., Rubber Age, 84, (2), 263(1958).
- 14) Hilton, C.L., Anal. Chem., 32, 1554(1960).
- 15) Brok, M.J. and Louth, G.D., Anal. Chem., 27, 1575(1955).