

## 有機 고무 藥品의 分析\*

### 許 東 燮

#### 序 言

有機 고무 藥品의 分析은 大端히 廣範圍한 것으로 여기서는 黃을 사용하는 加黃用 有機質 加黃促進劑 및 老化防止劑에 對하여 記述하고자 한다. 이러한 分析은 品質管理, 品質改善 및 그 作用機構의 究明 등에 必要한 技術로서 各 group 別로 定性 및 定量에 對하여 記述하고 加黃促進劑 및 老化防止劑의 分析法을 다음과 같이 大別한다.

#### 一般分析法

定性分析法(呈色反應, 沈澱反應)

定量分析法(容量分析, 重量分析)

機器分析法(定性分析, 定量分析)

#### 分離分析法

Column chromatography 法

Paper chromatography

濾紙電氣泳動分析法

Gas-chromatography 法

#### 共存分析法

光吸收分析法

比色分析法

紫外線分光分析法

赤外線分光分析法

電氣分析法

Polarography 分析法

電位差滴定法

電導度滴定法

電流滴定法

電磁氣分析法

X線回析分析法

또 實際 이들 藥品을 分析하는데는 分離分析과 共存分析이 併用되고 있는데 다음과 같다.

#### 分離分析法

Column chromatography 法

Paper chromatography 法

濾紙電氣泳動分析法

#### 共存分析法

{ 呈色反應  
 比色分析法  
 紫外線分光分析法  
 赤外線分光分析法

本 資料에 使用할 藥品의 變質성을 減하고자 다음과 같이 一括하여 加黃促進劑 및 老化防止劑의 品名과 略號를 group 別로 表示하였다.

#### 加黃促進劑 및 老化防止劑의 一覽表

##### 加黃促進劑

##### Thiazol 系

2-mercapto benzothizol (MBT)

Di-2-benzothiazolyl disulfide (MBTS)

Zinc salt of MBT (2MBT)

N-cyclohexyl-2-benzothiazol sulfenamide (CBS)

N, N'-diethylthiocarbamoyl-2-benzothiazol sulfide (DBS)

##### Thiuram 系

Tetramethylthiuram monosulfide (TMTM)

Tetramethylthiuram disulfide (TMTD)

Tetraethylthiuram disulfide (TETD)

##### Dithiocarbamate 系

Zinc dimethyldithiocarbamate (ZDMDC)

Zinc diethyldithiocarbamate (ZDEDC)

Zinc di-n-butylthiocarbamate (ZDBDC)

Zinc ethylphenyldithiocarbamate (ZEPDC)

##### Guanidine 系

Diphenylguanidine (DPG)

Di-o-tolylguanidine (DOTG)

Triphenylguanidine (TPG)

o-Tolylbiguanidine (OTBG)

##### Aldehydeammonia 系

Hexamethylenetetramine (MMT)

##### Thiourea 系

Thiocarbanilide (TC)

##### Imidazoline 系

2-Mercaptoimidazoline (MI)

##### 老化防止劑

##### Amine 系

N, N'-diphenyl-p-phenylenediamine (DPPD)

N, N'-di-2-naphthyl-p-phenylenediamine (DNPD)

\* 國立工業研究所 고무研究室

N-phenyl-N'-isopropyl-p-phenylenediamine (PIPD)  
 N-phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenylenediamine  
 N, N'-di-octyl-p-phenylenediamine (PCPD)  
 N, N'-Di-3-[5-methylheptyl]-p-phenylenediamine (DMHPD)  
 N-phenyl-1-naphthylamine (PANA)  
 N-phenyl-2-naphthylamine (PBNA)  
 P-isopropoxydiphenylamine (IPDA)  
 Aldol-1-naphthylamine (AAN)  
 Polymer of 2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline (PMH)  
 6-Ethoxy-2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline (EMH)

Reaction product of diphenylamine and acetone (RDA)  
 N, N'-dicyclohexyl-p-phenylenediamine (DCPD)  
 P-(p-tolylsulfonylamino)-phenyl-p-toluidine (TSAPT)  
 Di-o-tolylethylenediamine (DTED)

Phenol 系

2, 2'-methylene-bis-[4-methyl-6-tert-butylphenol] (MBMBP)  
 2, 2'-methylene-bis-[4-ethyl-6-tert-butyl phenol] (MBEBP)  
 2- $\alpha$ -methylcyclohexyl-4,6-dimethylphenol (MCMP)  
 4, 4'-butylidene-bis-[3-methyl-6-tert-butyl phenol] (BBMBP)  
 2, 6-bis-[2'-hydroxy-3-tert-butyl-5-methyl benzyl]-4-methylphenol (BHMBP)  
 Dilauryl thiodipropionate (DLTDP)  
 2, 5-di-tert-amylhydroquinone (DAH)  
 2, 5-di-tert-butylhydroquinone (DBH)

Hydroquinone monobenzylether (HMB)  
 Hydroquinone monomethylether (HMM)  
 Styrenated phenol (SP)  
 4, 4'-di-hydroxydiphenylcyclohexane (DHPH)  
 2, 6-di-tert-butyl-4-methyl phenol (DBMP)  
 4, 4'-thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol) (TBBMP)  
 Di-isopropyl-3-methyl phenol (DPMP)  
 其他  
 2-mercaptobenzimidazole (MBI)  
 Nickel dibutyl dithiocarbamate (NDBDC)

1. 呈色反應

操作이 簡便하고 複雜한 機器를 必要치 않으며 迅速한 分析結果를 얻을 수 있고 比色分析法과 chromatography 法 等의 基礎가 되는 分析法으로써 現在 널리 利用되고 있는 方法이다. 呈色反應은 酸化, 還元, coupling 等의 化學反應이 壓倒的으로 많은데 試料가 單一品일때는 比較的 正確하게 識別되지만 混合加黃促進劑 및 混合老化防止劑의 識別이나 rubber stock 中의 이들 加黃促進劑 및 老化防止劑를 識別하고자 할때는 妨害物質 等의 影響으로 分析이 어렵기 때문에 chromatography 法 等의 分離分析法 檢出手法이 利用된다.

加黃促進劑 및 老化防止劑가 單一品일때의 分析操作은 acetone, benzene, ethanol 等의 適當한 溶媒로 溶解한 溶液을 試驗管이나 watch-glass 上에서 呈色試藥으로 呈色시킨 것을 既知의 標準呈色과 比較確認하거나 미리 呈色試藥을 吸收시킨 濾紙, 위의 溶液을 spot 하거나 逆으로 溶液을 spot 한 濾紙를 呈色試藥에 浸漬하여 斑點分析을 하면 된다. 참고로 表 1 및 2에 各種純品의 加黃促進劑 및 老化防止劑의 代表的인 呈色反應에 關한 呈色試藥과 呈色을 表示하면 다음 表와 같다

表 1. 加黃促進劑의 呈色反應

呈色試藥 文獻種類	Cobalt oleate ⑤④	Cupric sulfate ⑤⑤ ※1	Cobaltous chloride ⑤⑥ ※1	Nickel chloride ⑤⑦ ※1	Manganese chloride ⑤⑧ 1	Ferrous sulfate ⑤⑨ ※1	Silver nitrate ⑤⑩ ※1	Lead nitrate ⑤⑪ ※1
MBT	綠青	(橙黃)	無	無	無	無	(黃)	(黃)
MBTS	無	無	無	無	無	無	無	無
TMTM	無	無	無	無	無	無	[淡黃白]	無
TMTD	無	黃綠→褐黃→黃褐	無	無	無	無	(黃白)	無
CBS	—	—	—	—	—	—	—	—
ZDMDC	黃綠	黃褐	黃綠	(綠黃)	紫褐	褐	淡黃綠	白
HMT	帶綠灰紫	[綠黃白]	青→(微淡紅)	無	無	[淡綠黃]	[白]→[白]	[淡青白]
DPG	紫	[淡青白]→(青)	淡綠→(綠青)	(青綠)→(青綠)	[淡青黃白]→(淡褐黃白)	青→青綠→[綠黃]→(黃褐)	微淡灰	(青白)→(白)
TC	無	黃綠→淡黃綠	無	無	無	無	黃褐	無

註: ( )內는 沈澱物의 色, [ ]內는 흐린色, —는 記載가 없는것, 無는 呈色反應이 일어나지않는것.

※1. 溶媒는 Acetone을 使用

表 2. 老化防止劑의 呈色反應

呈色試藥 / 種類	AAN	PBNA	RDA	DPPD	DNPD	DBMP	文獻
Conc. sulfuric acid	黃~黃褐	黃~黃翠	焦茶	—	淡黃綠	—	4
Conc. Sulfuric acid	極淡黃褐	淡黃	—	淡桃→無	無	無	10*1
Conc. nitric acid	濃紫	黃	濃青綠	—	褐	—	5
Conc. Nitric acid	淡黃→帶紫桃	黃	—	無→赤	紫→無	無	10
Sulfuric acid + Nitric acid	黃褐	黃褐	濃暗青綠	—	褐→紫→濃 blue cyan 青	—	5
Sulfuric acid + Nitric acid	黃→黃褐	黃→帶橙	—	赤→帶紫赤	紫	—	10
Vanadyl sulfate	淡污黃	黃綠→暗綠	黃綠→赤綠→濃青	—	濃青綠→濃藍→濃 blue cyan 青→濃群青→濃青紫	—	6
Molybdenum sulfide	淡灰黃→污黃綠	微黃綠→黃綠→暗綠→綠褐	暗綠	—	淡青綠→濃群青	—	7
Hydroperoxide + Sulfuric acid	微灰紫→淡青	污黃綠→綠→青綠	青→濃藍	—	淡青→群青→濃青紫	—	7
Selenium sulfate	黃→污黃綠→污青綠	黃綠→濃暗黃綠→濃暗綠	青綠→黑青→濃暗綠	—	淡青綠→濃 blue cyan 青→濃群青	—	8
Potassium persulfate	黃褐	微黃綠	淡褐→淡紫褐	—	微黃綠	—	8
Stannous chloride + Amyl nitrate	—	綠	青綠	青紫	青	—	9
Benzoyl peroxide	—	—	黃橙	橙黃	橙青	—	9
Benzoyl peroxide	極淡黃褐	無	—	黃→橙	橙→帶赤橙	無	10
Benzoyl peroxide	無	無	—	—	赤橙	—	12*2
Benzoyl peroxide + Conc. sulfuric acid	淡黃褐	無	—	帶紫赤	青	無	10
Benzoyl peroxide + Conc. nitric acid	淡帶綠黃	帶橙黃	—	赤	紫→帶青紫	無	10
Benzoyl peroxide + Conc. hydrochloric acid	無	無	—	帶綠桃	無	—	10
Conc. hy acid drochloric acid	無	無	—	無	無	—	10
P-nitroaniline의 diazonium 鹽과의 coupling 反應	—	赤	黃橙	黃橙	赤橙	—	9
"	深紅	淡帶紅紫	—	—	帶紅紫	—	11*3
Benzidine	帶紅紫	紫	—	—	淡紅	—	11
Toluidine	帶紅紫	帶紅紫	—	—	淡紅	—	11
Naphthoic acid	紫	淡紅	—	—	黃	—	11
Indamine reaction	—	赤	青綠	橙赤	橙	—	9
Indamine reaction	無	赤	—	—	無	—	12

註 ※1: 試驗管內의 下層部分의 呈色만을 表示함. 文獻 ⑩은 모두 同一함.

※2: 酸性일때의 呈色임 文獻 ⑩는 모두 同一함.

※3: 加黃고무의 acetone 抽出物에 應用하고 있음.

加黃 고무中の 加黃促進劑 및 老化防止劑를 分析한 例를 몇가지 들면 아래와 같다. L. M. Kulberg<sup>9</sup>는 加黃고무를 ethanol로 抽出하고 “sodium hydroxide + bismus nitrate”로서 MBT를 “ammonia + Zinc amalgam + Cupric acetate”로서 TMTD를, nickel dimethyl glyoxim으로서 DPG를 各各 檢出했고, S. I. Burmistrov<sup>9</sup>는 加熱한 고무配合物의 切斷表面에 滴下한 ethanol을 4-nitrophenyl-diazonium chloride를 浸漬시킨 濾紙에 吸收시켜 老化防止劑 PBNA를 檢出하였으며 또 數滴의 perhydrol을 加한 sodium hydroxide 溶液과 配合고무를 煮沸하여 濾過하고 zinc powder와 5~10分間 再煮沸하여 이것을 濾紙에 spot 한 다음 hydrochloric acid,

alkyl nitrate를 차례로 噴霧하여 α-naphthol 溶液에 浸漬하는 方法으로 MBT를 檢出하였다.

J. O. Collins<sup>9</sup>는 未加黃 및 加黃 고무中에서 促進劑 Dicatechol borate DOTG salt를 sulfanilic acid의 diazonium salt와의 coupling 反應으로 檢出하였다.

## 2. 光吸收分析

紫外線, 可視光線, 近赤外線, 赤外線 등의 光을 試料에 照射함으로써 試料의 特有的 波長의 光線을 吸收시키는 分析法으로서 光吸收分析法에 利用되는 波長領域은 表 3과 같다.

表 3. 光吸收分析法에 利用되는 波長의 領域

分析法	Spectrum 領域	波長	波數, cm <sup>-1</sup>	人體의 感覺
赤外線分光分析法		500μ	2	熱感
		40μ	250	
(近赤外線分光分析法)		3μ	1/3 × 10 <sup>4</sup>	
比色分析法		700mμ	1.43 × 10 <sup>4</sup>	赤~紫
紫外線分光分析法		400mμ	2.50 × 10 <sup>4</sup>	눈이 부실 정도로 자극이 생긴다.
		200mμ	5.0 × 10 <sup>4</sup>	
		50mμ	2.0 × 10 <sup>4</sup>	

加黃促進劑, 老化防止劑에 應用되고 있는 光吸收分析法에는 比色分析法, 紫外線分光分析法, 赤外線分光分析法(近赤外線分光分析法도 包含됨) 등이 있다.

本稿에 使用되는 吸光度關係의 用語의 定義 및 略號는 Anal. Chem. 에 「Spectrometry nomenclature」에 發表된 것으로<sup>9</sup> 統一하였으며 分光分析法에 많이 利用되는 法則의 하나로써 Lambert-Beer의 法則을 소개하고자 한다.

強度 I<sub>0</sub>인 光線이 두께 b의 層을 透過한 後의 強度 I는 다음式으로 表示할 수 있다.

$$I = I_0 \cdot E^{-K \cdot b \cdot c} \dots \dots \dots \text{Lambert-Beer's law}$$

위式을 變形하면

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon bc} = I_0 \times 10^{-abc}$$

$$T = I/I_0 = 10^{-\epsilon bc} = 10^{-abc}$$

$$A = \log T = -\log I/I_0 = \epsilon bc = abc$$

ε; Molar 吸光係數(Molar absorptivity)

但 b의 unit는 cm, c의 unit는 mol/l

a; 吸光係數(absorptivity)

但 b의 unit는 cm, C의 unit는 g/l

T; 透過度(transmittance)

A; 眞吸光度(Absorbance)

a 및 ε는 주어진 波長 λ에 있어서 一定値가 되는 故로 定性分析의 基礎가 되는 finger print를 意味한다. 定量分析을 하기爲해서는 먼저 그 物質의 定性分析을 行해야하고 定量分析은 檢量線(欄軸에 濃度 C, 縱軸에 眞吸光度 A)을 作成하여 이것에 依하여 行한다.

### 2.1 比色分析法

比色分析法은 溶液中에 存在하는 溶質의 量에 比例하여 色의 濃淡을 나타낼 경우 卽 Lambert-Beer의 法則이 成立할 경우 試料의 色濃淡을 標準物質의 것과 比較하여 그 濃度を 周知하는 分析法으로 重量 또는 微量分析에서 定量이 困難한 微量成分도 簡單하게 正確한 結果를 얻을 수 있는 경우가 많다. 比色分析을 하고자 할 때는 分析하고자 하는 成分의 分離, 濃縮, 共存物質의 妨害作用의 抑制 등의 前處理를 한 後 分析할 成分과 作用하여 特有的 呈色을 나타내는 試藥으로 試料溶液을 調製하고 이 呈色溶液을 比較하거나 測定하는데 이외에도 最適條件을 얻기爲해서 注意하여야 할 事項은 다음과 같은 것이었다.

- 1) 吸收曲線の 檢討……設定波長 또는 filter 의 選擇
  - 2) pH, 試藥添加量, 放置時間, 光線, 溫度 등이 呈色體에 미치는 影響.
  - 3) 比色濃度の 範圍와 檢量線의 直線性.
  - 4) 感度, 正確度, 精度 等이다.
- 測定裝置別로 比色分析法를 分類하면 다음의 3가지가 있다.
- A) 視覺比色分析法……視覺比色計
  - B) 光電比色分析法……光電比色計
  - C) 分光光度分析法……分光光度計

#### A) 視覺比色分析法

裝置가 簡單하고 分析이 迅速하기 때문에 現場이나 野外分析에 아직도 많이 利用되고 있는데 그 應用의 한 例로써 飯島, 江口<sup>9)</sup>가 促進劑 TMTD에 對하여 sodium thiosulfate 와 Cupric sulfate 水溶液으로 呈色시킨 溶液을 Cobalt nitrate 를 標準溶液으로하여 光電比色計 또는 Duboscq 比色計로 0.1%의 正確度로 定量한 報告가 있다.

#### B) 光電比色分析法

光電比色計(光電光度計라고도함)를 使用하여 呈色の 濃淡을 比較測定하는 定量分析法이다. 分光光度計도 光電比色計와 同一한 吸收 spectrum 測定裝置로서 同一分析目的으로 使用되지만 光電比色計는 單色光을 얻기 爲하여 filter 를 使用하기 때문에 波長의 選出이 8~

10 個所에 限定되어 定性分析의 基本이되는 吸收曲線을 作成하기는 困難함으로 光電比色計는 定量分析用의 機器이다. 또 性能이 簡單하고 單純하기 때문에 故障이 적으며 光學現象을 利用하고 있는故로 精度가 높다 따라서 實用的인 定量分析 特히 常量, 微量의 迅速管理 및 分析에 適合하다. Filter 選擇時 參考가 되도록 可視部에 있어서 色과 波長關係를 表 4에 나타 내었다

表 4. 色과 波長과의 關係

波長 (m $\mu$ )	色	餘色
400~435	紫	黃綠
435~480	靑	黃
480~490	綠靑	橙
490~500	靑綠	赤
500~560	綠	紫赤
560~580	黃綠	紫
580~595	黃	靑
595~610	橙	綠靑
610~750	赤	靑綠
750~800	紫赤	綠

試料溶液의 呈色은 그 溶液에 太陽光線과 같은 白色 光線을 照射했을때 溶液에 吸收하는 光線의 餘色을 말 하는 것이므로 potassium permanganate 溶液에 對해서는 極大吸收가 520 m $\mu$ 로 紫赤色을 나타내므로 綠色 filter 을 使用하면 吸收는 最大가 된다. 光電比色分析의 應用例는 表 5와 같다.

表 5. 加黃促進劑 및 老化防止劑의 光電比色分析應用例

試料	呈色方法	呈色色調	極大吸收波長	filter와 主吸收波長	文獻
加黃促進劑 MBT	Olein酸 nickel(benzene 溶液)을 加하여 75°C에 30分 加熱	赤褐	—	Ilford-601 filter	⑮ <sup>*1</sup>
TMTD	Cupric sulfate, sodium thiosulfate, Citric acid를 加함.	濃紫赤	500m $\mu$	綠色 filter	⑭ <sup>*2</sup>
老化防止劑 PBNA	P-nitroaniline의 diazonium salt 를 加하여 15分 放置	赤	530m $\mu$	淡綠色 filter	⑯ <sup>*3</sup>
PBNA AAN	P-diazobenzene sulfonic acid의 鹽酸溶液을 加하여 90分 放置	赤桃	500m $\mu$ 550	No. 50 500m $\mu$ No. 55 550m $\mu$	⑰ <sup>*3</sup> ⑰
DPPD	Benzoyl peroxide(benzene溶液)을 加하여 2時間 放置.	橙	450	No. 47 470	⑰
PNPD		赤	480	No. 47 470	⑰
PCPD		黃	420	No. 42 420	⑰

※1. 老化防止劑, 軟化劑, carbon black의 影響을 檢討함, 混練이나 長時間의 加黃으로써 MBT가 MBTS 로된다

※2. Calcium carbonate와의 混合物中에서 TMTD를 定量함.

※3. SBR 中の PBNA를 定量함.

※4. 各 老化防止劑의 吸收 spectrum 을 記載함.

純 고무配合의 未加黃 및 加黃 고무의 acetone 抽出中의 老化防止劑를 定量함.

AAN는 加黃中 및 acetone 抽出中에서 變質한다고함.

### C) 分光光度分析法

分光光度計를 사용하여 吸收 spectrum 을 測定하고 이를 解析하는 分析法으로 可視部, 紫外部 및 近赤外部의 吸收 spectrum 도 測定可能하지만 여기서는 可視部に 對해서만 記述하고자 한다. 分光光度計는 任意로 波長을 選擇할 수 있기 때문에 定性分析의 基本이되는 吸收曲線을 求할수있다는 點이 光電比色計와 相異하다

大部分의 老化防止劑는 紫外部에 있어서도 強한 吸收를 하지만 共存物質의 吸收 spectrum 에 미치는 影響은 可及의 적게하기 위하여 呈色溶液에 대하여 可視部에 있어서의 吸收測定을 行하고 있다. 加黃促進劑에 대한 分光光度分析의 應用例는 없다.

老化防止劑에 대한 分光光度分析의 應用例와 老化防止劑 DPPD 를 各種 呈色試藥으로 呈色시킨것의 吸收 spectrum 을 各各 表 6. 과 Fig 1 에 나타내었다.

表 6. 老化防止劑의 分光光度分析應用例

試料	測定波長	測定波長及吸收係數 a	文獻
P-nitroaniline 의 diazonium salt 의 鹽酸溶液을 加하여 1.5hr 放置	PMH	534	1.13 [g/l] <sup>-1</sup> [cm] <sup>-1</sup> 18*1
	RDA	547	1.18 "
	HMB	565	31.48 [g/l] <sup>-1</sup> [cm] <sup>-1</sup> 19*2
	SP	548	44.06 "
P-nitroaniline 의 diazonium salt 를 alkali 性으로 하여 即時測定함. (2hr 은 安定)	DBMP	Coupling 反應안함 呈色이 弱함	"
	DAH		"
	DBH	"	
	TBBMP	565	78.84 "
	DNPD	478	35.7 [g/l] <sup>-1</sup> [cm] <sup>-1</sup> 20*3
酸化劑(cupric acetate+KCl+H)Cl로 老化防止劑를 Wurster 鹽으로 呈色	DOPD	550	37.6 "
	PIPD	495	22.8 "
	PCPD	495	20.4 "
	DPPD	435	33.8 "
	DPPD	660	2.68 × 10 <sup>-2</sup> 21*4
	DNPD 545 700	[mg/100ml] <sup>-1</sup> [cm] <sup>-1</sup>	1.65 1.23
3-methyl-2-benzothiazolone hydrazone 鹽酸鹽(水溶液)을 加하여 10分以上 放置했다가 鹽化第一鐵(水溶液)을 加하여 5分 以上 放置	PCPD	580	0.842
	PIPD	570	0.571
	DOPD	515 550	1.63, 1.61
	DMHPD	515 551	1.70, 1.78
	PBNA	595	4.57
	AAN	598	7.06
	IPDA	605	6.66
	PMH	585	4.78
	EMH	635	1.47
	RDA	640	4.43 PBNA
試料의 chloroform 溶液에 360mμ의 紫外線을 1分 照射함	PBNA	640	p. p. m = 16.9 + 68.9 × 眞吸光度

- ※1. Masterbatch中的 老化防止劑를 ethanol 또는 methanol로 抽出하여 定量함.
- ※2. Phenol系 以外的 老化防止劑가 存在하는 未加黃 및 加黃고무의 ethanol 抽出物에 應用됨. 酸化된 試料는 定量이 不可能함.
- ※3. Masterbatch 中的 老化防止劑를 定量하고 紫外線分析法(定量分析)과 比較함.
- ※4. 呈色試藥의 微量이라도 檢量線에 경향을 미친다고함.

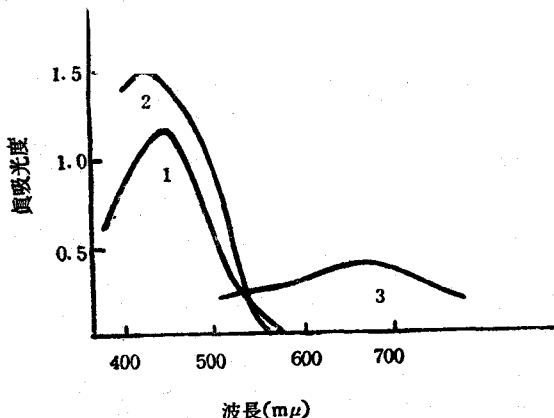


Fig. 1. 老化防止劑 DPPD 의 Spectra,

- Curve 1 : 0.02% benzoylperoxide-benzene 溶液으로 呈色 시킨것. ㉑
- Curve 2 : cupric acetate + KCl + HCl로 呈色 시킨것. ㉒
- Curve 3 : 3-methyl-2-benzothiazolone hydrazone 으로 呈色 시킨것. ㉓

### 2.2. 紫外線 分光分析法

分光光度計를 사용하여 紫外部에 있어서의 吸收 spectrum 을 測定하고 이를 解析하는 分析法으로써 紫外部에 있어서의 吸收는 可視部 및 近赤外部에 있어서의 吸收와 同一하게 原子價 電子의 勵起現象에 依據 생기는 것이므로 勵起가 容易한 電子를 갖는 分子 卽 不飽和結合이나 lone pair 를 갖는 分子에서 많이 볼수 있는 吸收이다. 이들 吸收는 各 物質에 固有한 것이지만

勵起가 容易한 類似電子構造를 갖인 物質의 吸收와 相互類似함으로 試料가 混合物일 경우 그대로 測定하던 混合物이 吸收 spectrum 에 加算된것이 나타난다. 그러므로 試料가 多成分으로 되어있고 各成分이 各各特有의 吸收 spectrum 에 近似한 波長領域을 가질때 混合物 그대로는 定性 및 定量分析이 困難하지만 純粹試料의 경우는 매우 有效하다. 특히 大部分의 加黃促進劑 및 老化防止劑는 紫外部에 吸收를 갖기 때문에 有用한 分析法이며 檢出感度は 紫外線分光分析法이 赤外線分光分析法보다 높다.

이들 分析의 한 例로서 田中, 古賀<sup>8)</sup>는 加黃促進劑에 대해서, 川口, 植田<sup>9)</sup>는 加黃促進劑 및 老化防止劑에 대하여 研究한 것이 있다. 促進劑 MBT 및 MBTS의 吸收 spectrum 을 Fig. 2 에 나타내었는데 여기서 MBT 와 MBTS 의 極大吸收를 나타내는 波長이 相異하며 또한 極大吸收를 나타내는 波長에 있어서의 吸收係數  $a$  의 값이 各各特有한 故로 MBT 와 MBTS 을 定性分析할수 있다.

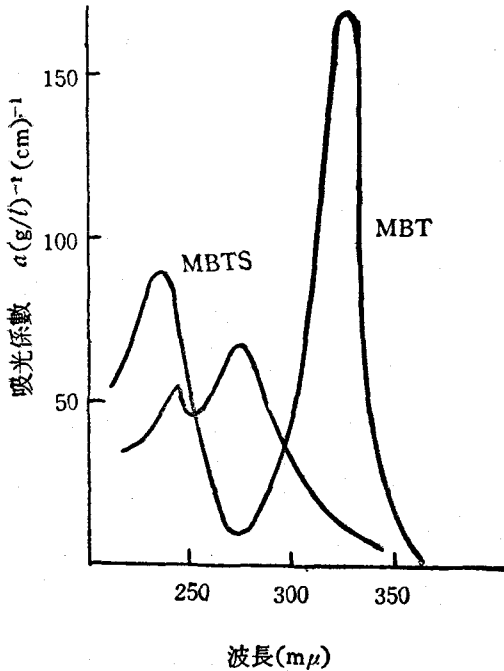


Fig. 2. Chloroform 溶媒中에서 加黃促進劑 MBT 反 MBTS 의 吸及 Spectra.

Polymer 等의 妨害物質이 存在할 경우 加黃促進劑 또는 老化防止劑의 單一成分을 定量하는 方法에는 다음의 4가지 方法이 있다.

① Base line method

이 方法은 back ground의 吸收가 좀 크고 直線일 경우에 使用하는데 合成 고무中의 老化防止劑 PBNA 를 定量한 F. W. Baner, L. T. Eby<sup>10)</sup>의 方法을 보면 다음

과 같다.

老化防止劑를 包含한 polymer 溶液의 吸收 spectrum 에서 老化防止劑의 fraction 은 다음의 關係가 成立된다.

$$a'^{min} = xa_i'^{min} + (1-x)a_b'^{min} \dots\dots\dots(1)$$

$$a^{max} = xa_i^{max} + (1-x)a_b^{max} \dots\dots\dots(2)$$

$$a^{min} = xa_i^{min} + (1-x)a_b^{min} \dots\dots\dots(3)$$

Fig. 3 에 依據 볼수있는 바와 같이

$$(1-x)a_b^{max} = (1-x)a_b^{min} + \frac{\lambda_{min} - \lambda_{max}}{\lambda_{min} - \lambda'_{min}} [(1-x)a_b'^{min} - (1-x)a_b^{min}]$$

이 된다.

兩邊을  $(1+x)$ 로 나누면

$$a_b^{max} = (1-n)a_b^{max} + na_b'^{min} \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{但 } n = \frac{\lambda_{min} - \lambda_{max}}{\lambda_{min} - \lambda'_{min}}$$

(1)과(3)을 (4)에 代入하면

$$a_b^{max} = \frac{(1-n)(a_i^{min} - xa_i'^{min}) + n(a_i'^{min} - xa_i'^{min})}{1-x} \dots\dots(5)$$

(5)를 (2)에 代入하여

$$X = \frac{a^{max} - (1-n)a_i^{min} - na_i'^{min}}{a_i^{max} - (1-n)a_i^{min} - na_i'^{max}} \dots\dots\dots(6)$$

(6)에서 알수 있는 바와같이 미리 老化防止劑에 對하여  $a_i^{min}$ ,  $a_i'^{min}$ ,  $a_i^{max}$  를 求해 놓으면 back ground의 吸收를 測定하지 않더라도 polymer 中の 老化防止劑를 定量할 수 있다.

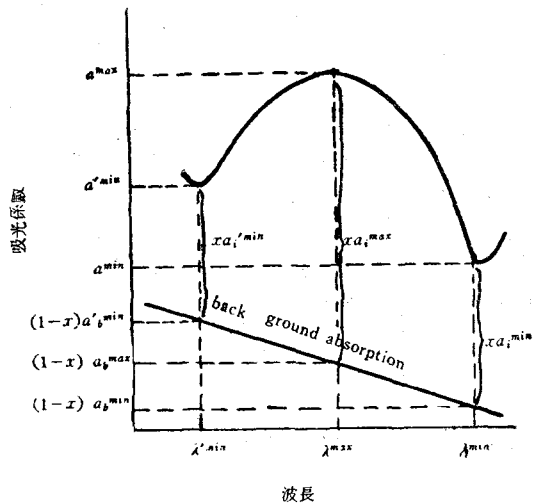


Fig. 3. 老化防止劑를 包含한 Polymer 溶液의 吸收 Spectrum.

$a^{max}$ ,  $a'^{min}$ ,  $a^{min}$  은 波長  $\lambda^{max}$ ,  $\lambda'_{min}$ ,  $\lambda^{min}$  에 있어서 老化防止劑를 含有한 polymer 의 吸收係數.

$a_b^{max}$ ,  $a_b'^{min}$ ,  $a_b^{min}$  은 同上의 波長에 있어서 back ground의 吸收係數.

$a_i^{max}$ ,  $a_i'^{min}$ ,  $a_i^{min}$  은 同上의 波長에 있어서 老化防止劑 自體의 吸收係數.

② Absorbance difference method

이 방법은 back ground의 吸收를 無視할수 있을만큼 적을때 使用되는데 有機고무藥品에 대한 應用例는 없는 것으로 알고 있다.

③ Constant correction method

이 방법은 妨害物質을 미리 알고있는 試料에 대하여 定量하고자하는 成分의 測定波長에 있어서 그 妨害物質의 吸收가 적은 경우에 使用된다. 應用例로는 SBR에 添加된 老化防止劑를 定量하는 JIS 方法<sup>26)</sup>이 있다. 이는 低溫重合으로 만든 SBR 中の 老化防止劑 PBNA를 定量하고자 할 경우 이 고무를 toluene에 溶解하여 309m $\mu$ 로 眞吸光度 A를 測定한다. 미리 測定한 純品 PBNA의 309m $\mu$ 에 있어서의 吸光係數 a와 309m $\mu$ 에 있어서 polymer의 吸收에 의거 補正值 P(250ml 中에 SBR 1g 存在할때 0.28)로부터 다음 式으로서 老化防止劑 PBNA의 濃度 C를 求한다.

$$A - P = a \cdot c$$

K. E. Kress<sup>27)</sup>은 chloroform을 溶媒로하여 天然고무 masterbatch 中の 單一 및 二成分의 加黃促進劑를 定量하고 있지만 天然고무의 吸收의 補正을 無視하고 있다.

④ 溶媒를 選擇하여 吸收 pick를 back ground의 吸收를 無視할수 있는곳에 移動시키는 方法.

本 方法의 應用例로서 phenol系 老化防止劑는 有期 溶媒(ethanol)中에서 吸收極大를 나타내는 波長이 277~281m $\mu$  附近이지만 Alkali 性 溶媒中에서는 301~281m $\mu$  附近으로 移動할 뿐 만 아니라 이 波長 附近에서는 polymer의 吸收가 적다는點을 利用하여 C. W. Wadelin<sup>28)</sup>이 0.1N alcoholic sodium hydroxide를 溶媒로 使用하여 合成고무中의 phenol 老化防止劑를 定量했고 Camille stafford<sup>29)</sup>는 alkali 性 isopropyl alcohol을 使用하여 polyolefin 中の phenol系 老化防止劑를 定量하였다.

加黃促進劑 및 老化防止劑의 純粹한 二成分의 定量 分析에는 다음의 3가지 方法이 있다.

(i) Two simultaneous equations method

이 方法은 x, y 라는 二成分이 存在하는 溶液에 對하여 두개의 波長으로 眞吸光度 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>를 두께 b=1 cm의 cell로 測定하였을때 Lambert-Beer의 法則에 依據 다음 式이 成立한다.

$$\begin{cases} A_1 = a_{x_1} \cdot c_x + a_{y_1} \cdot c_y \dots\dots\dots ⑦ \\ A_2 = a_{x_2} \cdot c_x + a_{y_2} \cdot c_y \dots\dots\dots ⑧ \end{cases}$$

미리 이 二點의 波長으로 x, y 成分의 吸光係數 a<sub>x1</sub>,

a<sub>x2</sub>, a<sub>y1</sub>, a<sub>y2</sub>를 求해두면

윗 式에서 c<sub>x</sub>, c<sub>y</sub>, 卽 x, y 成分의 濃度를 求할수 있다.

(ii) Graphical method.

이 方法은 ⑦ 및 ⑧式을 graph로 푸는 方法이다. ⑦ 및 ⑧式에서

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{a_{x_1} \cdot c_x + a_{y_1} \cdot c_y}{a_{x_2} \cdot c_x + a_{y_2} \cdot c_y}$$

의 比를 求하고 여러가지 x, y 成分의 濃度에 對하여 A<sub>1</sub>/A<sub>2</sub>를 計算할수있고 이에 依據 橫軸에  $\frac{c_x}{c_y + c_x}$ , 縱軸에 A<sub>1</sub>/A<sub>2</sub>를 plot하여 檢量線을 作成한다. 그러나 實際로는 A<sub>1</sub>/A<sub>2</sub>를 計算으로 求하지 않고 여러가지  $\frac{c_x}{c_y + c_x}$ 에 對하여 A<sub>1</sub>/A<sub>2</sub>를 測定하여 求하는 경우가 많다. 分析에 있어서는 混合物의 眞吸光度를 두개의 波長으로 測定하고 A<sub>1</sub>/A<sub>2</sub>를 計算하여 檢量線과 一致하는 點 c<sub>x</sub>, c<sub>y</sub>를 읽는데 이 方法은 三成分系의 分析에도 그대로 應用할수 있다.

(iii) Difference method

이 方法은 二成分만이 存在할 경우 미리 二成分 x, y 各各에 對하여 同一 濃度에서 吸收 spectrum을 測定하며 그 吸收 spectrum이 交差하는 點의 波長을 求하고 이 波長에 있어서의 混合物의 眞吸光度로부터 混合物의 合計量 S를 定量한다. 다음에 다른 波長에 있어서의 混合物의 眞吸光度 A를 測定한다. 이 波長에 있어서의 x, y 成分의 吸光係數를 a<sub>x</sub>, a<sub>y</sub>로하면 x 成分의 濃度 C<sub>x</sub>는

$$A = a_x \cdot c_x + a_y \cdot (S - C_x)$$

$$C_x = \frac{A - a_y \cdot S}{a_x - a_y}$$

로 求할수 있다. y 成分의 濃度는 C<sub>y</sub> = S - C<sub>x</sub>에서 求할수 있다.

이 應用例로서는 有機고무藥品에 對하여는 없고 天然고무+SBR 混合物에 對하여 赤外線分光分析法<sup>30)</sup> 또는 近赤外線分光分析法으로 兩者를 定量하고 있다.

紫外線分光分析法을 應用하여 加黃고무中의 加黃促進劑 및 老化防止劑를 分析할때 妨害物質을 除去하는데는 다음의 方法을 使用하고 있다.

② 適當한 溶媒를 使用하여 定性 및 定量하고자하는 成分을 選擇의으로 抽出하는 方法.

③ 前處理操作으로서 分離分析法을 併用하는 方法이 있다.

⑥項은 分離分析法에서 說明하기로 하고 ②에 對해서는 K. E. Kress<sup>31)</sup>, Brock-Louth<sup>32)</sup>, Hilton-Newell<sup>33)</sup>의 方法이 있다. Hilton-Newell은 rubber stock 및 加黃고무中에 存在하는 促進劑 thiuram sulfide와 dithiocarbamate類를 定量하였는데 먼저 phosphoric acid-ethanol



溶媒로 고무 試料中の dithiocarbamate 類를 加熱抽出, 分解하여 生成한 carbon disulfide 를 dimethylamine 과 反應시킨 dimethyldithiocarbamate · dimethylamine salt 를 287m $\mu$ 로 定量하고 抽出殘査는 sodiumhydroxide 로 中和한後 酸性亞黃酸소다를 加하며 thiuram 類를 分解하여 carbon disulfide 를 生成시켜 위의 方法으로 thiuram 類를 定量하면  $\pm 0.1\%$ 의 正確度까지 얻을 수 있다. K. E. Kress 의 方法과 Brock-Louth 의 方法은 表 7 및 表 8에 나타내었다.

D. W. Huke<sup>34)</sup>는 ultraviolet absorption spectroscopy

로 加黃促進劑 MBT, MBTS 및 CBS 등을 isopropyl alcohol 溶媒中에서 定性하였다. 分析의 吸光曲線은 fig 4에 나타내었다.

閉<sup>35)</sup>은 tracer method (S<sup>35</sup> 및 Zn<sup>65</sup>)로서 加黃促進劑 TMTD 와 ZnO 의 不均一系 反應으로 生成된 生成物은 xylene, rubber 및 sold phase 의 어느 경우에서나 ZDMDC 가 生成한다는 것을 IR spectrum, UV spectrum 및 融點測定등으로 確認하였다. UV spectrum 에 있어 cyclohexane 中에서는 261m $\mu$  및 285m $\mu$ , lcohol 中에서는 a 259m $\mu$  및 279m $\mu$ 의 最大吸收가 일어나고 있다.

表 7. K. E Kress's ultraviolet absorptiometric analysis of selective solvent extracts

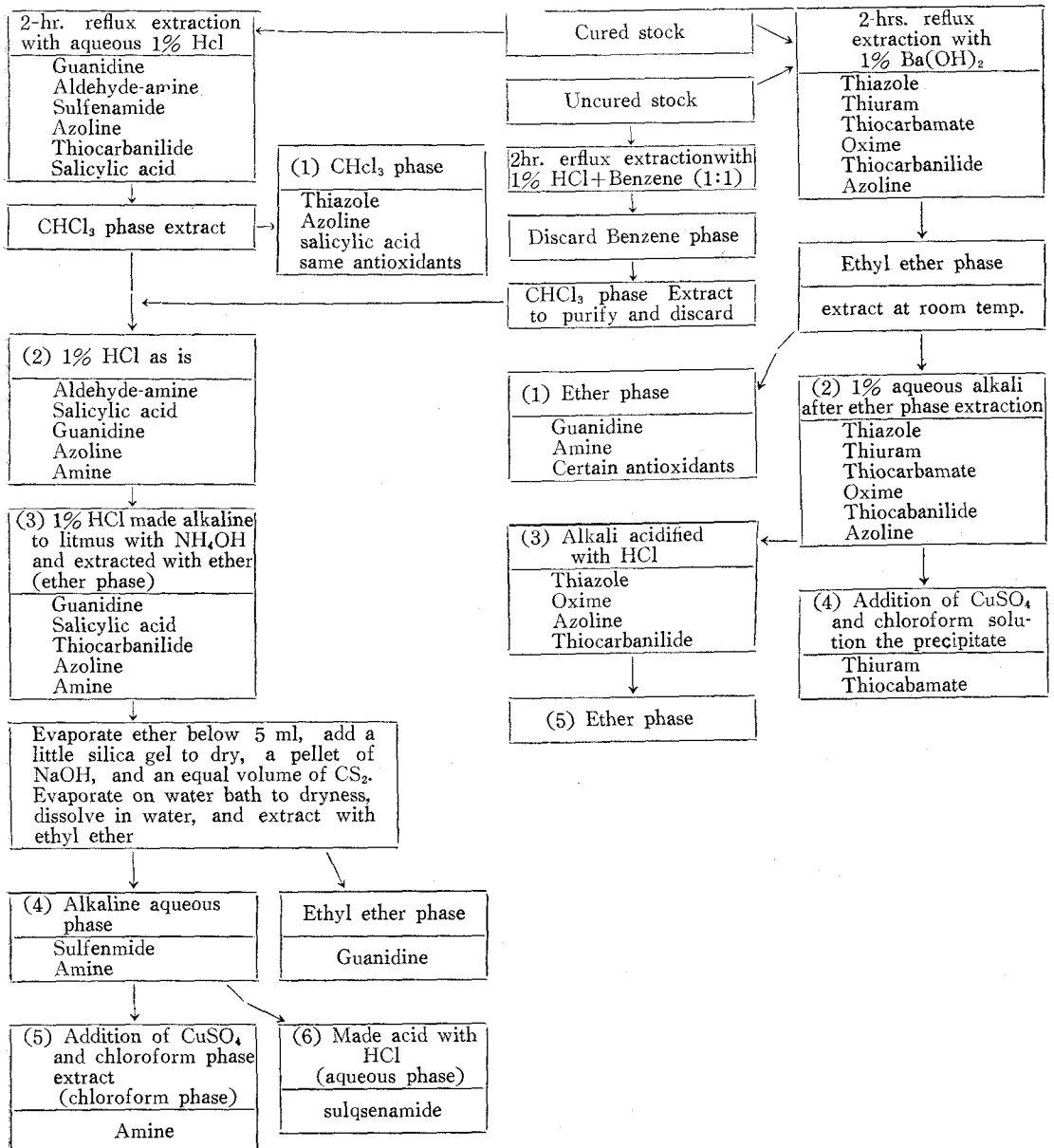


表 8. M. G. Brock's ultraviolet absorptiometric analysis of selective solvent extracts.<sup>32)</sup>

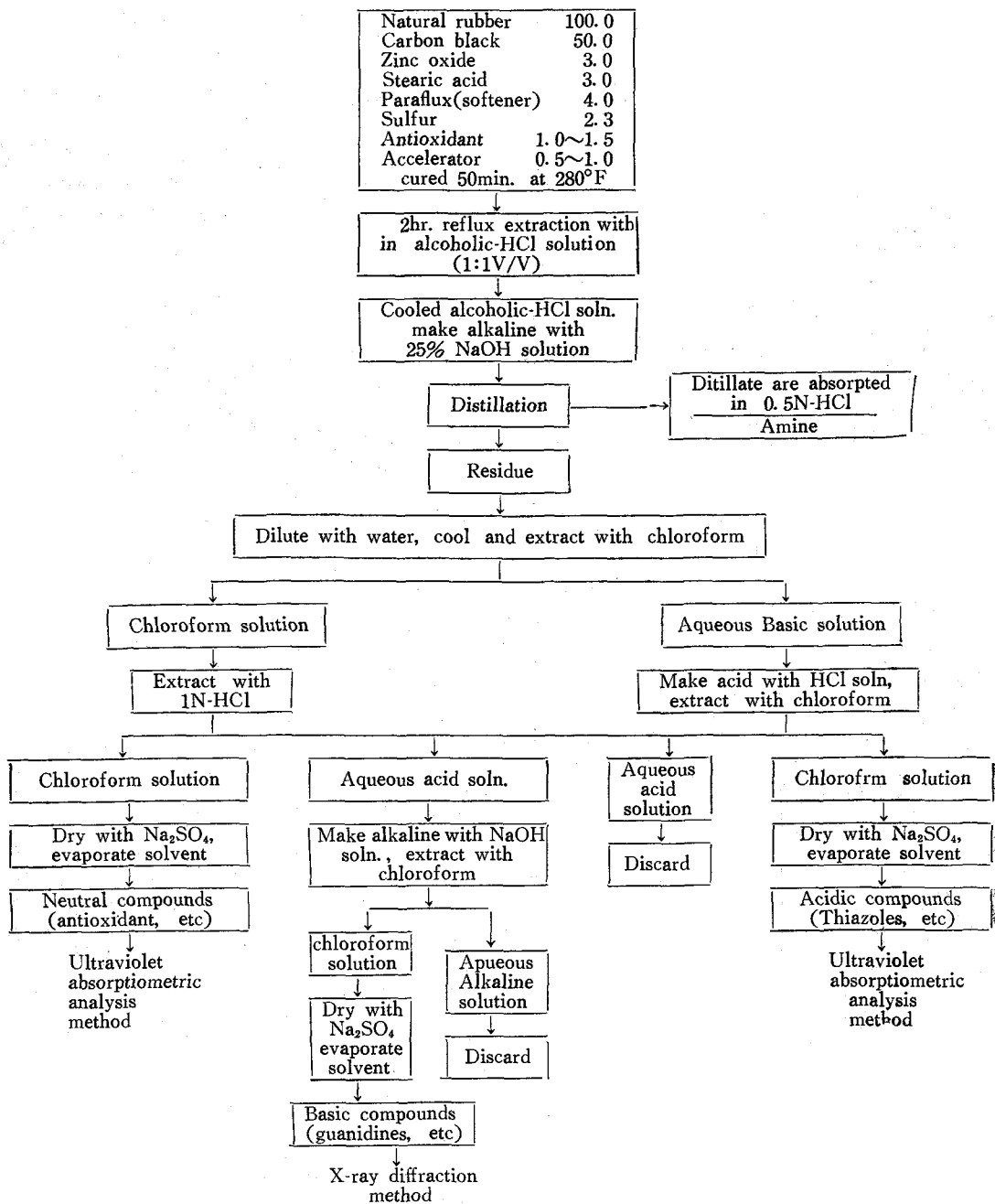


表 9. 加黃促進劑의 特性吸收帶

	1594 cm <sup>-1</sup>	1495 cm <sup>-1*2</sup>	1425 cm <sup>-1</sup>
MBT	1594 cm <sup>-1</sup>	1495 cm <sup>-1*2</sup>	1425 cm <sup>-1</sup>
MBTS	1590	—	1430
CBS	—	—	1431

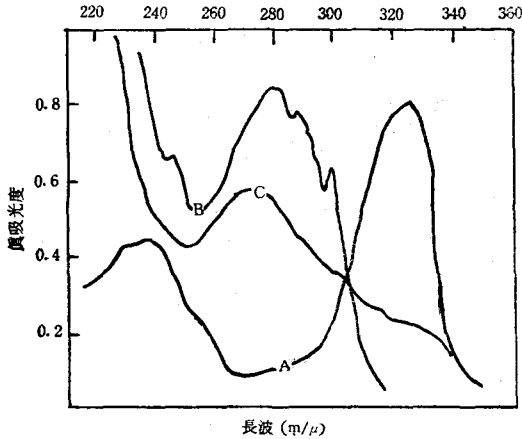
TMTM	1514*4	—*4	
TMTD*3	1514	—	
TETD	1502	1427	
ZDMDC*3	1515	—	
ZDEDC	1502	1431	
ZDBDC*1	1500	1424	

※1; 老化防止劑

※2; SH의 吸收

※3; TMTD와 ZDMDC는 1505, 1380cm<sup>-1</sup>에 methyl 基의 吸收를 나타낸다.

※4; 1550—1400cm<sup>-1</sup>의 吸收는 thiuram, dithiocarbamate 類에 特有한것임.



A: MBT (325m $\mu$ , e 27,400; 235m $\mu$ , e 14,800)

B: CBS (280m $\mu$ , e 12,800; 225m $\mu$ , e 26,400)

C: MBTS(273m $\mu$ , e 21,050)

溶媒는 Isopropyl alcohol ( )안은  $\lambda_{max}$  及  $I_{max}$  値임.

Fig. 4. Benzothiazole 誘導體의 吸收 Spectra

### 2. 3. 赤外線分光分析法

赤外分光光度計로 赤外線吸收 spectrum을 測定하고 이를 解析하는 分析法으로 赤外線은 分子의 基底電子 energy 狀態에 있어서 振動 및 回轉 energy 準位間의 遷移를 促進하는 것이다. 分子는 振動 回轉 移動이 가지는 各各의 自由度 數만큼 各各의 固有한 基準振動의 振動數가 있지만 赤外線의 吸收는 分子의 雙極子 moment가 變化할때 일어나는 것으로 分子構造의 決定, 純度의 檢定, 定量分析, 反應速度論의 研究, 分子의 基礎的 研究, 生産管理分析 等に 많이 應用되고 있다.

試料를 測定하는 條件에 따라 吸收帶의 位置와 強度가 變化하는데 固體相으로 測定하거나 濃度, 濕度 및 溶媒 等を 變化시켜 測定하면 會合, 回轉異性, 互變異性, 溶媒和 等に 따라 差異가 생긴다. 有機 고무藥品은 固相(Phase法, 固體沈着法, Halogen化 alkali 錠劑法)과 液相(純液體, 溶液)狀態로 測定되고 있다.

J. Mann<sup>35)</sup>은 加黃 고무中의 加黃促進劑 및 老化防止劑를 activated alumina를 充填劑로 使用한 Column chromatography method로 分離한 後 Nujol法 및 chloroform 溶液相으로 赤外線吸收 spectrum을 찍어 定性分析을 行하였는데 加黃促進劑의 特殊吸收帶는 表9와 같다.

E. Suito<sup>37)</sup>는 SBR 및 NR의 配合 고무中에서 SBR, NR 및 filler 등을 Infrared spectrum으로 定性하였다.

田中<sup>38)</sup>은 加黃 고무의 定量分析에 있어서 赤外全反射吸收 spectrum(Attenuated total reflection of the infrared spectrum=ATR法)에 依하여 NR, SBR, NBR,

및 IIR 等の 單一 또는 blend 加黃 고무에서 各各을 定量하여 約 2%의 測定誤差가 있다는것을 알았다. 또 고무의 特性吸收(Key band)의 強度와 고무의 blend 重量과의 關係를 求하였다.

### 3. 電氣分析法

電氣分析法은 다음의 두가지로 大別할 수 있다.

첫째 電氣의 energy를 利用하되 電氣의 量을 測定하지 않는 方法.

둘째 電氣의 energy를 利用하여 求할려는 物質의 濃度 또는 全量에 比例하는 電氣的 量을 測定하는 方法.

위의 둘째 方法에 屬하는 電位差滴定法, polarography法, 電流滴定法, 電導度滴定法 等이 主로 加黃促進劑 및 老化防止劑의 分析에 應用되는데 電氣分析法은 分離分析의 前處理가 不要하고, 加黃 고무의 有機溶媒抽出物中의 有機 고무藥品을 直接 分析하는 利點이 있고 分析結果의 精度가 좋은 故로 有機 고무藥品의 微量分析에 아주 좋은 것이다. 電位差滴定法, polarography法, 電流滴定法사이의 相互關係는 Fig 5와 같다.

#### 3. 1. 電位差滴定法

電位差滴定法은 電極의 電位가 溶液의 組成에 따라 變化함을 應用하여 電位의 急變化로 當量點을 求하는 方法이다. 電位差滴定法에는 電流가 全혀 흐르지 않는 狀態下에서 平衡電位를 測定하는 零電流電位差滴定法과 몇 microampere 程度의 一定電流下에서 滴定하는 定電流電位差滴定法이 있는데 從來부터 現今까지 많이 이용되고 있는 것은 零電流電位差滴定法으로 試料溶液中에 指示電極(水素電極, quinhydrone 電極, antimony

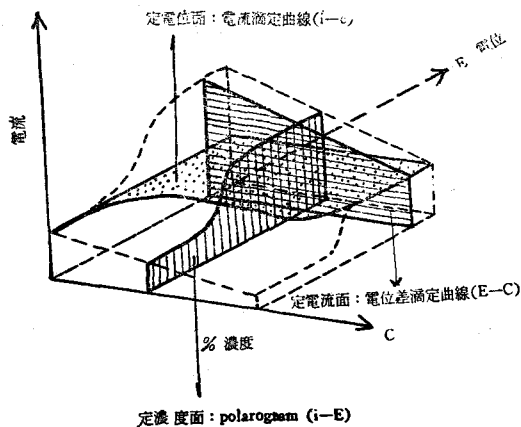


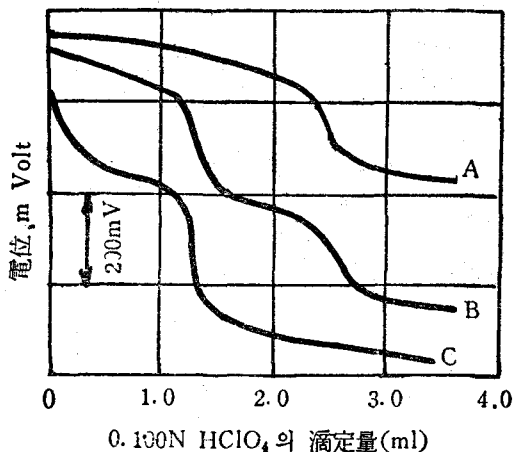
Fig. 5. 電氣分析法的 三次元模型

電極, glass 電極等)을 담그고 이것과 参照電極(飽和 Calomel 電極)과를 結合하여 兩極間에 생기는 電位差를 測定한다.

電位差滴定法은 指示藥을 不要하며 着色 또는 混濁된 試料溶液에도 적용 될 뿐 아니라 精度와 感度가 良好하며 滴定反應의 全過程을 追跡할 수 있어 滴定曲線의 理論的解析으로 反應關與物質의 解離定數, 溶解度積, 錯生成定數等을 求할 수 있을 뿐만 아니라 ~種以上の 物質이 共存할때 1회의 滴定으로 各各의 當量點을 求할 수 있고 非水溶媒滴定에도 應用이 된다는 것은 그의 特有的 長點이다. 短點을 들어보면 滴定에 要하는 時間이 길고 電位가 滴定에 關與하는 物質의 濃度에 對해 直接的으로 增加치 않으며 當量點 附近에서 急激한 增加로 滴定終點을 求하는것이 多少 不便하며 얻어진 終點이 當量點과 一致하지 않을 경우가 가끔 있다는것 등이 電流滴定法, 電導度滴定法에 比하여 短點이라고 할수있다.

有機 고무藥品에 應用한 例를 몇가지 들어보면 O. Loreng<sup>40)</sup>는 p-phenylene diamine 系 老化防止劑를 acetic acid를 溶媒로하는 非水溶媒中和滴定에 依해 定量하고 있다. fig. 6에 O. Loreng의 滴定曲線의 한 例를 表示하였다. 여기서 보는 바와같이 溶媒가 相異하면 試料의 鹽基性的 強度가 變함으로 滴定曲線이 相異해진다. 卽, A 曲線에서는 2個의 amino 基가 同一한 強度를 갖는 故로 同時 滴定이 되고 B 曲線에서는 amino 基의 強度의 順位가 나타남으로 階段的으로 滴定이 可能하고 C 曲線에서는 어느 한쪽의 amino 基만이 鹽基로서의 強度를 나타내고 있는데 이 方法으로 各種 p-phenylenediamine 系 老化防止劑를  $\pm 1.5\%$ 의 誤差以內로 測定하고 있다.

위의 方法을 應用하여 加黃고무를 膨潤法(老化防止劑를 含有한 benzene-acetone(4:1 容量比)溶液中 72時



0.100N HClO<sub>4</sub>의 滴定量(ml)  
 溶媒 { A: HAc  
 B: Acetonitrile  
 C: Acetone

Fig. 6. 老化防止劑 DMHPD(41.65mg)의 電位差 滴定曲線

間(室溫) 고무試料를 膨潤시키므로 老化防止劑를 添加하고 酸素吸收(80~120°C에서 740 mmHg의 酸素)를 行하고 actone 抽出物(6日間, 室溫)을 滴定하여 未消費의 老化防止劑를 定量하였다.<sup>41)</sup>

또 ozone 劣化를 行한 加黃고무中의 未消費의 ozone 劣化防止劑를 定量하고 있다.<sup>32)</sup> G. N. Harlow<sup>43)</sup>는 弱鹽基性的 溶媒中에서 強鹽基에 依한 中和滴定을 利用하여 老化防止劑 DBMP를 pyridine에 溶解시켜 tetra-n-butyl ammonium hyzdroxide에 依據 滴定하고 있다.

### 3.2 Polarography 法

最近 有機化合物의 分析에 polarography 法이 應用되고 있으나 普遍的인 通則은 없고 各論的인 記載의 集積이 있을 뿐이다. polarography 法은 電氣分解方法의 하나로서 試料인 被電解物質(被還元性 또는 被酸化性 物質로서 一般的으로 復極劑라함)을 含有한 電解供試液(復極劑 以外에 支持電解質, 極大抑制劑等을 包含함)을 滴下水銀電極(滴下水銀電極을 使用하는 것이 polarography 法의 큰 特徵이지만 그外에 回轉白金電極, 젯트電極등 많은 電極이 使用됨)과 非分極性對極(飽和 calomel 電極, 또는 電解液에 直接接觸하는 넓은 水銀面)을 兩極으로하여 兩極間의 加電壓을 어느程度 適當한 電壓區間에 自動的으로 變化시켰을때의 電流의 變化를 記錄하여 얻은 電流 卽 電壓曲線을 解析하는 分析法이다. Fig. 5에  $i-E$  面의 S 字曲線이 polarography 라 稱한다. fig. 7에 典型的인 例로서 Cadmium chloride의

polarography 를 나타내었는데 原理的으로 불배 定性 및 定量이 可能하다.

polarography 法은 電解酸化還元이 行해지는 化合物은 모두 分析이 可能하지만 加黃促進劑는 還元波를 나타냄으로 分析의 實例가 많으나 老化防止劑는 酸化波를 나타내기 때문에 分析例는 極히 적다. 이것은 水銀電極에서는 水銀自體의 溶出反應이 +0.4 volt 前後에

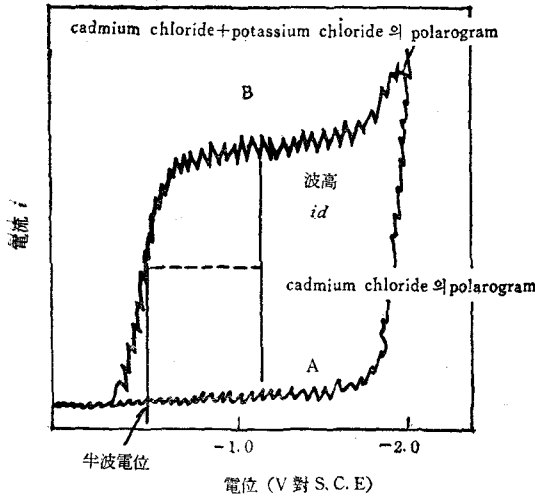


Fig. 7. Cadmium chloride의 Polarogram

서 생기기 때문에 利用할수 있는 電位範圍는 좁으며 따라서 滴下水銀電極을 使用하는 polarography 法에서는 電解酸化를 받는 有機化合物은 比較的 적다. 그래서 酸化波를 나타내는 物質에 對해서는 陽電位까지 使用할수있는 白金微小電極이나 graphite 等の 固狀電極을 使用한다. 이처럼 滴下水銀電極을 使用하는 polarography 法에서는 陰極還元反應을 取扱하는 경우가 大部分이지만 polarography 波를 나타내지않는 化合物에 대하여는 化學的인 前處理로 polarography 的 活性인 化合物로 變化시키거나 活性基를 反應시켜 活性化시켜야 한다.

有機고무藥品에 polarography 法을 應用한 例를 나타내면 表 10 과 같다.

V. F. Gaylor<sup>4)</sup>는 各種 gasoline 中の 老化防止劑 N, N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamine 이나 N, N-butyl-p-aminophenol 을 wax impregnated graphite-Ag-AgCl 電極을 使用하여 定量한 例도 있다.

### 3.3 電流滴定法

電流滴定法이란 fig 5 과 같이 正統的으로는 擴散電流가 생기는 電位에 作用電極의 電位를 固定하여놓고 復極劑의 濃度 C 쪽을 여러가지 滴定反應(沈澱生成, 錯生成, 酸化還元 等の 諸反應)에 依據 變化시켜 그것

表 10. polarography 法에 依한 定量分析의 例

試料	電極	半波電位 (volt)	pH* <sup>1</sup>	電解液		測定溫度 (°C)	文獻					
				試料의 溶媒	試料의 濃度範圍							
加黃促進劑 MBT	滴下水銀 -水銀	-0.167 (對 0.1N Calomel 電極)	7.8	Methanol	0.834~1,874 mg/l	20	45					
		-0.150 (對 SCE* <sup>2</sup> )						5.4	"	0.0935~0.2762 "	20	46
		-0.30 (對 SCE)										
TETD	滴下水銀 -SCE	-0.475 (對 SEC)	7.0	60% Ethanol	0.05~1.0m mole	25	44					
		SDEDC* <sup>3</sup>						"	-0.42 (對 SCE)	10.4	"	0.1~1.9 "
老化防止劑 MBI	滴下水銀 -水銀	-0.118 (對 0.1N Calomel 電極)	7.8	Methanol	1.031~2,222 mg/l	20	45					
		DPPD						回轉白金 電極(650 rpm)	+0.33 (對 SCE)	7.0* <sup>3</sup>	Carbon tetrachloride	1.25×10 <sup>-6</sup> mole/l

註 \*<sup>1</sup>; pH=7.8 (2N NaOH 100ml, 4N NH<sub>4</sub>Cl 500ml, 0.63% gelatin soln, 320ml, methanol 880ml)  
pH=5.4 (2N KCl 100ml, 4N NH<sub>4</sub>Cl 500ml, 0.63% gelatin soln. 320ml, methanol 880ml.)  
pH=7.0 (0.1 mole LiCl<sub>2</sub>+gelatin (0.01% v/v))  
pH=10.4 (1 mole NH<sub>4</sub>OH+0.1 mole NH<sub>4</sub>Cl+gelatin (0.01% v/v))

\*<sup>2</sup>; SCE; Saturated calomel electrode,

\*<sup>3</sup>; SEDC; Sodium diethyldithio carbamate

\*<sup>4</sup>; pH7.0; (dioxane 8ml, methanol/ml 0.4N LiCl<sub>2</sub> 2ml (0.0727 mol/l))

에 對應하는 電流  $i$ 를 觀測하여 終點을 檢知하는 方法이다.

電流滴定 裝置로서는 polarography 를 그대로 使用할 수 있으나 電位가 一定한 것이 좋으므로 手動式 polarography 가 簡單하고 實用的이다. 電流의 絕對値는 不要하고 正確한 終點만을 目的으로 하기 때문에 滴下水銀電極 以外 高感度의 電極(回轉白金電極)도 利用된다.

이 方法은 廣範圍한 應用領域을 가지고 있는 것으로 滴定反應이라는 別個의 化學反應을 應用하기 때문에 試料가 polarography 的으로 不活性일지라도 滴定劑를 活性的으로 選擇하면 된다. 中和滴定에 있어서는 電流指示藥을 應用하면 利用範圍가 아주 廣範하다.

電流滴定法에는 定電位電流滴定法과 死止終點法이 있다.

有機고무藥品에 應用한 例로서는 P. K. Chatterjee<sup>49)</sup>가 指示電極으로 回轉白金電極을 參照電極으로, 飽和 Calomel 電極을 使用하여 定電流滴定法으로 Thiazol 系 加黃促進劑를 定量하였다. 滴定試藥으로 Silver nitrate 를 使用하여 MBT, ZMBT, MBTS 等を 各各의 單獨 定量 및 이들 相互混合物에 있어서의 各各의 成分을  $\pm 2.0\%$  以內의 測定誤差로 定量하였는데 本分析法의 長點은 迅速한 結果를 얻는다는 것(滴定所要時間이 2分) 希薄溶液( $10^{-5}$  mole)도 滴定 可能하다는 것, 裝置가 簡單하고 低廉하다는 點이다.

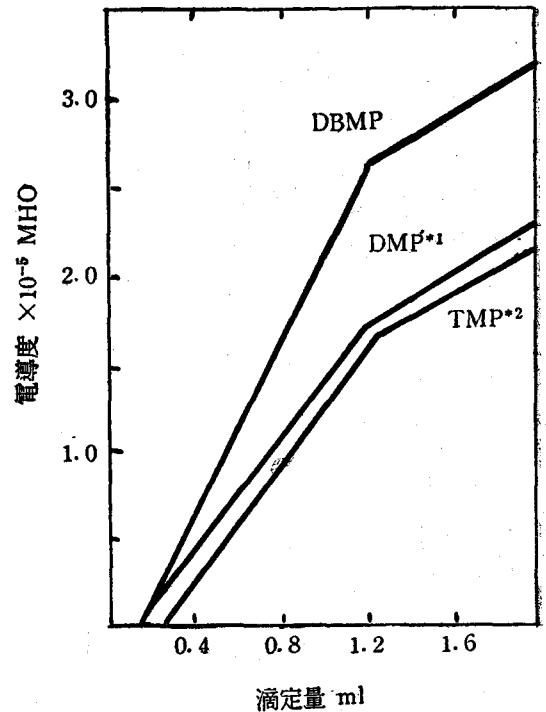
### 3.4 電導度滴定法

電導度滴定法은 溶液中에 있는 두 電極間에 抵抗의 變化를 應用하여 終點을 求하는 方法이지만 抵抗의 逆數인 電導度의 變化를 測定하는 것이 普通이다. 溶液의 電導度는 存在하는 電導性 이온의 總和로서 白金板電極으로 測定하며 電極의 分極作用의 除去와 電解로 인한 試料의 濃度變化를 防止코져 交流電流을 使用하는 Kohlrausch 橋가 아직까지 많이 使用되고 있는데 電源은 1000 cycle 程度의 可聽周域의 發振器를, 零點指示에는 受話器, 交流 Galva 를, 眞空管增幅에 依한 magic eye 의 指示等을 使用하고 있다.

電導度滴定法은 電位差滴定法과 달라 當量點 附近의 測定은 加水分解, 溶解度의 變化, 反應生成物의 解離等에 대하여 何等의 意味가 없는故로 當量點으로부터 相當히 떨어진 곳에서 영향이 없는 數點을 測定하여 終點 前後의 二線의 交叉點에서 當量點을 求해야 한다. 電導度滴定法은 中和滴定, 沈澱滴定等에도 應用되며 弱酸 및 弱鹽基의 滴定에도 應用되고 있다.

有機고무藥品의 定量分析에 應用한 例로서는 dithio 醜鹽系 加黃促進劑에 대하여 hydrochloric acid, silver

nitrate 및 Iodide 等に 依한 滴定法, thiuram 系 加黃促進劑에 대하여 cupric sulfate 및 potassium cyanide 에 依한 滴定法, MBT 에 대하여 sodium hydroxide Iodide 및 cupric sulfate 에 依한 滴定法 DPG 에 대하여 hydrochloric acid 에 依한 滴定法 및 이들 促進劑의 混合物에 대한 滴定法을 Scheele 가 記述하였다<sup>50)</sup> D. B. Bruss<sup>51)</sup>는 sodium alcohoxide 에 依한 phenol 系 老化防止劑 DBMP 의 滴定을 行하였는데 그의 電導度 滴定曲線은 fig. 8 와 같다.



※ 1:2,6-Dimethyl phenol

※ 2:2,4,6-Trimethyl phenol

Fig. 8. 老化防止劑의 電導度 滴定曲線

## 4. 電磁氣分析法

電磁氣分析法에는 X線分析法, 電子分析法, 磁氣分析法 質量分析法 등이 있다. 磁氣分析法은 有機化合物의 構造決定과 radical 發生 및 反應機構의 究明에 利用되고 X線回折分析法은 有機고무藥品에 利用되고 있다. 質量分析法은 아직 金屬과 gas 狀 物質에만 利用되나 漸次 有機物質에도 應用될 것이다.

### 4.1. X線回折分析法

이 分析法은 本質的으로는 狀態分析으로서 物質의

構造決定에 주로 應用되고 있는데 고무의 無機充填劑, polymer 等的 狀態分析에도 應用되고 있다. 最近에는 GM 管式回折計의 普給으로 有機化合物 例로서 加黃促進劑, 老化防止劑의 定性分析에 利用되나 試料製作(粉末로 만들기와 그로 인한 結晶配向性的 變化等)과 高價의 裝置 및 操作의 複雜性이 短點이고 短時間의 結果와 試料가 固體라는 點은 그의 長點이라 볼수있다.

有機고무藥品에 應用한 例로서는 原子網面間隔(d)에 대한 回折強度  $I/I_0$  值 또는  $I$  值라든가,  $\lambda$  射角( $\theta$ )를 2 倍로 한 值에 대한  $I$  值를 求한 例는 다음과 같은 것이 있다( $I_0$ 는  $\lambda$  射하는 X 線의 強度,  $I$ 는 回折하는 X 線의 強度) D. H. Lennox 는 <sup>52)</sup> 加黃促進劑 TMTM 및 TMTD 에 對한 報告가 있다. M. J. Brock <sup>53)</sup>는 加黃促進劑 DPG, TPG 및 DOTG 를 溶媒로 抽出分離後 定性하고 있다.

### 5. 分離分析法

지금까지 說明한 여러가지 分析法에서 實際 應用面으로 보면 前處理操作 卽 分離 및 精製를 해야한다. 일반적으로 前處理操作의 分離手段으로서 酸化 및 還元 등의 化學的 手段과 蒸溜 및 濾過 등의 物理的 手段이 있는데 繁雜하고 熟練을 要하지만 分離分析의 單獨은 勿論 共存分析法의 前處理手段으로 大端히 重要하다.

分離分析法에는 chromatography 法, 抽出分析法, 精密蒸溜分析法 등이지만 chromatography 法 만이 加黃促進劑, 老化防止劑의 分析에 利用되고있다. chromatography 法은 物質의 分配, 吸着現象을 應用한 것으로 多孔性인 固定相의 間隔을 通하여 다른 相(移動相)을 移動시키면 混合物中の 各 成分이 固定相과 移動相 사이에 分配되거나 固定相의 種類 및 分離하고자 하는 成分에 따라 固定相에 吸着되기 때문에 이들 各 成分의 移動速度의 差異로 分離되는 것이다. 卽 配合고무의 有機溶媒 抽出物中 無極性 物質(sulfur 等)은 거의 移動하지 않고 極性物質(脂肪酸等)이나 軟化劑等 溶解度가 큰 物質은 移動速度가 빠른故로 適當한 極성과 溶解도를 갖는 加黃促進劑, 老化防止劑가 分離되는 것이다.

chromatography 法을 分離機構上으로 分類하면

- ㉑ 分配 chromatography 法
- ㉒ 吸着 chromatography 法
- ㉓ Ion 交換 chromatography 法
- ㉔ 鹽析 chromatography 法
- ㉕ 電氣 chromatography 法 等이다

移動相 및 固體相에 依據 分類하면

- ㉖ 液體 chromatography 法 { 液體—固體 chromatography 法  
液體—液體 " "

- ㉗ Gas chromatography { 氣體—固體 chromatography  
氣體—液體 " "

等이며

裝置 및 操作에 依據 分類하면

- ㉘ Column chromatography 法
- ㉙ 薄層 " "
- ㉚ Paper " "
- ㉛ 焦點 " "
- ㉜ Gas " 等이다.

定性 定量을 行하는 chromatography 法의 一般的인 操作은 展開後 固定相上에 分離된 各 成分의 R(溶離定數: 展開液面이 움직인 距離 L, 와 成分 A의 位置)

$R_f$ (移動速度, 展開液의 先端이 固定相을 浸透한 거리  $L_c$ 와 成分 A의 位置가 움직인 거리  $L_A$ 와의 比  $L_A/L_c$ )를 測定하여 既知成分의 値와 比較分析하는 方法과 各成分으로 分離된 部分을 固定相과 함께 切取後 抽出하여 定性 定量하는法, 展開를 繼續하고 各成分을 固定相의 他端으로부터 溶離시켜  $T_R$ (保持時間: 試料을 注入해서 成分 A의 pick 가 그어질때 까지의 時間) 및  $V_R$ (比保持容量: 成分 A가 他端에서 溶離 될 때까지 流出한 展開劑 容量  $V_R$ 와 固定相 液體의 重量  $V_S$ 와의 比  $V_R/V_S$ )를 測定하여 既知 成分의 値와 比較分析하는 方法이 있다. 以外에 paper chromatography 法으로 分離된 固定相 上의 各 成分을 光吸收分析에 依據 그대로 定量하는 法도 使用하며 gas chromatography 法으로 pick의 面積을 測定함으로 定量分析을 行하는 것도 있다.

#### 5.1 Column Chromatography 法

液體 chromatography 法이라고 稱하는 column chromatography 法은 固狀物質을 充填한 column 을 使用하여 物質의 單離, 精製, 定量을 行하는 것으로 操作의 順序는 아래와 같다.

㉑ 分離에 適當한 固體物質을 選擇하여 column 을 만든다. 吸着法에 있어 吸着劑로서는 展開溶劑에 溶解되지않고 溶質에 대하여 適當한 吸着能을 가지며 試料와 反應한다든지, 接觸作用으로 試料를 變化시키는 것이면 안된다. 分配法에 있어서는 吸着성이 적은 silica gel, cellulos 粉末, 澱粉, 珪素土, 粉末고무를 使用한다.

㉒ 試料液을 注入한다. 分配 chromatography 法 일 경우는 固定相擔體에 保持되는 溶媒를 column 에 注入한다.

㉓ 展開한다. 展開法에는 flowing method 와 extrusive method 가 있다.

㉔ 分離한 成分을 定性, 定量分析한다. 이와같이 分離한 成分을 定性分析하는에는 呈色反應, 紫外線分光分析法, 赤外線分光分析法이 應用되고있다.

### 5.1.1 呈色反應을 定性分析에 利用한 Column Chromatography 法

L. J. Bellamy<sup>56)</sup>가 加黃促進劑 TMTD, MBT, MBTS, DPG, ZDEDC 를 定性 分析하였고 浜崎<sup>57)</sup>는 配合加黃고무의 acetone 抽出物을 activated alumina 로 充填한 column chromatography 法으로 展開 溶出하여 Cobalt oleate 로 呈色시켜 加黃促進劑 MBT, MBTS, DPG, TMTD, ZDMDC 와 老化防止劑 PANA, PBNA, AAN, DNPD 를 分析하였다. 이 方法은 먼저 有機고무藥品을 單一品을 benzene 으로 溶解한 溶液을 activated alumina column 을 通過시켜 呈色試藥(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 의 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3), cobalt oleate)으로 呈色한 것과 比較하여 定性한 것이다.

C. A. Parker<sup>58)</sup> 59)는 silica gel 을 充填한 column chromatography 法으로 加黃促進劑 및 老化防止劑의 純品에 對하여 分離確認하였고(表 1 및 fig. 9 를 참조) 加黃고무를 acetone 으로 抽出하여 分析하였다.

또한<sup>60)</sup> 위의 方法을 改良하여 dithiocarbamate-亞鉛鹽系 加黃促進劑를 黃酸銅으로 dithiocarbamate 銅鹽으로 變化시켜 silica gel 을 充填한 column chromatography 法으로 分離 確認하였고, ethyl ether+carbon tetrachloride 混合液을 展開溶媒로하여 配合加黃고무를 acetone 抽出하여 分析確認하였다.

表 11. 呈色反應을 定性分析에 利用한 column chromatography 法<sup>58) 59)</sup>

試料	呈色試藥	呈色	展開溶出溶媒
加黃促進劑			
DPG		暗赤褐	Ethanol 20%
DOTG		暗赤褐	Petroleum ether 80%
	30% (w/v) NaClO		
TPG		淡褐	
TC		淡橙	
MBT		明黃鉛	
MBTS		"	
CBS		"	Benzene
TMTM	5% (w/v) SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O in 2.5HCl → 5N NaOAc	淡黃	Ethyl acetate 1.5%
TMTD	→ 5% (w/v) Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> in 0.5N HNO <sub>3</sub>	淡 lemon 黃	Benzene 98.5%

TETD                      淡lemon黃      Carbon tetrachloride 98%  
Ethyl acetate 2%

老化防止劑

PANA

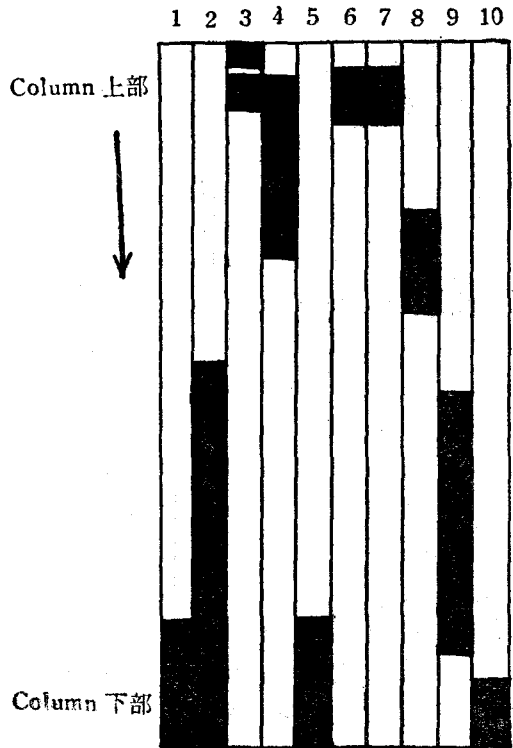
PBNA      1% (w/v) (NH<sub>4</sub>)VO<sub>3</sub> in 60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Ethyl ether 1%

Petroleum ether 99%

DNPD

DPPD



充填劑 : Silicagel

展開溶媒 : ethyl acetate 2% + CCl<sub>4</sub> 98%

Fig. 9. 加黃促進劑, 老化防止劑의 Column Chromatogram

- \*1; DPPD
- \*2; DNPD
- \*3; PMH
- \*4; TMTD
- \*5; CBS
- \*6; TC
- \*7; TMTM
- \*8; MBT
- \*9; TETD
- \*10; MBTS

1~3은 老化防止劑, 4~10은 加黃促進劑, 其他 column 上部에 吸着되는 것, 加黃促進劑 DPG, DOTG, TPG,

溶出되는것, 老化防止劑 ANA, PBNA,

### 5.1.2 紫外線分光分析法을 定性分析하기 爲하여 使用한 Column Chromatography 法



表 12 紫外線分光分析法를 定性分析하기 爲하여 使用한 column chromatography 法の 應用例

試料	充填劑	展開溶出溶媒	紫 外 吸 收		文 獻
			吸收極大波長 (m $\mu$ ) 溶媒		
加黃促進劑					
ZDMDC *1	CCl <sub>4</sub>	Ethyl ether 0.5	268, 290		
ZDEDC	미리적신	CCl <sub>4</sub> 99.5	270, 290	CHCl <sub>3</sub>	
ZDBDC	Silica gel		272, 290		
ZEPDC			276, 300		
MBT	Silica gel	Benzene→(Benzene 95 + Alcohol 5)→Alcohol	325	Alcohol	⑦
DPG	CCl <sub>4</sub> 로 적신	CCl <sub>4</sub> →Benzene	255		
DOTG	Silica gel	→Alcohol	吸收極大는 없음	Alcohol	⑧
OTBG		→2N-HCl	236		
老化防止劑					
PANA			255, 340		
PBNA	CCl <sub>4</sub> 에	CCl <sub>4</sub>	274, 310		
DPPD	적신	(CCl <sub>4</sub> 95+	305	Alcohol	⑨
DNPD	Silica gel	Ethyl ether 5)	分離中 變化함		
AAN		(Benzene 99+Alcohol)	"		

註 1: dithiocarbamate의 zinc 藍을 銅鹽으로 變化시켜 分離한 것으로 紫外吸收는 dithiocarbamate의 銅鹽에 대한 값이다.

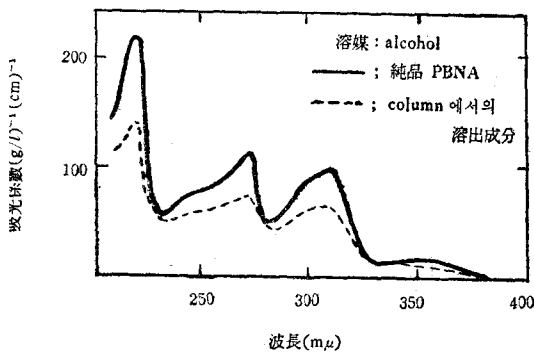


Fig. 10. Column Chromatography 法으로 分離한 加黃고무抽出物의 紫外線 吸收 Spectrum

Column chromatography 法으로 分離한 有機고무藥品의 成分을 溶出하여 이것을 紫外線分光分析法에 依하여 定性分析한 例를 一括하여 表 12 에 나타내었다.

川口<sup>61) 62)</sup>는 表 12의 結果를 應用하여 配合加黃고무의 冷 chloroform 抽出物로 thiuram 系 加黃促進劑를 分析하였고 이들 促進劑는 亞鉛華의 存在下에서 Zinc-dithiocarbamate 로 變하는것과 加黃時間에 따른 dithiocarbamate의 生成量과의 關係를 알았다.

또한 配合加黃고무의 acetone 抽出物로 老化防止劑

PBNA, PANA, DPPD, DNPD, AAN를 確認했다.

植田<sup>60) 63)</sup>은 表 12의 結果를 應用하여 配合加黃고무의 acetone 또는 sodium sulfide 抽出物로 thiazol 系 促進劑를 分析하였고 또한 acetone 및 hydrochloric acid 抽出物로 guanidine 系 促進劑 DPG, DOTG, OTBG를 確認하였다. Hively<sup>65)</sup>는 activated alumina를 充填한 column chromatography 法으로 加黃고무의 acetone 抽出物를 分離하여 老化防止劑 DPPD, RDA 및 PBNA를 確認하고 column 에서 溶出物을 再結晶하여 融點을 測定 하였다. 紫外線 吸收 spectrum의 한 例로서 fig 10와 같다.

C. A. Parker<sup>66)</sup> silica gel을 充填한 column chromatography 法으로 混合展開溶媒를 사용하여 여러가지 加黃促進劑 및 老化防止劑를 定性하였으며 이 方法으로 定量分析이 可能하다고 論하고 있다.

### 1. 1. 3 赤外線分光分析法를 定性分析하기 爲하여 使用한 Column Chromatography 法

J. Mann<sup>67)</sup>은 加黃고무의 acetone 抽出物을 benzene 溶液으로하여 activated alumina 를 充填한 column chromatography 法으로 分離하고 各 成分을 benzene, alcohol 0.25%+benzene 99.75, alcohol 1+benzene 99, alcohol 5+benzene 95, alcohol의 順으로 展開溶出

한 成分을 赤外線吸收 spectrum 로 測定 確認하였다. 또한 MBT, MBTS, CBS, ZDEDC, TETD, TMTD, DPG 및 DOTG 등은 모두가 加黃反應에 依하여 變化하고 alumina column 通過時에 分解함을 指摘하였다. PBNA, DNPD, MBI 및 p-phenyl phenol 등도 分離 確認했다. 위의 方法으로 加黃고무중의 未知의 加黃促進劑 및 老化防止劑를 決定할 수 있다고 한다.

## 5.2. Paper chromatography 法

paper chromatography 法은 濾紙를 固定相의 擔體로 하여 展開했을 때 各 成分의 分配比率의 差異를 利用한 分離分析法으로 1944 年 以來 많이 利用되고 있다.

有機고무藥品은 大部分이 疎水性으로 一般 paper chromatography 法으로는 分離가 困難한데 다음의 몇 가지 方法을 들겠다.

i) 比較的 水溶性인것은 一般 paper-chromatography 法을 應用한다. 分離는 좋지않으나 번잡한 前處理가

不必要하여 간단하다.

ii) 可水溶性物質로 變化시켜 一般 paper chromatography 法을 應用한다.

iii) 特殊 濾紙를 使用하는法

### 5.2.1 一般 Paper chromatography 法

本法에 依한 老化防止劑의 分析例를 一括하여 表 13 에 나타내었다.

川口는<sup>68)</sup> 表 13의 結果를 利用하여 加黃고무의 acetone 抽出物을 分離 展開하여 amine 系 老化防止劑 PANA, PBNA, AAN, DPPD 를 確認하였다. 久保田은<sup>69)70)</sup> amine 系와 phenol 系 老化防止劑의 各各 또는 混合에 對하여 純品 또는 加黃고무中에서 定性 確認하였다. 이 方法은  $R_f$  值에서 알수있지만 分離能이 나쁘기 때문에 現在는 널리 利用되지 않고 있다.

表 13 一般 Paper-Chromatography 法에 依한 老化防止劑의 分析例

老化防止劑	$R_f$ 值	呈色	展開溶媒	發色試藥	文獻
PANA	0.80	赤橙			
PBNA	0.81	橙	Water 30	o-toluidine의 diazonium 鹽	
AAN	0.0	紫桃	Ethanol 70	+sodium nitrite의 水溶液	⑬
DPPD	0.77	綠青	Toluene 30의 混液		
PANA	0.61	靑紫			
PBNA	0.48	橙	Acetone 61	Aniline의 diazonium 鹽(水溶液)을 吹付하고 다시 HCl	⑭
AAN	0.90, 0.78	赤紫	Benzene 4	를 吹付함	
DPPD	0.98~1.00	褐桃	Water 35의 混液		
DNPD	0.98~1.00	桃			
PMH	0.81T*	淡紅			
SP	0.93, 0.64	橙			
MBMBP	0.37	淡黃橙	Metanol 1		
MBEBP	0.25	橙	Acetone 2	Sulfanilic acid의 diazonium	
DHPH	0.93	淡橙	Water 3의 混液	鹽(水溶液)을 吹付한後	
DBH	發色치 않음	—		2N-NaOH 水溶液을 吹付하여 alkali 性으로 함	
HMB	0.93	赤			
MCMP	0.71	黃橙			

\*1: T:Tailing의 略字. 위의 것은 어느 것이나 一次元上昇法이고 文獻 ⑬은 日產東洋濾紙 No. 131, 文獻 ⑭⑮는 No. 50의 것임.

### 5.2.2 可水溶性으로 變化시켰을때의 Paper-chromatography 法

疎水性을 親水性으로 變化시키면 分離能이 좋으므로 많이 利用되고 있는데 親水性으로 變化시키는데는 많은 方法이 있지만 其中 thiuram 系를 amine 으로 分解

하는 方法과 老化防止劑의 coupling 反應이 가장 많다.

R. Miksch 는 加黃고무中에서 加黃促進劑<sup>71)</sup> 및 老化防止劑<sup>72)</sup>를 各各 分離 確認하였고 試料를 處理하고 paperchromatography 法을 利用하여 結果를 알때까지의 時間을 기록하였는데

酸性 加黃促進劑는 約 60分

鹽基性 " 120分 으로 되어 있다.  
 酸性 老化防止劑는 75分 表 14 에 有機고무藥品の 可水溶性 變化로 分析한 例  
 鹽基性 " 125分 를 나타내었다.

表 14. 水溶性으로 한 加黃泥進劑 및 老化防止劑의 paper chromatography 法에 依한 分析例

試料	試料의 처리方法	R <sub>f</sub> 值	呈色	展開溶媒	發色試藥	文獻
DPG	30% HBr와 反應시킨것	0.58, 0.76	靑	(30% HBr 1, Water 12) Butanol 87)	0.1% Bromophenol blue (水平法, 圓形濾紙 Schleicher-Schüll 2043을 사용)	⑬
DOTG		0.38, 0.71	"			
HMT		0.20, 0.37	"			
Dimethylamine	thiuram 및	0.19	靑	"	"	⑭
Diethylamine	$\left[ \begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \end{array} \right] N - C(=S) - S - \right]_2 - Me$	0.23	"			
Piperidine	系를 dil. H. Cl로서 amine	0.25	"			
Cyclohexylamine	으로 分解	0.44	"			
DPPD		(0.92 0.19 0.0)	淡綠 靑 灰綠			
DOPD		(0.92 0.30 0.0)	淡桃 極淡桃 桃			
PBNA	3-methyl-2-benzothiazol-one hydrazone 鹽酸鹽과 反應시	(0.70 0.01)	靑 黃	(Acetone 1 Acetic acid 3) Water 6)	이미 呈色되어 있 나 hydrochloric acid 를 다시 吹付한다 (20°C)	⑮
IPDA	킨것	0.65	空			
RDA		(0.61 0.04)	空 綠靑			
AAN		0~0.54	靑			
EMH		0.79	靑綠		(一次元上昇法, 東 洋濾紙 No. 50을 사 용)	
PCPD		0	灰綠			
MBMBP		(0.82 0.91)	橙 黃			
MBECP	NaOH alkali 中에서 dia- zotized benzenesulfonic acid와 反應시킨것.	(0.41 0.56 0.78 0.89)	橙 " " 黃	(25% Ammonia 5 Water 10 Chlorobenzene33 Isopropanol 52)	없음(이미 呈色되어 있음)	⑯
MCMP		(0.61 0.87)	淡黃 橙			
HMB		(0.36 0.46 0.78)	灰靑 淡紅 橙		(水平法, 圓形濾紙 Schleicher-Schüll 2043을 사용)	

### 5.2.3 特殊 濾紙를 使用한 Paper-chromatography 法

먼저 特殊 濾紙의 種類를 들어보면 大略 다음과 같다.

表 15. 特殊 濾紙의 種類와 調製法<sup>74)</sup>

特殊 濾紙의 種類	調 製 法	應 用
緩衝液處理濾紙	적당한 緩衝液에 浸漬乾燥	分配 及 鹽析
Acetyl化 濾紙	無水酢酸의 benzene 용액(25%)에 濾紙를 含浸시켜 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 數滴을 加하고, 70°C, 6시간 가열후 冷水洗滌, 110°C에서 건조.	逆相
Formamide 處理濾紙	濾紙를 alcohol로 洗滌하고 formamide 50% 용액에 浸漬하고 靑의 液을 除去.	"
珪酸付 濾紙	solution을 5倍로 稀釋하여 濾紙를 浸漬後 2% HCl에 5分間 浸漬, 冷水로 洗滌, 110°C에서 건조.	吸着
Ion exchanger film		ion 交換

加黃促進劑 및 老化防止劑의 分析에 主로 利用되고 있는 것은 緩衝液 處理濾紙와 纖維 自體의 OH 基를 acetyl 化하는 것으로 J. W. H. Zipp<sup>75)</sup>는 前者의 方法을 利用하여 加黃促進劑를 分離하였고(表 16 參照) 加黃고무中의 有機고무藥品을 分離 確認했다.

材上은 acetyl 化하는 方法을 利用하여 加黃促進劑<sup>76)</sup> 및 老化防止劑<sup>77)</sup>를 分離하고 混合 加黃促進劑<sup>78)</sup>, 加黃고무中의 加黃促進劑<sup>79)</sup>, 混合 老化防止劑<sup>80)</sup>, 加黃고무中의 老化防止劑<sup>81)</sup> 및 老化시킨 加黃고무中의 老化防止劑<sup>81)</sup>를 分離 確認하였다.

表 16. 緩衝液 處理濾紙를 使用한 Paper-chromatography 法으로 加黃促進劑를 分析한 例<sup>75)</sup>

試料	緩衝液의 pH	R <sub>f</sub> 值	呈色	展開溶媒	發色試藥
DPG		0.64	黃		
TBG		0.85	黃褐	水飽和	4% NaClO
DOTG	4	0.73	赤褐	Butanol	(一次元上昇法 Whatman No. 1 濾紙)
OTBG		0.35	"		
MT*1		0.78	—*2		5% Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
MI	10	0.54	—	水飽和	(一次元下降法 Whatman No. 1 濾紙)
MBT		0.54	—	Butanol	
MBI		0.86	—		

\*1. MT: 2-Mercaptothiazoline

\*2. 紫外線을 照射하여 發生하는 螢光에 依據spot를 確認.

表 17. Acetyl 化 濾紙를 使用한 Paper chromatography 法

試料	Acetyl 化度	R <sub>f</sub> 值	呈色	展開溶液	發色試藥	文獻
PANA		0.64	淡黃			
PBNA	完全	0.94	青灰			
DPPD	Acetyl 化	0.56	黃橙	(Benzene 1) 99%	4% Benzoyl peroxide	75
PCPD		0.73	黃	Ethanol 1		
DNPD		0.55T	桃			
IPDA		0.73	黃褐			
DBMP		0.60	黑			
MBMBP		0.66	"			
DAH		0.69	"	(Acetic acid 1) Methanol 1	Tollens 試藥	
DBH		0.71	"	Water 3 Pyridine 5)		
HMB		0.66	"			
TBBMP		0.71	"			
HMT	2.4%	0.49	青			
DPG	8.1%	0.78	"	(Benzene 1)	Bromo-phenol blue	
DOTG	"	0.85	"	(Methanol 2)		
ZDMDC	17%0	0.47	黃褐	"		
ZDEDC	"	0.63	黃	"		

TMTM	17%0	0.59	茶褐	(Benzene 1) Methanol 4)	Cupric sulfate + Platinum reagent	76
TMTD	"	0.53	黑			
TETD	"	0.68	黑褐			
MBT	20.8%	0.57	茶褐			
MBTS	"	0.51	"			
CBS	"	0.62	"	(Benzene 2) Methanol 3)		
DBS	"	0.66	"			
ZMBT	"	0.56	"			
TC	2.5%	0.87	黃	(Methanol 2) Benzene 3)	Platinum reagent	
MI	26.0%	0.64	赤紫	(Benzene 1) Methanol 2)		
MBI	14.4%	0.68	黃			
DBMP	"	0.40	黑	(Water 1) Methanol 4)	Tollens reagent	
NDBDC	"	0.66	黃褐	(Benzene 1) Methanol 1)	Cupric sulfate	
AAN	"	0.62	淡赤褐			
PMH	"	0.70	淡黃褐			
PANA	"	0.64	橙	(Benzene 1) Methanol 2)	ninhydrine	80
PBNA	"	0.63	黃			
DPPD	"	0.55	綠			
DNPD	"	0.46	紫灰			
PCPD	"	0.69	淡赤紫			

條件; 全部一次元 上昇法이고 文獻 75은 Whatman No. 1 文獻 76, 80은 東洋濾紙 No. 51을 使用함.

#### 5.2.4. Paper-chromatography 法을 利用한 定量 分析<sup>82)\*83)\*84)</sup>

Ziap 는 完全히 acetyl 化한 濾紙를 使用한 paper-chromatography 法으로 老化防止劑를 分離하고 老化防止劑의 spot 部分을 benzene 이나 ethanol 로 抽出한 液을 呈色試藥으로 呈色시켜 光電比色分析法으로 老化防止劑를 定量하고 加黃고무中의 老化防止劑를 定量하였는데 表 18 에 그 結果를 나타내었다. 또 加黃促進劑의 定量도 行하였다<sup>75)</sup>. Khodzha<sup>85)</sup>는 加黃促進劑 TMTD 와 數種의 dithiocarbamate 金屬鹽(Me-DEDC)의 促進能力과 이들 促進劑 分子中의 sulfur 原子의 移動性과 의 關係를 調査하고자 TMTD-S 및 Me-DEDC-S 의 交換反應을 行하고 反應後의 混合物를 一般 paper-chromatography 法으로 分離한다음 放射能을 測定하여 分離 成分의 確認 및 交換比率를 定量하였다.

未知 試料의 分析時는 標準이 되는 純品 試料의 R<sub>f</sub> 值를 基準하여 確認하지만 一般의으로 疎水性인 有機化合物의 R<sub>f</sub> 值는 再現性이 不足함으로(특히 逆相 chromatography 法) 加黃고무의 有機溶媒 抽出物을 paper chromatography 法으로 分離 確認할 경우는 同一 表紙上에 標準試料를 同時에 展開 發色시켜 얻은 R<sub>f</sub> 值와 spot 의 色相 및 型態 등을 比較確認해야함이 중다.

表 18 加黃고무中の 老化防止劑의 定量分析例 (Paper-chromatography 法→光電比色法)

試料	抽出溶媒	呈 色 試 藥	光電比色 測定波長 (m $\mu$ )	配合老化防止劑의 量 (%)		文獻
				計算值	分析值	
PANA	Ethanol	Diazotized sulfanilic acid	570	0.68	0.71	82)
PBNA			500	0.91	0.92	
DPPD	Benzene	Benzoyl peroxide	450	0.84	0.84	83)
DNPD			500	0.65	0.61	
PCPD			430	0.69	0.64	
TSAPT	Ethanol	Bis-(2,4-dichlorobenzoyl peroxide)	500	0.75	0.75	84)
DTED		Diazotized sulfanilic acid	530	0.72	0.70	
HMB			530	0.65	0.63	

※ 1; 完全 Acetyl 化 paper-chromatography 法으로 一次元上昇法에 依據 展開한 後 老化防止劑의 位置(紫外線을 濾紙에 照射하여 螢光을 發生하는 部分)를 확인하고 若干 넓은 면적으로 잘라서 溶媒抽出하여 發色시키고 光電比色法을 使用함.

### 5.3 濾紙電氣泳動法

濾紙電氣泳動法은 濾紙에 適當한 電解質 溶液을 飽和시켜 그의 一個所(中央部, 原點)에 試料을 塗布하고 그의 兩端에 (+), (-)의 直流電壓을 通하면 電解質이 陽極 또는 陰極側으로 移動하는 것을 利用하여 物質을 相互分離하는 方法이다.

水溶液中의 ion 은 電場의 強度와 荷電量에 比例하고 ion 半徑에 逆比例한다. 그러나 濾紙上의 ion의 移動速度는 濾紙가 갖는 吸着性이 ion의 移動에 抵抗하기 때문에 水溶液中의 速度보다 적게 된다. 濾紙電氣泳動法에 있어서 荷電量이 相異한 各 物質의 水溶液中에서는 ion 移動速度의 相違와 濾紙가 各 物質에 대하여 가지는 吸着力의 相違가 相互 合해져서 그 物質의 分離가 이루어진다고 본다. 濾紙電氣泳動法의 特徵은 이와 같은 두가지 作用을 同時에 利用하고 있다는 點, 濾紙의 兩端에 通하는 電壓을 變更하여 ion의 泳動速度를 빨리하여 分離時間을 短縮시킬수 있는點, ion의 移動距離가 大體의 時間에 比例한다는點, (+)·(-)兩 ion을 各各 反對方向으로 泳動시킬수 있다는點等이다.

이 分析法은 生物化學 分野에 發達하였고 有機고무 藥品에는 沃田이<sup>86), 87)</sup> 老化防止劑에 대하여 報告한바 있다. 老化防止劑는 水不溶性으로 ion化 되지 않기 때문에 帶電型 即 p-diazobenzenesulfonic acid (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOS<sub>3</sub>N)과 coupling 시킨 化合物을 濾紙電氣泳動法으로 試驗하였다<sup>87)</sup>. 表 19에 純品의 老化防止劑에 대한 濾紙電氣泳動值를 나타내고 fig. 11에 濾紙電氣泳動圖를 나타내었다. 또한 위의 電氣泳動值를 基準으로 加黃고무中の 老化防止劑를 分離 確認하였다<sup>87)</sup>. 먼저 加黃고무를 acetone으로 抽出하여 건조後 amine系 老化防止劑를 含有할때는 乾燥物을 acetic acid에 溶解시키고,

phenol系는 ethanol 또는 alcohol性 potassium hydroxide 溶液에 溶解한다. p-diazobenzenesulfonic acid와 coupling 시켜 azo 色素를 生成시킨다음 濾紙電氣泳動法으로 分析하였다. 老化防止劑가 2~3種 混合되어 있을때도 分析이 容易하였다고 한다. 또 老化防止劑가 含有되지 않은 加黃고무의 acetone 抽出物은 電氣泳動을 일으키지 않는다고 한다.

表 19. 老化防止劑의 濾紙電氣泳動值(cm)<sup>88)</sup>

試 料	電氣泳動值	呈色
Amine系 老化防止劑		
AAN	(0 ~ -4.5)* <sup>1</sup>	桃紫
PMH	(1.2 ~ -9.2)	桃赤
EMH	1, -13	紫褐
PANA	4.3	紫
PBNA	7.5	赤
DNPD	0	發色안됨
DPPD	-7.5	空
DCPD	-11	靑紫
Blend PBNA+DPPD	-7.5	赤, 空
Blend PANA+DPPD	-7.5	紫, 空
Phenol系 老化防止劑		
DBH	5	橙
SP	7.5, 9.5, 5.5	橙, 黃
DBMP	5.5	桃
MBEBP	6, 5.5	赤
DHPH	10~6.5, 5	黃橙
Alkyl phenol	7, 6	赤
Alkyl aryl phenol	-	赤

註 ※1. ( )는 明白한 spot를 얻을수 없고 廣範圍에 펼쳐있다는것, -記號는 陰極側으로의 移動을 表示한것,

實驗方法에 있어 鹽基性 老化防止劑는 濾紙를 電解液

[acetic acid-isopropyl alcohol-water(1:4:5)]에 浸漬하고 試料의 acetic acid 溶液을 濾紙에 spot 한다음 p-diazolbenzene sulfonic acid의 25% acetic acid solution을 滴下하여 700 volt, 0.1mA/cm의 電流로 6時間 泳動시킨後 5N-HCl를 吹付함.

酸性老化防止劑는 濾紙를 電解液 [1% boric acid solution-methanol(7:3)]에 浸漬하고 試料의 ethanol 溶液을 濾紙에 spot 한다음 p-diazolbenzenesulfonic acid의 sodium hydroxide 溶液을 滴下하여 500 volt, 0.6~1.1 mA/cm의 電流로 4時間 泳動시킨것임.

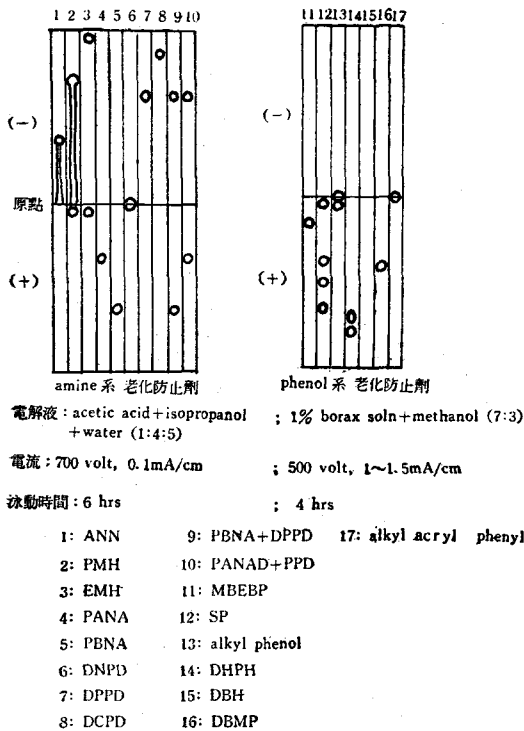


Fig. 11 老化防止劑의 濾紙電氣泳動圖

#### 5. 4. Gas Chromatography法

Gas chromatography는 吸着, 分配, ion 交換等을 利用하는 chromatography 法을 改良한 것으로 移動相이 液體가 아니고 氣體라는 것인데 그 長點을 보면

(a) 液體 chromatography는 column이 長(長)므로 流速이 遅고 操作이 困難하지만 氣體는 液體보다 粘性이 적어 column이 長어도 좋으며 따라서 分離能이 좋다.

(b) 移動相中の 試料 成分의 擴散速度가 빨라 分析 時間이 短縮된다.

(c) 移動相中の 成分濃度를 連續的으로 測定할수 있어 自記記錄이 容易하다.

(d) 分析法의 個人差가 比較的 적으며 微量試料의 分析이 可能하다.

(e) 分析能力이 廣範圍하여 經濟的인 分析手段이 될 수 있고 機器의 維持에 있어서도 勞苦와 經費가 적다는 點 등을 들수 있다.

gas chromatography 法은 原理上으로 다음과 같이 大別할수 있다.

(1) 吸着 chromatography 法에 屬하는 gas-solid chromatography

(2) 分配 chromatography 法에 屬하는 Gas-liquid chromatography

또 展開法으로 보면 溶出法(elution method), 置換法(displacement method), 前端分析法(frontal analysis)으로 나눌수도 있다. 그러나 有機고무藥品의 分析에 主로 利用되는 gas-liquid chromatography에 對해서 간단히 說明하고자 한다. gas-solid 法은 gas-liquid 法에 比하여 一般的으로 不利한 點이 많으며 特히 elution method를 採用할 경우는 더욱 不利하며 보통 低分子量의 無極性 gas의 分析에 主로 利用되고 있다. 有機고무藥品의 分析에는 gas-liquid gas chromatography 法에 依하여 많이 行하여지고 있는데 그 使用法은 省略하기로 하고 分析例를 表 10에 一括하여 나타내었다. R. W. Wise<sup>88)</sup>는 이 方法을 應用하여 未加黃 및 加黃고무의 acetone 抽出物을 分析하고 含有된 老化防止劑를 定量했다. 그는 加黃에 依하여 老化防止劑가 一部分 分解하지만 老化防止劑의 酸化生成物은 이 分析法을 妨害하지 않는다고 하였다. 또 測定時間은 30分으로 測定誤差는 3% 以內라고 하였다.

H. Hulot<sup>89)</sup>는 gas-chromatography 法을 利用하여 NR, SBR, cis-polybutadiene, butyl rubber, chloroprene, polyacrylonitril, nitril rubber, PVC 및 ethylene-propylene rubber의 單一品 및 混合物中에서의 各各을 定量하였다.

H. M. Cole<sup>90)</sup>는

NR/cis-4 blend의 加黃고무中에서	NR를
IIR/CR	Butyl 고무를
NBR/CR	CR를
Hypalon/CR	Hypalon고무를
NBR/SBR	NBR를

또 NBR 고무中에서 acrylonitril을 各各 pyrolysis하여 gas chromatography 法으로 定性 및 定量하였다.

表 20. 老化防止劑의 Gas-chromatography 法の 應用例

試料	內部標準物質	試料의 $T_R$ (min)	內部標準物質의 $T_R$ (min)	相對保持時間	相對重量感度	Column의 濕度 ( $^{\circ}C$ )	文獻
Amine系 老化防止劑							
ENH	diphenylamine	9.22	7.37	1.25	0.82	220	
PIPD	PBNA	4.33	7.27	0.60	1.04	290	
DMHPD	PIPD	6.20	4.33	1.43	0.86	290	88)
PBNA	PIPD	7.27	4.33	1.68	0.96	290	
POPD	DCPD	8.17	12.60	0.65	0.98	300	
PCPD	DOPD	12.60	8.17	1.54	1.02	300	
DPPD	DCPD	11.38	8.12	1.40	0.99	310	
Phenol系 老化防止劑							
TBBMP	—	3.5	—	—	—	251	
BBMBP	—	2.33	—	—	—	251	89)
BHBMB	—	6.0	1.2	—	—	300	90)
其他 老化防止劑							
DLTDP	—	11.0	—	—	—	300	89)

實驗條件

文獻	固定相液體와 그의 含有量	固定相擔體	Column의 길이	Carrier gas	流速	檢出器	檢出器 溫度( $^{\circ}C$ )	試料氣化室의 溫度( $^{\circ}C$ )	試料注入量
86	Apiezon L, 20%	30~60 mesh의 chromosorb W	2 m	He	150ml/min	熱傳導 cell,	310	340	5g/100ml benzene용액 20m $\mu$ l
87	"	10%酸處理된 celite 545	40 cm	"	100ml/min	"	270 (320)*	290 (340)	1~2%(w/v) acetone용액 10~20 $\mu$ l,
88	"	"	"	"	30ml/min	"	330	345	1~2%(w/v) methanol 용액 10~20 $\mu$ l

※ ( )內는 DLTDP에 대한것임.

6. 一般分析法

一般分析法으로서 呈色反應에 依한 定性分析法은 省略하고 定量分析으로서의 分析例를 간단히 소개하고자 한다.

6.1 容量分析法

河野<sup>93)</sup> 加黃促進劑 MBTS를 過剩의 alkali로서 MBT로 還元하는데 消費된 alkali를 hydrochloric acid로 逆滴定하여 定量하고 있으며 小出<sup>94)</sup> 加黃促進劑 MBTS를 sodium sulfide와 Hydrochloric acid를 使用하여 MBT로 還元하여 alcohol溶液으로하여 phenolphthalein을 indicator로하여 0.25N potassium hydroxide로 滴定하였으며 또 MBTS中의 MBT를 alcohol溶解

度의 差異로 分離하여 MBT를 0.1N potassium hydroxide로 滴定하여 定量하였다. 飯島<sup>95)</sup>는 加黃促進劑 TMTD를 sodium sulfide로 還元시키고 酸으로 分解시켜 生成된 carbon disulfide를 methanolic potassium hydroxide에 吸收시켜 acid iodide로 中和시켜 iodide로 滴定하였다. M. L. Shankaranarayana와 C. C. Patel<sup>96)</sup>는 dithiocarbamate를 水溶性鹽으로하여 0.1N의 excess sulfuric acid를 反應시키고 0.1N sodium hydroxide로 excess sulfuric acid를 滴定하여 -0.21~-0.65%의 測定誤差의 범위로 定量하였다. H. Roth<sup>97)</sup>는 dithiocarbamate 및 thiuram disulfide系 加黃促進劑를 pyridineformic acid의 混合液으로 還元시켜 生成된 carbon disulfide를 acetic acid와 potassium hydroxide로 potassium xanthogenate로 變化시켜 iodide로 滴定 定量하

었다.

澤田<sup>98)</sup>은 加黃促進劑 MBTS 의 定量에 HI 還元法으로 MBTS 를 chloroform-acetic acid-hydrochloric acid (4:12:1)의 混合溶媒中에서 HI 에 依하여 容易하게 還元反應을 일으켜 定量的으로 I<sub>2</sub> 가 遊離되어 MBTS 를 定量할수 있고 分析 消費時間은 20分, 精度는 0.3% 이라고 한다. 또 sodium sulfide 還元法과 比較하였는데 HI 還元法이 Na<sub>2</sub>S 還元法보다 約 2%가 높은 값을 나타내고 있다.

## 6.2 重量分析法

B. J. Humphrey<sup>99)</sup>는 加黃고무中의 guanidine 系 加黃促進劑를 加黃고무로부터 acetone 또는 benzene-hydrochloric acid 로 抽出하여 加黃時間과 DPG 量과의 關係를 求하였는데 DPG 는 混練 및 加黃反應에 依하여 고무에 結合한다고 하였다. D. Craig<sup>100)</sup>는 diarylamine 系 老化防止劑를 加黃고무中에서 定量하였는데 PBNA, DPPD 를 sodium hydroxide 로 抽出한 것을 水蒸氣로 蒸溜하고 amine-hydrochloride 鹽을 만들어 分離, 精製한 다음 加水分解하여 元來의 amine 系 老化防止劑로 하여 融點을 測定하여 定性分析을 行하고 重量을 測定하여 定量分析을 行하였다.

其外 Semiquantitative analysis 로 L. H. Howland<sup>101)</sup>는 amine 系 老化防止劑를 turpentine 에 加한 濃도가 老化防止劑를 加한 turpentine 의 酸化反應의 誘導期間에 比例한다는 것을 應用하여 加黃고무의 acetone 抽出物에 turpentine 을 加하여 酸素吸收反應(induction period)을 行하여 老化防止劑 RDA, DPPD 의 定量하였다. 老化防止劑의 濃도와 誘導期間과의 關係를 RDA

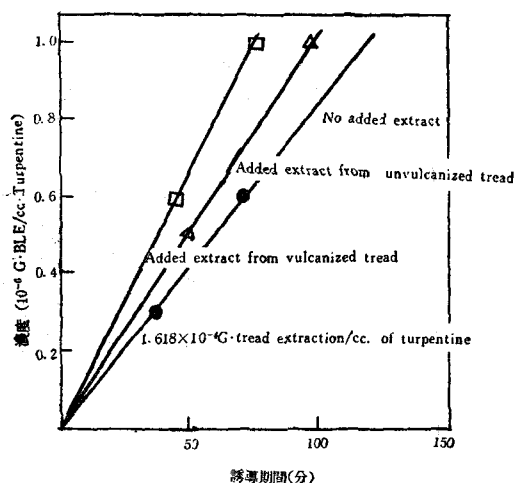


Fig. 12. Acetone 抽出物과 BLE 誘導期間의 關係

(a ketone-diarylamine reaction product=BLE 라고도 稱함)에 對하여 fig. 4 에 나타내었다.

以外 薮<sup>102)</sup>는 加黃促進劑 TMTD, TMTM 및 MBTS 中の sulfur 와 元素 sulfur 와의 交錯反應을 xylene 溶液中에서 放射性 sulfur (S<sup>35</sup>)를 使用하여 交換反應의 反應機構 및 活性化 energy 를 求하였다.

## 結 論

一般고무工業에 있어서 製品의 物理的 機械的性質이 重要な 것이고 이들 性質을 改善하는데는 主로 polymer 의 種類, 加工法 및 加黃法의 選擇이 重要な 것이지만 이미 使用한 polymer 나 加工法, 加黃法을 알았다면 製品의 化學分析으로 配合藥品을 찾아내는 것이 또한 重要하다. 現在 고무製品의 大部分은 黃加黃에 依하여 製造되고있고 機器分析法이 發達한 오늘날에는 製品의 物理的 機械的性質의 測定만이 重要한 것이 아니라 化學分析도 意義가 큰 것이다. 이러한 分析法으로 加黃促進劑 및 老化防止劑의 種類나 量을 알므로서 製品의 品質管理, 未知試料中의 配合劑分析, 黃加黃의 反應, 老化現象의 基礎研究等に 資料가 될 수 있을 것이다. polymer 의 分析, 其他 고무藥品의 分析도 重要한 것이나 紙面關係로 다음 機會로 미루고저 한다. 끝으로 우리나라의 고무工業은 다소 後進性을 띠고 있을 뿐 아니라 機器의 種類나 數도 不足한 탓으로 이러한 分析法에 對한 報文도 極히 적다. 그래서 先進國의 技術을 習得하는 것이 가장 지름길이라고 보고 미비하나마 文獻소개 程度로 抄錄하였으므로 다소라도 도움이 된다면 榮光으로 生覺하는 바입니다.

## 參 考 文 獻

- 1) L. M. Kulberg, G. A. Bloch, E. A. Golybkova; Rubber Chem. and Technol., 25, 152(1952)
- 2) S. I. Buronistror; Rubber Chem. and Technol., 25, 157 (1952)
- 3) J. O. Collins, W. R. Goethel, J. O. Hei; Rubber Chem and Technol, 33, 237 (1960)
- 4) 遠藤: 工化 39, 1355 (1935); 고무協會誌 9, 17, (1936)
- 5) 遠藤: 工化 39, 14(1936)
- 6) 遠藤: 工化 39, 17 (1936)
- 7) 遠藤: 工化 39, 99 (1936)
- 8) 遠藤: 工化 39, 266 (1936)
- 9) H. P. Burchfield, J. N. Judy: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 19, 786 (1947)
- 10) 森田: 고무協會誌26, 259 (1953)
- 11) 小出, 久保田, 古橋, 佐藤: 고무協會誌 22, 108(1949)



- 12) 小出, 久保田, 佐藤: コ早協會誌 22, 256 (1949)
- 13) Anal. Chem., 33, 1968 (1961)
- 14) 飯島, 江口: コ早協會誌 29, 551 (1956)
- 15) B. B. Bauminger, F. C. J. Poulton: Rubber Chem. and Technol., 26, 986 (1953)
- 16) P Mensik, D. Brouilck; Rubber Chem. and Technol., 29, 647 (1956)
- 17) 山路, 澤田, 山科: コ早協會誌 35, 774 (1962)
- 18) C. L. Hilton: Anal. Chem. and Technol., 32, 383 (1960)
- 19) C. L. Hilton: Anal. Chem., 32, 383 (1960)
- 20) C. L. Hilton: Anal. Chem., 32, 1554 (1960)
- 21) 久保田, 栗林, 古浜: コ早協會誌 35, 662 (1962)
- 22) H. O. Sauschus: Anal. Chem., 33, 1334 (1961)
- 23) 田中, 古賀: コ早協會誌, 25, 3 (1952)
- 24) 川口, 植田, 古賀: コ早協會誌 28, 525 (1955)
- 25) F. W. Banes, L. T. Eby: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 535 (1946)
- 26) JIS-K-6380-1961 合成ゴム SBR の 試験方法
- 27) K. E. Kress: Anal. Chem., 23, 313 (1951)
- 28) C. W. Wadelin: Anal. Chem., 28, 1530 (1956)
- 29) C. Stafford: Anal. Chem., 34, 794 (1962)
- 30) 盧益三: 國立工業研究所報告 第14輯 132, (1964)
- 31) K. E. Kress, F. G. Stevens Mees: Anal. Chem., 27, 528 (1955)
- 32) M. G. Brock, G. D. Louth: Anal. Chem., 27, 1575 (1955)
- 33) C. L. Hilton, J. E. Newell: Anal. Chem., 25, 530 (1953)
- 34) D. W. Huke, C. E. Kendall: Rubber Chem. and Technol. 37, 709 (1964)
- 35) 関春夫, 蘇忠重: コ早協會誌 39, 999 (1966)
- 36) J. Mann: Rubber Chem. and Technol., 25, 350 (1952)
- 37) E. Suito, M. Arakawa: Rubber Chem. and Technol., 38, 227 (1965)
- 38) 田中, 本田, 清水, 齊藤: コ早協會誌 39, 272 (1966)
- 39) C. N. Reilley, W. D. Cooke., N. H. Furman: Anal. Chem. 23, 1226 (1951)
- 40) O. Lorenz, C. R. Parks: Anal. Chem., 34, 394 (1962)
- 41) O. Lorenz, C. R. Parks: Rubber Chem. and Technol., 31, 816 (1961)
- 42) O. Lorenz, C. R. Parks: Rubber Chem. and Technol., 36, 194 (1963)
- 43) G. A. Harlow, G. E. A. Wyld: Anal. Chem., 30, 73 (1958)
- 44) E. C. Gregg, W. P. Tyler: J. Am. Chem. Soc., 72, 4561 (1950)
- 45) F. Mocker: Rubber Chem. Technol., 32, 1254 (1959)
- 46) F. Mocker: Kautschuku Gummi., 12, WT155 (1959)
- 47) V. F. Gaylor, A. L. Conrad, J. H. Landerl: Anal. Chem. 29, 228 (1957)
- 48) 小谷, 田中, 山下, 古川: コ早協會誌 36, 446 (1963)
- 49) P. K. Chatterjee, D. Banerjee, A. K. Sicar: Rubber Chem. and Technol., 35, 665 (1962)
- 50) W. Scheele, C. Gensch: Rubber Chem. and Technol., 29, 1373 (1956)
- 51) D. B. Bruss, G. A. Harlow: Anal. Chem., 30, 1836 (1958)
- 52) D. H. Lennox: Anal. Chem., 29, 1433 (1957)
- 53) M. J. Brock, G. D. Louth: Anal. Chem., 27, 1575 (1955)
- 54) 島田: 工化, 35, 301 (1933)
- 55) 島田: コ早協會誌, 10, 793 (1937)
- 56) L. J. Bellamy, J. H. Lawrie, E. W. Press: Trans. Inst. Rubber Ind., 22, 308 (1947)
- 57) 浜崎: コ早協會誌 23, 302 (1950)
- 58) C. A. Parker: Rubber Chem. and Tech., 26, 447 (1953)
- 59) C. A. Parker, J. M. Berriman: Rubber Chem. and Tech. 26, 449 (1953)
- 60) C. A. Parker, J. M. Berriman: Rubber Chem. and Tech, 26, 1013 (1954)
- 61) 川口, 植田, 古賀: コ早協會誌 28, 531 (1955)
- 62) 植田, 古賀, 上田: コ早協會誌 29, 164 (1956)
- 63) 植田, 古賀, コ早協會誌 29, 172 (1956)
- 64) 川口, 植田, 古賀, 上田: コ早協會誌 29, 8 (1956)
- 65) R. A. Hively, J. O. Cole, C. R. Parks, J. E. Field, R. Fink: Anal. Chem., 27, 100 (1955)
- 66) C. A. Parker: Rubber Chem. and Tech., 31, 953 (1958)
- 76) J. Mann: Rubber Chem. and Tech., 25, 350 (1952)
- 68) 川口, 植田, 古賀: コ早協會誌 27, 68 (1954)
- 69) 久保田, 栗村: コ早協會誌 28, 2 (1955)
- 70) 久保田, 黒井: コ早協會誌 29, 779 (1956)
- 71) R. Miksch, L. Proless: Kautschuku Gummi, 11,

WR 91 (1958)

72) R. Miksch, L. Proless: Kautschku Gummi, 11, WT 133 (1958)

73) 久保田, 栗村古浜: 고무協會誌 35, 669 (1962)

74) 機器分析實驗法: 槓書店 88, (1958)

75) J. W. H. Zijp: Rubber Chem. and Tech., 30, 70 5 (1957)

76) 村上, 釧: 고무協會誌 34, 251 (1960)

77) 村上, 山本, 釧: 고무協會誌 34, 264 (1961)

78) 村上, 釧: 고무協會誌 33, 257 (1960)

79) 村上, 釧: 고무協會誌 34, 253 (1961)

80) 村上山本, 釧: 고무協會誌 34, 264 (1961)

81) 村上山本, 釧: 고무協會誌 34, 354 (1961)

82) J. W. H. Zijp: Rubber Chem. and Tech., 30, 11 68 (1957)

83) J. W. H. Zijp. Rubber Chem. and Tech., 30, 1172 (1957)

84) J. W. H. Zijp: Rec. trao, Chem., 77, 129 (1958)

85) I. V. Khodzhaeva, Yu. V. Kissin: Rubber Chem. and Tech., 35, 449 (1962)

86) 澤田, 山路, 山科: 고무協會誌, 35, 284 (1962)

87) 澤田, 山路, 山科: 고무協會誌, 35, 291 (1962)

88) R. W. Wise, A. B. Sullivan: Rubber Chem. and

Tech., 35, 684 (1962)

89) 富永: 化學의領域增刊 53. Gas chromatography, (I 962), 17. 南江堂

90) 富永: 分析化學, 12, 137 (1963)

91) H. Hulot, P. Lebel: Rubber Chem. and Tech., 37, 297 (1964)

92) H. M. Cole, D. L. Petterson, V. A. Sljaka, D. S. Smith: Rubber Chem. and Tech., 39, 259 (1966)

93) 河野: 加硫促進劑(1937), 58, 共立社,

94) 小出, 久保田, 黒井: 고무協會誌 25, 6 (1952)

95) 飯島: 고무協會誌 29, 14, (1956)

96) M. L. Shankaranarayana, C. C. Patal: Anal. Chem., 33, 1398, (1961)

97) H. Roth: Angew. Chem., 73, 167, (1961)

98) 澤田, 山内: 고무協會誌 37, 330 (1964)

99) B. J. Humphrey: Ind. Eng. Chem. Anal., Ed., 8, 153 (1936)

100) D. Craig: Ind. Eng., Chem. Anal. Ed., 9, 56 (1937)

101) L. H. Howland, E. J. Hart: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed, 12, 81 (1940)

102) 蘇忠重, 閑春夫: 고무協會誌 39, 1100 (1956)

(30 page 에서 계속)

既承認된 材料로 包裝하고, 그밖에는 전혀 베일코팅을 쓰지 않는다.

3. SMR 는 技術의規格에 依하여 規制되며, 從來의 고무 品質包裝會議의 “그린북”에 規定된 外觀의標準에 따르지 않는다.

4. 세계의 學級(그레이드)의 最大許容量은 다음과 같다.

		SMR 5	SMR 20	SMR 50
먼지,	%	0.05	0.20	0.50
灰分,	%	0.5	1.0	1.5
鋼,	p. p. m.	8.0	8.0	8.0
망강,	p. p. m.	10.0	10.0	10.0
窒素,	%	0.7	0.7	0.7
揮發性物質,	%	1.0	1.0	1.0

고무品質의 可塑度保持率(P. R. I.)試驗은, SMR 3等 級品에 對하여 明確한 限度가 決定될 때까지 기다려서 規格에 規定한다.

5. 고무品質을 表示하기 위하여 案出된 可塑度保持率試驗은, SMR 마크의 檢査를 위하여 提出되는 全 量의 고무에 對하여 定해진 規格試驗으로 實施되고 있으며, 이는 明確한 限度를 定하기 前에 必要한 經驗을

얻기 위함이고, 또한 必要한 境遇에는 不適品고무를 却下하기 위함이다.

6. 色調은 이 規格에는 들어있지 않다. 그러나 SMR 5級 (他等級에는 없다)에 屬하는 淡色の 고무(RRIM 證明에 依함)는, 特히 SMR 5L 라고 命名해도 좋다. 現在 웨일 ADS 生産에 使用되는 것과 같은 對等工程으로 라텍스에서 直接 만들어진 고무는, 大概 이 色調標準에 適合 할 것이며 其他의 고무는 大概 適合하지 않을 것이다.

7. SMR 諸等級品の 供給者는 MRERB(마라야고무輸出登錄局) 및 RRIM(마라야 고무研究所)에 登錄 및 荷印(Symbol) 使用을 위해서

(i) 提供하는 SMR 의 代表 샘플을 提出하지 않으면 안되며,

(ii) 이 샘플이 適合하리라 期待되는 SMR 規格을 明示하지 않으면 안되고,

(iii) 그래서 RRIM 은 그 샘플이 適合하는 品質標準을 決定하여 指示하고, 또 要求가 있으면 5L 標準에 適合한지 아닌지를 決定한다.

(iv) 또한 品質試驗 및 品質管理 節次에 對하여 RRIM 의 承認을 받지 않으면 안되고,

(68page 에 계속)

## 株式會社 京城 고무工業社

製倉地 湖南平野의 關門인 이곳 全北群山市藏財洞에 자리잡고 있는 株式會社 京城고무工業社는 1932年 11月 13日에 故李晚秀社長에 依하여 設立 되었다. 設立以後 8·15民族光復때까지는 日帝治下의 民族資本形成 이라는 崇高한 理念 밑에 社長以下全從業員이 合心團結하여 受難의 逆境을 누벼 왔던 것이다.

社長の 不屈의 精神은 마침내 民族의 解放과 더불어 그 꽃을 피우게 되었다.

設立當時에 從業員 約 100名에 年 150萬足의 生産에 不遜하던것이 社長의 卓越한 事業意慾과 先見之明은 오늘의 京城고무를 낳게 하였다.

約 35年後인 오늘에 있어서는 工場埜地 2萬坪에 工場建坪 1萬5千坪의 雄大한 面貌를 갖추었고 아울러 港都 木浦에 分工場을 設立하여 現在 從業員 約 2,300名에 年產 1,200萬足を 生産하는 國內屈指의 大工場으로 飛躍의 發展을 거듭 하였던 것이다. 그러므로 歷史와 傳統에 있어 他의 追從을 不許하는 것이라 自負하는 바이다. 現 李容一 社長은 先代社長의 遺志를 이어받아 施設面이나 製品 品質에 있어 어느 製品에도 遜色이 없는 製品 生産에 總力을 傾注하고 있다. 社長의 靚은 覇氣와 굳센 意志는 現在 生産되고있는 總 고무신類 및 布靴類 PVC靴類 Urethane Foam 및 工業用 고무製品 等에 이르기까지 心血을 쏟아 全國 坊坊谷谷은 勿論 美國 캐나다를 비롯하여 (고무靴로서는 韓國 最初로 EEC 地域인) 西獨 佛蘭西에 이르기까지 販賣

版圖를 擴張하고 있는 것이다.

即 品質面에 있어서는 1964年度 韓國標準化事業의 初創期에 벌써 KS表示 許可工場으로서 品質의 優秀性을 充分히 認定을 받고 있으며 1965年度에 輸入한 各種 試驗器具는 受入에서 出荷時까지의 檢査工程 및 試驗을 充分히 할수 있도록 뒷받침하고 있으며 先進外國에 技術陣을 派遣하여 技術向上에 進一步하여 이들이 主動이되어 品質向上 및 新製品開發에 이바지하고 있어 技術과 製品이 完全히 Harmony를 이루고 있다.

또한 管理面에 있어서는 品質管理의 合理化 各種 工程分析 各種 data의 活用 各種 作業工種의 Automation 化된 均一한 製品生産에 빈틈없는 體制를 갖추고 있다 一絲不亂의 作業態勢로 今年度의 輸出計劃은 1966年度 40萬弗의 輸出高에 比하여 約三倍에 該當하는 120萬弗을 目標 하고 있다. 또한 施設面에 있어 總고무靴 및 市靴類 生産에 있어서는 作業場이 Automation 化 되어 있으며 PRVC靴部를 新設했고 또한 우리 日常生活에 絕對必要한 Urethane Foam 工場을 1966年에 新設하여 生産에 박차를 가하고 있다. 이와같은 規模로 運營되고있는 京城고무야말로 商標가 品質을 保證하는 滿月標로 全國 消費者는 勿論 輸出對相國이 이미 널리 信用과 品質이 알려져 있는 바이다. 今年度 우리 社의 目標인 “새로운 要需를 創造한다.”라는 스로강 밑에 2千餘 從業員이 一致團結하여 굳게 前進 할뿐이다.

(62 Page에서 계속)

(v) 베일調製 및 包裝 節次를 明示하지 않으면 안된다.

8. SMR 베일에는 登錄荷印 SMR, 認定等級 및 生産者의 記號文字를 表示하지 않으면 안된다. 뿐만 아니라 調製品種(예를 들면 스펙트럼, 그램, 브라운 그레이프 및 重量을 表記해야 하며 注意書도 마찬가지로 明記할 것.

9. SMR은 上記 標準에 依해서만 評價되고, 在來의 國際品種等級에는 다르지 않을 것이다. 不滿 및 罰則의 適用은 MRERB가 RRIM의 技術的 助言을 얻어 이 標準만을 根據로 하여 考慮

10. RRIM은, MRERB와 協議한 뒤에 適支한 豫告를 한 後에, 規格을 修正하는 權利를 保有한다.