

결론으로 彩色料의 燒付溫度와 呈色과의 關係를 究明한 結果 色相 光澤等に 있어 가장 優秀한 燒付溫度範圍는 730°C-780°C 이며 780°C 以上の 溫度에서는 結果가 急激히 惡化하였다.

### 總 括

以上の實驗으로 得 得  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.29 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.37 \text{ZnO} \cdot 2.48 \text{SiO}_2$  의 mol 組成인 台軸을 蒸礎로 하고 Se 及 CdS 을 彩色料로한 彩色料을 磁製試驗板 上에 燒付한 後의 呈色에 對하여

- i) Se 及 CdS 의 混合率에 依한 影響
- ii) 彩色料와 台軸과의 配合率에 依한 影響
- iii) 彩色料의 燒成溫度에 依한 影響

및 燒付溫度範圍를 檢討調査한 結果를 綜合하여 보면 다음과 같다.

① Se 及 CdS 을 1/6-1/3 의 各種比率로 混合하여 500°C 에 燒成한것을 彩色料로 하고 이 彩色料를 台軸의 20% 가 되도록 台軸에 配合하여 磁製板 上에 燒付하여 본 結果 Se/CdS 의 値가 1/6-1/3 인 彩色料를 燒成할때가 赤色發色을 하며 Se/CdS 의 値가 그보다 크면 漸次帶紫色化하는 傾向이 있으며 그보다 작아지면 漸次帶黃色化하는 傾向이 있다. 그리고 彩色料로서는 燒成하여서 쓰는데는 燒成하지 아니하고 쓰는 것 보다

結果가 優秀하다.

② 台軸에 對한 彩色料의 配合率을 10%~33% 로 하여 台軸에 對한 彩色料의 配合率에 依한 彩色料의 燒付後의 呈色變動을 檢討하여 본 結果 配合率이 20%~25% 일때 呈色이 가장 明朗하고 配合率이 그보다 크면 갈수록 呈色은 濃化하나 光澤이 낮아지며 若干 帶紫色化하는 傾向이 있다. 配合率이 그보다 작으면 작을수록 呈色이 淡化하는 同時에 淡紅色化하는 傾向이 있다.

③ Se/CdS 의 値가 1/6 인 彩色料에 對하여 彩色料의 燒成溫度를 300°C~800°C 의 各溫度로 하여 얻은 彩色料을 配合率이 20%, 25% 가 되도록 台軸에 配合하여 彩色料을 만들어 燒付實驗을 함으로써 彩色料의 燒成溫度에 依한 呈色變動을 調査하여 본 結果 燒成溫度가 낮을수록 呈色이 帶黃色化하며 燒成溫度가 높을수록 呈色은 帶紫色化하며 燒成減量, 色相等으로 보아 燒成溫度는 500°C~650°C 가 適當하다.

④ 燒付溫度는 730°C~780°C 가 適當하다.

以上の 呈色傾向으로 보아 Se/CdS 의 値가 1/6-1/3 인 彩色料를 500°C~650°C 에 燒成하고 配合率이 20%~25% 가 되도록 台軸에 配合하여 彩色料를 製造하면 任意의 赤色系統의 彩色料를 얻을 수 있을 것이다.

(國立서울大學校 工科大学 化學工學科) (1982. 10. 15受理)

## 和硫促進劑에關한研究 (第一報) Diphenyl Guanidine의合成

李 升 基                      李 昌 禧

### 總 括

- 1) 各種金屬化合物도 「Diphenyl Thiourea」를 脫硫하여 其脫硫能力을 比較하였다.
- 2) 不純副生物을 檢出確認하였다.
- 3) 「Diphenyl Guanidine」의 生成機構에 關해서 新考察을 하였다.

### 緒 語

生 고무의 硫化促進劑의 數는 大端히 많으나 近日 널리 使用되고 있는 것은 極限되고 있다.

所謂 "M" 나 "D" 라면 고무工業에 從事하는 사람이면 누구나 잘알만치 널리 使用되고 있다.

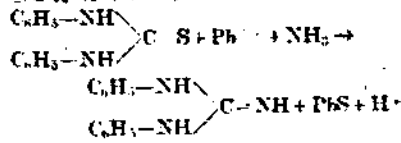
우리는 昨年初부터 朝鮮고무協會의 後援과 依囑으로 朝鮮에서 가장 많이 使用되고 있는 "M" 와 "D" 의 工業化研究에 着手하였던 것이다.

今般著者等은 「Diphenyl Guanidine」合成에 있어서 反應系에 「醋酸암모늄」을 添加함으로써 收量과 品質의 向上을 期하고 또 工業化研究에 成功하였으므로 報告하는 바이다.

本來 「Diphenyl Guanidine」(此後: D.P.G. 라 고記함) 의 合成은 1848년에 Hoffmann Ann. 66, 244, 1848) 등에 依하여 「Aniline」과 「Cyanogen Chloride」의 作用으로써 合成한것을 始初로 其

後多數의 論文이 있으나 同氏는 다시 1864年에 「D.P.G.」合成의 劃期的方法(Hoffmann; Ber. 2, 460, (1864); 7, 940, (1896))을 發表하였다. 其方法은 다음과 같다.

Diphenyl thiourea (D.P.T.로 略記함)에 PbO 와 酒精性 암모니아를 作用시키어 目的의 「D.P.G.」를 合成하였다.



이것이 今日 「D.P.G.」工業의 基本的方法인 데 其後 여러 사람들에 依해서 研究가 되었으나 其 差異點은 단지 脫硫劑의 選擇에만 있는 것 같다. 例를 들면 「塩化水銀 암모니」(Merz; Z. Chem. 1869 686; Foster; A. 17, 3045), 「塩化亞鉛」(Berger; Ber. 12 (1855) 1879) 「酸化水銀」(Nauton; J. Soc. Chem. Ind. 44, 243, 1925) 「硫酸鉛」(君島; 日工化 36 537 1933) 「塩基性醋酸鉛」(君島; 日誌 101, 564) 등 多數의 研究가 있다.

이러한 脫硫劑에는 其性質如何에 따라서 相當의 收率과 品質의 差異가 있다.

著者들은 各研究를 考察한 結果 其品質이 低劣하고 收率이 別로 높지 못한 (最高收率 93% (君島; 前出) 60.5% (金子; 日工化) 67% (Weiss; USP 1,422,506 1922)) 原因을 알기 위하여 其 主要한 不純物을 檢出 確認하고 不純物의 副生을 抑制하는 데 努力하였다.

### 實驗之部

#### A) 裝置及材料

裝置는 처음에는 數개의 「三角부라스크」에 逆流 冷却器를 附해서 數種 脫硫劑의 試驗을 同一한 條件下에 同時에 比較하였다. 그러나 其後 이 裝置로는 NH<sub>3</sub>의 損失이 많으므로 단지 「三角부라스크」에 콘드관을 裝해서 使用하였다.

Diphenyl Thiourea……Anilin을 15mm의 玻璃 管에서 蒸溜해서 武用製 「二硫化炭素」를 水 洗해서 炭素를 除去 蒸溜한 後 蒸着 「合成有 機化學」에 記載된 方法으로 「alcohol」의 存在下에 合成했다.

M.P. 154°C

葉狀結晶이었다 100°C에서 乾燥한 암모니아水……稍安과 消石灰에서 發生하여

물에 吸收시키어 25%로 만 들었다.

鉛化合物……日本小島製分析用을 使用하였다.

#### B) 實驗結果

##### a) 脫硫劑의 比較

各種金屬化合物의 脫硫能力을 調査하였다.

150cc 또는 「三角부라스크」에 粉末 「Diphenyl Thiourea」 12g (1mol)을 넣은後 「알콜」 60—70 cc를 넣어서 溶解시키어 (一部不溶) 이에 脫硫劑 20—25g 1.5—2.5mol를 加한後 攪拌하면서 20% 암모니아水 40cc를 加하였다. 부라스크에 콘드 管을 裝작한後 速히 60—70°C에 恒溫槽에서 加溫한다. 1—1.5時間後 反應物을 40—45°C에 冷却 急速히 濾過하였다. 이 試驗은 數개를 一時에 하는 것이다. 이 濾液을 酸性으로 하면 未反應의 「D.P.T.」가 分離된다. 다음에 2—3%의 NaOH (NaOH溶液이 5%以上濃厚하면 製品이 着色하고 不純해진다) 溶液으로 「D.P.G.」를 沈澱시킨다. 다시 濾過한 硫化鉛은 稀鹽酸으로 抽出한다. 이에 前記 「NaOH」溶液을 加해서 「D.P.G.」를 分離한다. 이를 合해서 粗製 「D.P.G.」로 한다.

精製할려면 粗製品을 5—10% HCl (10%以上이면 Diphenyl urea가 녹는다)에 溶解(冷時)한後 前記 NaOH溶液으로 沈澱 吸引 濾過 80°C에서 乾燥한다. 이것을 收率으로 한다.

以上의 方法으로 얻은 結果는 다음과 같다. (第 1表)

第 1 表 (實驗中 最大收率을 얻은 것)

種類	試料 重量 mol	암모니아 水 20% c.c.	時間	收率 %	MP.	其他
硫酸鉛	2.2	30	1.5	31	146	帶黃色 無定形 品이 混入
醋酸鉛	2.5	40	1.5	86	145	帶褐色 (沈 澱品 柱品 混入)
亞硫酸鉛	2.5	30	1.5	90	145	純白色 針晶 柱品 混入
亞硝酸鉛	2.3	40	1.5	63	143	帶茶褐色 無定形
亞硫酸鉛	2.0	40	1.5	63.3	146	純白色 針晶
亞硝酸鉛 + 稍安	2.3	30	1	95	147	純白色 針晶

(結晶形은 顯微鏡下에서 본 것)

以上의 결과를 종합해보면 다음과 같다.

硫酸鉛 86%

碳酸鉛 90%

君島의 結果는 다음과 같다.

醋酸鉛 85% 炭酸鉛 84% 硫酸鹽 93%

第 2 表 (君島의實驗)

鹽 類	收 量 (%)	M.P. (°C)
氯化鉛	17.4	143
炭酸鉛	84.0	144
氯化鉛	62.5	143
醋酸鉛	85.0	144
硫酸鉛	73.0	145
硫酸鉛	93.5	146
氯化亞鉛	32.5	145
塩化亞鉛	8.7	144
酸化水銀	37.0	145
塩化水銀	91.0	146

上記의 結果에서 興味있는 것은 「醋酸鉛」「塩化鉛」等 比較的 溶解도가 低物質이 오히려 炭酸鉛 硫酸鉛等보다 收量이 低劣하고 品質이 劣惡하다는 것이다. 君島의 研究와 筆者等의 結果사이 에 同一한 硫酸鉛에 對한 收量이 相當한 差異를 보이고 있는 데 이것은 그 精製法이 달라서 그런 것 같다. (君島는 數回 再結晶을 하였다고 하고 있는데 再結晶으로는 D.P.T.는 除去되지 않는다. M.P.가 146°C 附近인 것도 이것을 證明한다.)

b) 不純物의 探究

筆者等은 硫酸鉛其他脫劑로써 「D.P.G」製造時의 副生不純物의 探出과 收量이 減少하는 原因을 探究하였다.

(a) 未反應物……前記粗製品은 少量의 稀 塩酸에 溶解하면 不溶物이 남는다. 이것을 酒精에서 再結晶하면 M.P. 140°C—142°C이며 D.P.T.와 混融하여도 M.P.의 降下를 보이지 않는다

(b) Diphenyl Urea

D.P.T.를 「硫酸鉛」과 「酒精性암모니아」로 沈澱하여 「D.P.G」를 製造해서 溫時에 濾過 其殘

渣은 10% HCl로 加溫抽出하여 NaOH로 沈澱시키면 沈澱이 생긴다. 이것을 冷 HCl로 抽出하면 少量의 殘渣가 남는다. 이 殘渣를 酒精으로 再結晶시키면

M.P. 208—210°C (D.P.U 212°C)

別途로 D.P.T.를 「암모니아」水를 加하지 않고서 合成한 D.P.U와 混融하여도 M.P.의 降下가 없다.

(c) 醋酸암모의 添加

가) 「醋酸암모」의 添加量과 「D.P.G」의 生成量

醋酸암모의 添加量은 「D.P.G」生成에 큰 影響을 준다.

第 3 表

試 料	醋酸암모 (飽和水) 收 量 (%)	M.P. (°C)	備 考
12g	14.0 (g)	94.33%	147 未再結
12g	7.0	95.0	146.5
12g	4.0	85.5	147
12g	3.5	80.0	147 再結
12g	1	失敗	147 爆發

上記結果는 君島의 最高收量 93.8%를 超過한다. 品質도 君島의 5回 再結晶한 것보다 優秀하다.

나) 「醋酸암모」의 添加量과 反應物의 定性的 差異

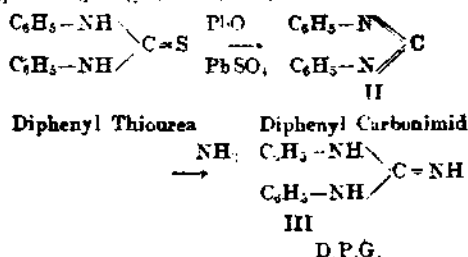
우리는 前記收量의 差異를 調査하는 途中 中間化合物의 色이 「醋酸암모」의 添加量에 따라서 變化된다는 것을 알았다 (第4表) 參考的으로 記載한다.

第 4 表

醋酸암모 (g)	硫酸鉛 (g)	암모니아水 (cc)	1分後	3分後	10分後	12分後	15分後	30分後
1	25	40	棕色	褐色	褐色	褐色	褐色	黑色
3.5	25	40	棕色	褐色	褐色	褐色	褐色	黑色
7.0	25	40	棕色	褐色	褐色	褐色	褐色	黑色

論 議

「Diphenyl Thiourea」에서 「D.P.G.」의生成機構는 다음과 같다고 하고 있다.

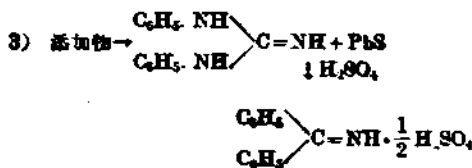
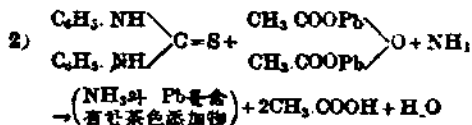
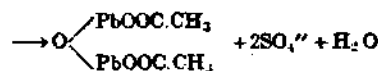
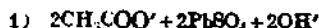


君島는上記反應中에서 II→III의反應이 잘進行되지않는境遇에는 未反應의 「Diphenyl Carbonimid」가 相當히남는다고하였다. (日工化前出) 또 Wein(U.S. P 1,422,506; 1922)등도 이러한缺點을除하기爲하여「암모니아」水代身에「암모니아塩」을作用시켰었다. 그러나著者等は反應中에 이러한物質을얻는代身에 恒常「Diphenyl Urea」를얻었다. 또萬一反應途中에「Diphenyl Carbonimid」가存在한다면 그것은 곧 물의存在下에서「Diphenyl Urea」로變할것이다. 그러므로君島가「Diphenyl Carbonimid」라고生覺한것은 이「Diphenyl Urea」가 아닌가生覺된다. 또한「Ammoniak」을作用시키지않고 脫硫하면「Diphenyl Urea」를生成한다는論文(Hoffmann, Ann. 70, 148)역시 이것을支持한다.

著者等は上記의反應式에疑問을가지고있고 또한 NH<sub>3</sub>가 어떻게해서 Addition 하는가에도疑問을가지고있다.

그러므로 우리는疑點을迅速히지키기爲하여「亞鉛」의溶解度를 증가시키는「醋酸암모」를添加하였다. 萬一NH<sub>3</sub>의添加反應이「間斷的」으로進行되지않는限「Diphenyl Urea」의生成이增加될것이다. (「Diphenyl Urea」의生成部「Diphenyl Carbonimid」의生成을增加시켜 NH<sub>3</sub>의添加速度보다빨리게 脫硫를하여 Diphenyl Urea를多量으로生覺시키려는 意圖였다. 이結果는 이反應式에있어「Diphenyl Carbonimid」以外에 어떠한中間物을 얻는다는것을 示唆한다.) 그러나 第3號에서본바와같이 意外에도「D.P.G.」의 劃期的인收量の 向上을보았다. 그런데 一便

NH<sub>3</sub>의 添加反應이 間斷的으로進行된다면 脫硫能力이 큰「硝酸鉛」「醋酸鉛」또는「亞鉛」보다훨씬 收量이나야할것이다. 그러나 이러한것은「D.P.G.」의收量이 좋지못하다. 그러므로 實地에있어서 II→III의反應은 그다지速하지못하다고生覺할수밖에없다. 이事實은 우리가 이反應式과 NH<sub>3</sub>의添加過程을 다시考證하지 않으면 안된다는點이다. 우리는 이反應機構에關해서는 아직研究를完了치못하였으나 다음과 같은反應式을 生覺하고있다.



著者等は 今般에「醋酸암모」의添加가「D.P.G.」生成에 好影響을 준다는것과 이를說明하는 새로운暗示를 提案하는同時에 이方法이「D.P.G.」工業化를 더욱容易케한다는것을 報告한다.

最後에 이研究에있어서 많은研究와 後援을 아끼지않으신 朝鮮工平協會에 깊은感謝를 드리는바이며 原料合成에있어서 또實驗을補助하여 주신 方子源 李學沂氏에 謝意를表합니다.