

고무 및 플라스틱의 簡易確認 實驗法

崔 俊 鐵*

Table I

序 言

近年 科學이 發達하면 할수록 이에 同伴한 고무工業에나 플라스틱 工業도 이에 甚세라 數種의 製品이 쏟아져 나오고 있다. 그러나 實際 現場에서나 研究室에서 單時間內 確認한다는 것은 결코 容易하지 않으며 한 다 하더라도 長時間을 要하며 機器分析으로도 彈性體인 고무는 操作法이 꽤 까다로운 것으로 알고 있다. 그러나 여기서는 어느 程度 간단히 할 수 있는 法을 紹介하기로 한다. 勿論 다른것과 마찬가지로 오랜 經驗과 專門的 知識을 必要로 하지만 한 두번 해 나감으로서 차츰 터득할 수 있을 것이라 믿는다.

一章 紹介內容

고무와 플라스틱을 正確한 定義를 내리라하면 처음엔 當황할찌도 모르지만 쉽게 말하자면 約 100% 以上 伸張시켜 回復되는 것을 고무라 일컫는다. 또한 이들이 分子에 依해 polymer chain 이 어떤 주어진 過度에서 彈性體거나 硬質로 될 수 있으며 이러한 chain 에 어떤 條件에서 分離되거나 結合할 수도 있는 데, 이것을 일컬어 架橋라고 한다. polymer 는 다음과 같이 室溫에서 여러가지 可能性을 나타낸다.

(1) flexible chain, 架橋된 고무(加黃物)

(2) flexible chain 이지만 架橋를 이루고 있지 않는 彈性的인 熱가소성 物質이나 未加黃 고무

(3) rigid chain 인 非架橋物質 卽 硬質 열가소성이나 未加黃된 열경화성 플라스틱 物質

(4) rigid chain 즉 열경화성 플라스틱 物質

위와 같은 性質의 polymer 를 羅列해보면 Table I 과 같다. 여기 나타난것은 이미 널리 알려진 plastircs 이나 고무지만 이밖에 더욱더 알려졌거나 또는 製品化段階에 있는것도 있을 것이라 믿는다.

* 국립공업연구소 고무연구실

A. 고무類

(1) Acrylate Rubber.

Acrylic ester 와 極少量의 염소가 共중합한 고무

(2) Butyle Rubber(IIR)

Isobutylene 과 極少量인 isoprene 과의 共重合體인 Butyl 고무는 소량의 부름과 염소가 含有되어 있다.

(3) Chlorosulfonated Polyethylene (Hypalon ^R)

置換되어 있는 염소와 sulfonyl chloride 와 結合되어 있는 폴리에칠렌으로서 一般的으로 이 化合物中 27% 의 염소와 1.5%의 유황이 포함되어 있다.

(4) Ethylene-Propylene Rubbers

Ethylene 과 propylene 의 共중합체인데 보통 30%의 propylene 이 含有되어있고 소량의 diene 도 包含되어 있다.

(5) Fluorinated Rubbers

불소를 含有하고 있는 고무類인데 一般的으로 vinylidene fluoride 와 chlorotrifluoroethylene 이나 perfluoropropylene 과의 共重合物로 되어 있다.

(6) 天然고무

主로 cis-1, 4-polyisoprene 을 主軸으로 하고있다.

(7) Acrylonitrile-Butadiene Rubber (nitrile rubber) (NBR)

Acrylonitrile 과 Butadiene 과의 共重合體로 普通 20 ~40%의 Acrylonitrile 이 包含되어 있다.

(8) Polybutadiene Rubber

cis, trans, 1, 4-polybutadiene 으로 되어있다.

(9) Polychloroprene Rubber (Neoprene ^R)

chloroprene 의 homopolymer 나 copolymer 로 이루고 있는것

(10) Polyisoprene Rubber

天然고무와 같은 構造로 人工的으로 合成한 cis-1. 4

—isoprene의 공중합체

(11) Polysulfide Rubber (Thiokol^R)

aliphatic hydrocarbon chain에 di, tri 및 tetra sulfide가連結되어 있는것

(12) Polyurethane Rubbers

diisocyanate와 polyester의 反應物이나 polyether이나 polyester amide의 反應物

(13) Silicone Rubbers

Siloxane을 單量體로 한 共重合物인데 불소를 含有할 때도 있다.

(14) Styrene-Butadiene Rubber (SBR)

Styrene과 Butadiene의 共重合體로 보편적으로 30%의 styrene이 含有되어 있다.

(15) Vinylpyridine Rubbers

Vinylpyridine을 含有하고있는 고무類

B. 彈性인 열가소성 수지類(Flexible Thermoplastics)

(1) Polyethylene (PP)

ethylene의 共重合體

(2) Polyisobutylene

고무와 같은 性質을 가지고 있지만 가황되지 않는다.

(3) Polyvinylalcohols (PVA)

acetate group으로 되어 있는것

(4) polyvinyl chloride (PVC)

直線상의 硬質 polymer지만 一般적으로 가소제가 混合하여 연질의 것을 얻는다.

(5) Rubber hydrochloride

cis-1,4-polyisoprene과 HCl의 첨가 생성물로 되어있다.

C. 硬質인 열가소성 수지類(Rigid Thermoplastics)

(1) Acrylonitrile-Butadiene-Styrenes (ABS)

製法에 따라 여러가지 種類과 構造를 나타내는 共重合體

(2) Bitumens (asphalt)

Asphalt의 等級에 따라 여러 가지 型態의 것이 있다.

(3) Cellulose acetate

Cellulose와 acetic anhydride와의 反應物

(4) Cellulose acetate-butyrate類

acetate와 butyrate group으로 되어있는 ester化合物로 대개 20~40%의 butyrate가 함유

(5) Cellulose nitrate類

plastic에는 約 60%의 有效 hydroxyl group이 nitration되어있다.

(6) Ethyl cellulose

plastic에 約 85%의 有效 hydroxyl group이 etherification되어있다.

(7) Nylon類

數種의 aliphatic部分에 amide group이 있는 중합체인데 일반적으로 6과 6,6과 6,10 및 11이 이것에 속한다.

(8) Polyacrylonitrile (Orlon^R)

少量의 comonomer와의 共重合體를 이루고 있다.

(9) Polycarbonate類

polyester는 carbonic acid誘導物과 dihydroxy化合物로부터의 誘導體인데 phosgen과 4,4-dihydroxydiphenyl-2,2-propane에서 誘導된다.

(10) Polychlorotrifluoroethylene

(11) Polyethylene terephthalate.

(12) Polyformaldehyde.

少量의 comonomer와 homopolymer이거나 copolymer로 되어있다.

(13) Polymethylmethacrylate

일종의 methyl ester이다.

(14) Polypropylene

propylene의 homopolymer.

(15) Polystyrene

(16) Polytetrafluoroethylene (Teflon^R)

tetrafluoroethylene의 homopolymer.

(17) Polyurethane

diisocyanates와 dihydroxylic alcohol로부터의 重合體

(18) Polyvinyl acetate (PVAc)

(19) Polyvinyl chloride (PVC)

(20) Polyvinyl fluoride

(21) Polyvinylidene chloride

20%의 vinyl chloride와 copolymer로 되어 있거나 homopolymer로 되어있다.

(22) Polyvinylpyrrolidone (PVP) (Polyvidone^R)

(23) Shellac

色상이나 wax 含量에 따라 여러 種類가 있다.

D. 熱硬化性 樹脂類

(1) Alkyd

2가지 型態로 나눈다. 卽 (i) 불포화 화합물과 反應으로 가교가 이루어진 unsaturated linear polyester를 바탕으로 한것과 (ii) diallyl phthalate를 기초로 한것

(2) Casein

단백질은 formaldehyde와 架橋를 이루고 있다.

(3) Epoxide

epoxy group 과 架橋를 이루고 있는데 주로 epichlorohyryn 과 4,4'-dihydroxydiphenylamine 類와 같은것들이 있다. 配合 되어 있지 않는 것은 線上 polymer 로서 열가소성 수지이다.

(4) Melamine-formaldehyde

(5) Phenol-formaldehyde

(6) Polyester

Unsaturated linear polymer 가 여러가지 液相 vinyl-monomer 에 依해 架橋되어 있다.

(7) Polyurethane

(8) Silicone

(9) Urea-formaldehyde.

二章 本 論

고무와 플라스틱은 系統的으로 區別하기에는 너무나 힘들다. 왜냐하면 다같이 化學的으로 複雜한 物質인 重合體인데 이것은 共重合物이거나 混合物로 되어 있을 뿐 아니라 이 配合物에는 架橋劑나 充填劑나 安定劑 및 可塑劑 등이 있기 때문에 더욱 困難해진다.

이와같은 重合物은 非溶解性物質이기 때문에 兩者를 識別하기에는 매우 힘들며, 한다 하더라도 複雜한 技術이 必要하지만 여기 簡單한 實驗法을 소개한다. 卽 다섯단계로 大別해보면 下記와 같다.

- A. 豫備實驗 (Preliminary examination)
- B. 初期實驗 (Initial test)
- C. 불꽃實驗 (Heating test)
- D. 성분分析 (Elemental analysis)
- E. 最終確認實驗 (Final identification)

이런 과정도 重要하지만 일반적인 常識과 經驗으로 迅速히 結果를 얻을 수도 있을 것이다.

A. 예비실험 (Preliminary examination)

여기서는 Table I 에 나타난 것과 같이 어떤 系統에 屬하며 어떤 polymer 인지 알아보는데 目的이 있다.

- 卽 (1) 未加黃 고무이나 加黃 고무나
- (2) 彈性인 열가소성인가
- (3) 硬質인 열가소성인가
- (4) 열경화성 플라스틱(加黃이나, 未加黃된것도 包含)인가

이와 同時에 既知의 物質을 準備하여야 한다.

1. 外貌(모양)

分析할려는 物質은 크게 세가지 형태로 나타낼 수 있다.

卽 (i) raw polymer 는 配合하거나 工程할 수 있는 순수 重合體로 되어 있다. 例로 편상 smoked natural

rubber, Novolak resin 덩어리, polymethacrylate 알맹이

(ii) 配合된 製品은 工程할 수 있다.

例 milling 한 SBR sheet, PVC paste.

(iii) 完成된 제품

例 cellulose nitrate 를 이용한 칼자루등

또한 이와같은 物質은 色相이나 形態로 보아 서로의 差異點을 알수 있는데 우선 raw polymer 를 觀察해보면 一般的으로 色相이 투명하거나 無色이거나 거의 흰색에 가깝거나 엷은 갈색을 띄우는것이 普遍的이며 raw rubber 는 sheet 上이나 粒子로 되어있으며 열 가소성 수지는 가루나 粒子와 같은 形態로 되어있고 配合인 안되었는 熱 硬化性 樹脂는 가루나 syrup 形態로 되어 있는 것이 通例이다. 한편 配合된 것은 色相을 띄우거나 윤이 나지 않는데 고무는 mill 에서 polymer 上으로 配合하지만 플라스틱類는 가루나 粒子形態로 되어있으며 완제품에 있어서는 使用用途에 따라 Bakelite 의 특성을 나타내기도 한다.

例로 주전자의 손잡이는 열경화성수지인 Bakelite (phenol-formaldehyde)로 만들며 밥상은 melamine formaldehyde 수지로 만들며 가정용 호오스는 PVC 를 이용한 것이 많다.

2. 짜맞춤(Method of Fabrication)

만약 未知의 物質이 完成品이라 假定한다면 肉眼으로 어떤 部類에 屬하는지 짜맞추어 나가는것도 必要할 때가 있다. 고무는 通常 壓縮成型이나 extrusion 이나 칼렌다로 하며 열 가소성수지들은 injection mold 나 칼렌다나 extrusion mold 를 사용하며 열경화성수지는 compression mold 나 cast 로 하기 때문에 試料를 豫見으로 실험하여야 한다.

3. 硬質性인지

硬質인가 軟質인가로 判別이 되는데 고무를 늘리면 最大限度로 꾸부러지며 가황물이면 매우 높은 彈性을 나타내며 軟質 熱可塑性樹脂는 그렇게 많이 늘어나지 않으며 硬質性 熱 硬化性樹脂를 꾸부러보면 처음엔 금이 가고 다음 부서지는것이 특징이다. 그러나 例外的 것도 있다. (例 配合되어 있지 않는 polystyrene 는 쉽게 부서진다)

또한 熱 硬化性樹脂는 普遍的으로 매우 硬質이며 꾸부릴것 같으면 銳利하게 부서져 버리고 露出된 表面은 약간 거칠게 보인다.

고무나 熱可塑性樹脂는 칼로 찌르면 깨끗히 또한 힘 들지않게 찌를 수 있지만 熱硬化性樹脂는 힘들며 조각이 나는 것이 特徵이다.

4. 熱의 影響

架橋되어 있지않는 플라스틱이나 고무는 熱에 依해 融解되지만 加黃된 彈性體는 融解하지 않는다. 故로 熱은 試料를 確認하는데 重要한 구실을 한다. 少量의 試料 約 0.1gr 을 spatula 에 놓고 Bunsen flame 이나, 알코올 램프에서 서서히 加熱해 주면 分解는 일어나지 않지만 어떠한 變化를 일으킬 것이다.

卽 試料가 “찌리”처럼 연하게 되면 이것은 熱 加塑性이나 未加黃 고무인지 알수 있으며, 그다지 影響을 미치지 못하면 熱硬化性樹脂나 加黃된 고무인가를 알 수 있을 것이다.

그리고 계속해서 加熱하는 동안 처음엔 軟하게 되다가 나중에 딱딱하게 되면 이 現象은 바로 未加黃物이 가열하는동안 架橋를 이끈다는 것을 알 수 있다.

B. 初期實驗

이것은 매우 간단한 실험이지만 확인하는 데 key-point 가 된다.

1. Beilstein Test

이 實驗은 halogen 化合物의 存在與否를 確認하는것으로 方法은 깨끗한 銅線을 無色 불꽃 위에서 발강게 달구어 깨끗히 한다음 시료를 여기에 적어 불꽃에 가져가 관찰하면 만약 halogen 化合物이 存在하면 靑색의 불꽃을 나타낸다. 때로는 순간적으로 나타낼때도 있다.

2. 비중

어떤 polymer 는 비중에 있어 1 보다 적은 값을 나타내어 증류수에서 떠 있는것이 있는데 이런 種類는 polyethylene, polyisobutylene, polypropylene, styrene-butadiene, butyl, ethelene-propylene, polybutadiene, polyisoprene, 몇종류의 nitrile, silicone, vinylpyridine 천연고무 등이다.

方法은 약 0.02gr 의 시료를 적당히 물로 적시고 이것을 유리봉으로 물속에 넣어 방치해 놓는다. 만약 配合藥品이 들어 있다면 비중이 위와같은 polymer 와 同一하지 않다. 이런 理由로 어떤 polymer 는 일정한 비중을 가릴 수 없다(참고: 실험 35)

3. Bounce

대개의 고무는 튀어 오르지만 butyl 고무는 그렇지 못하며 polystyrene 을 떨어뜨리면 獨特한 金屬性의 소리를 낸다.

4. 냄새

몇몇 特殊한 物質은 孤有한 냄새를 가지고 있다. 卽 polysulfide 나 smoked sheet 인 천연 고무는 既知의 試料와 냄새로 區別할 수 있다.

5. 觸感

Polyethylene, polytetrafluoroethylene 은 다른 polymer 에서 느낄 수 없는 wax 와 같은 촉감을 느낀다.

6. 色相

대개의 樹脂는 안료를 使用하여 여러가지 색상의 제품을 만들지만 phenol 수지를 使用한 제품은 거의 다 검정 색깔이다. 이로써 시료가 밝은 색을 띄면 우선 phenol 수지는 아니라 斷定지을 수 있다. 그러나 phenol 수지로된 casting 類는 밝은 색이나 無色으로 되어있는 것도 있으니 留意하지 않으면 안된다.

C. 불꽃실험

이 실험에 앞서 소량의 物質이라도 조심해서 다루어야 한다. 왜냐하면 cellulose nitrate 가 存在한다면 거의 暴發의으로 猛烈히 연소하며 또한 PVC 나 fluorocarbon 과 같은 polymer 를 연소시킬 때 연기는 목을 매우 刺戟시키는데 有毒性 氣體를 發生시키기 때문이다.

試驗方法은 約 0.1gr 의 시료를 spatula 에 올려놓고 증기가 날때까지 서서히 加熱한 다음 불꽃으로부터 옮겨 놓아 증기의 냄새나 이들이 산성, 알칼리성 또는 중성인지를 젖은 리트머스紙로 確認하며 냄새는 既知의 시료와 直接比較確認하고 다음과 같은 要領으로 記錄해둔다. 卽

(i) 시료가 타는지 안타는지 만약 탄다면 어느 程度 타는지

(ii) 불꽃의 色相이나 特性(매우 검은 거스름 불꽃은 일반적으로 芳香族 polymer 지만 carbon black 에 依해 그렇게 되는 수가 있다.

(iii) 불꽃에서 옮겨 놓아도 계속해서 타는지

(iv) 殘存物의 特性

이와 같은 관찰을 Table II 에 나타내었는데 시료는 配合안되었는 것을 사용했다. 만약 어떤 配合藥品이 存在한다면 다른 結果를 나타낼 것이다.

例로 多量의 可塑劑를 넣은 PVC 는 自身이 불꽃에 소멸하지 않는다.

Table 2

1. 시료를 태우고 난다음 불꽃에서 옮겨놓으면 소멸되는것.

重 合 物	불 꽃 의 색 相	냄 새	기 타
Rubber			
Chlorosulfonated polyethylene	bright yellow	특쓰며 매운맛	회색연기
Polychloroprene	yellow smoky	"	酸性연기
Fluorinated rubber (vinylidene-fluoride copolymer)	yellow	매스꺼운	"
Plastic			
Casein	yellow	우유타는 냄새	—
Melamine-formaldehyde	불꽃 가장자리가 푸르며 연한 노랑색	formaldehyde 와 유사	강열하기 힘들며 알카리 성연기
Nylon	위쪽이 노랑색이며 푸르다.	植物타는 냄새	잘녹으며 fibre 로 될수있는 점성액체
Phenol-formaldehyde	yellow	phenol 과 formaldehyde 냄새	강열하기 힘들
Polymer			
Polychlorotrifluoroethylene	yellow	약간 쓰는맛	산성연기
Polytetrafluoroethylene	yellow		연소되기힘들며 산성연기
Polyvinylchloride(PVC)	綠色바탕의 노랑색	특쓰는맛	산성연기
Polyvinylfluoride	연한 노랑색	"	" 또한 강열중 spark
Polyvinylidene chloride	綠色바탕의 黄色	"	산성연기
Rubber, hydrochloride	약간 연기가 나며 上同	코를 刺戟함	"
Urea-formaldehyde	불꽃 가장자리가 푸르며 연한 黄色	formaldehyde 와 고기와 같은 맛	강열하기 힘들며 알카리 성연기

2. 불꽃에서 옮겨 놓아도 계속 시료가 타는것

Rubber			
Acrylate	약간 연기가 나며 노랑색	과일냄새	—
Butyl	"	약간 단맛	—
Ethylene-Propylene	靑色바탕의 黄	양초타는것과 유사	—
Nitrile	acrylate 와 同	약간 매스꺼우며 단맛	—
Polybutadiene	"	"	—
Polyisoprene(天然, 合成)	"	코를 刺戟	—
Polysulfide	靑色	SO ₂	산성연기
Polyurethane	EPR 과 同	특쓰는 맛	—
Silicone	brightyellow-white	없음	회연기와 잔사
Styrene-butadiene	연기가 많고 黄色	styrene	—
Vinylpyridine (styrene-butadiene)	"	"	—
Plastic			
Acrylonitril-butadiene-styrene	와 同	"	—
Alkyd	연기가나고 黄色	"	—
Bitumene	"	"	—
Cellulose acetate	yellow	"	산성연기
Polymer			
Cellulose acetate butyrate	yellow	butyl acid	산성연기
Cellulose nitrate	"	camphor 와 비슷함	팔리타며 폭발성
Epoxide	orange-yellow smoky	코를 특찌름	—
Ethylcellulose	blue-green 바탕의 연한 노랑	나무타는 것과 유사	강열할 때 방울이 짐

Polyacrylonitrile	yellow	처음엔 cyanide와 같고 나중엔 나무타는 냄새	—
Polycarbonate	yellow, smoky	석탄산	처음 점화되기 힘들
Polyester(styrene 포함된것)	연기가 많고 靑色바탕의 黃	styrene	—
Polyethylene	靑色바탕의 黃	양초타는 냄새	녹이면 투명
Polyethylene terephthalate	yellow, smoky	단맛	투명하게 녹고 Fibre로 될 수 있음
Polyformaldehyde	연푸른색	formaldehyde	—
Polyisobutylene	yellow, smoky	약간 단맛	—
Polymethylmethacrylate	PE와 同	MMA	—
Polypropylene	"	양초타는 거와 유사	녹을때 투명
Polystyrene	polyester와 同	styrene	—
Polyurethane	PE와 同	톡쏘는맛	—
Polyvinylacetate	yellow, smoky	vinyl acetate	검정잔사
Polyvinylalcohol	"	불쾌하며 단맛	"
Polyvinyl-pyrrolidone	PE와 同	나무타는 거와 유사	점화하기 힘들
Shellac	푸른바탕의 감색에 가까운 黃	양초	—
Silicone	bright yellow-white	없음	흰연기와 잔사

D. 성분분석(Elemental analysis)

여기서는 未知物質의 特性을 나타낸 것인데 다시 말하면 질소나 유황 및 할로겐化合物에 對한 원소의 分析에 對하여 나타낸것이며 이것은 Table III에 羅列해 놓았다.

여기서도 配合된 製品이라던 이 中 配合藥品도 같이 析出되기 때문에 確認實驗에 障礙를 주니까 分析前에 試料를 溶劑에 抽出해야 한다.

만약 배합된 고무라던 가위로 조그맣게 잘라(시료約 2gr) 50ml의 methylethyketone(MEK)에 두번씩 15분간 各各 抽出을 하고나서 "비커"에 옮겨놓고 시계 접시로 덮고 증류탕에서 MEK를 揮發시켜 乾燥(100°C)에서 乾燥시킨다.

이 과정은 定量分析에 不適當하지만 질소, 硫黃(加黃物은 抽出해도 소량의 黃이 남아있다) 및 할로겐 化合物을 含有하고 있는 有機配合藥品을 除去하는 것이며 플라스틱일 때는 추출할 必要가 없지만 이 中 防害되는 配合藥品이 殘存해 있다는 것을 念頭에두어야 한다.

이 실험은 "Lassaigne"의 나트륨 融解法을 基礎로 하였는데 于先 約 0.02gr의 나트륨을 강열시험관(ignition tubu)에 넣은 다음 約 0.1gr의 試料를 가한다음 反應이 격렬히 일어나면서 우리가 빨갛게 될때까지 서서히 가하고 나서 시험관을 約 10ml의 끓는 증류수에 넣는다(이 과정은 매우 위험하기 때문에 주의) 이 混合物을 끓을 때 까지 加熱하고 여과하여 이 여과물로 다음 實驗을 하기 爲하여 4等分으로 한다.

(a) 窒素

여과물(1/4量)에 約 5%의 $FeSO_4$ 용액 3방울을

加하고 끓인다음 식혀 5^N 황산으로 酸性化한 다음 0.5N $FeCl_3$ 한방울을 가하면 $K_4(Fe(CN)_6)_3$ (prussian blue)의 푸른 沈澱物이 생기는데 이것으로 窒素가 含有한다는 것을 나타낸다. (여과지에 푸른색이 나타나도 마찬가지로)

(b) 硫黃

여과물에 5%의 nitroprusside 나트륨용액 3방울을 가하면 赤色으로 變한다. 이것으로 硫黃이 含有되었다는 것을 알 수 있다.

(c) 염소와 부롬

여과물을 5^N 窒酸으로 酸性化 시키고, 또한 이것이 窒素나 硫黃이 含有한다는 것을 알았으면, 이 溶液을 끓인후(2분) 0.1^N $AgNO_3$ 용액을 가하고, 몇 분 동안 aging 시키면 沈澱物이 생긴다.

만약 白色의 沈澱物이 생겨 암모니아수에 녹으면, 염소가 있다는 것을 나타내며 노란 沈澱物이 암모니아수에 溶解하지 않으면 부롬이 存在한다는 것을 나타낸다. "요오드"는 polymer에 含有되어있는 것이 없으며 불소는 臆전하지 않는다.

(d) 불소

우선 0.1%의 $ZrNO_3$ 와 0.1%의 alizarine red를 만들어 이 溶液에 여과지를 적서 乾燥하여 使用한다.(必要時 여러조각으로 하여 50% 빙초산으로 적셔놓는다) 여과물을 5^N 염산으로 中和시켜 한방울을 적어있는 시험지에다 떨어 뜨리면 붉은 점이 노랗게 變한다. 이것으로 불소가 含有되고 있다는 것을 알 수 있다. 만약 위 全部가 變化하지 않으면 이 試料는 炭素와 水素, 炭素만이나 수소만이나 산소만이고 그렇지 않으면 silicone

일 것이다.

未知試料를 Group 別로 羅列하면 Table III과 같다.

Table III 원소別로 區分한 polymer

Group 1 질소를 含有한 polymer	
Rubber	Plastics
Acrylonitrile-butadiene	Acrylonitrile-butadiene-styrene
Polyurethane	Casein(소량의 유황도 포함)
Vinylpyridine	Cellulose nitrate
	Melamine-formaldehyde
	Nylon
	Polyacrylonitrile
	Polyurethane e
	Polyvinylpyrrolidone
	Urea-formaldehyde
Group II 유황을 含有한 polymer	
Rubber	Plastic
Chlorosulfonated polyethylene (소량의 염소도 포함)	Casein(소량의 질소도 포함)
Polysulfide(다량)	
Group III 염소를 含有한 polymer	
Rubber	Plastic
Chlorinated butyl(소량)	Polychlorotrifluoroethylene (불소도 있음)
Chlorosulfonated Polyethylene (소량의 유황도 포함)	Polyvinylchloride
Polychloroprene(")	Polyvinylidene chloride
Group IV 브롬(Br)을 含有한 polymer	
Rubber	
Brominated butyl(소량)	
Group V 불소를 함유한 polymer	
Rubber	Plastic
Fluorinated rubber (염소도 포함)	Polychlorotrifluoroethylene (염소도 있다)
	Polytetrafluoroethylene
	Polyvinylfluoride

E. 最終 確認 識別法

Table III에서와 같이 未知試料를 區別하였는데 實際적으로 考慮할 點도 있다.

Group(i) 窒素를 含有하는 polymer 고무

여기에 屬한 3가지 고무는 下記와 같이 區別할 수 있다.

〈實驗 1〉 우레탄 고무에 對한 확인法

Group VI 질소, 유황, 할로젠化合物을 含有하고 있지않는 polymer

Rubber	Plastic
Acrylate(소량의 염소도 포함)	Alkyd
Butyl	Bitumen
Ethylene-propylene	Cellulose acetate
Natural rubber(소량의 질소포함)	Cellulose acetate-butyrate
Polybutadiene	Ethylcellulose
Polyisoprene	Epoxide(질소도포함)
Silicone	Phenol-formaldehyde (질소도 포함)
Styren-butadene	Polycarbonate
	Polyester
	Polyethylene
	Polyethylene terephthalate
	Polyformaldehyde
	Polyisobutylene
	Polymethylmethacrylate
	Polypropylene
	Polystyrene
	Polyvinylacetate
	Polyvinylalcohol
	Shellac
	Silicone

1ml의 진한 黃酸을 4ml의 물에 加하고 여기에 約 0.05gr의 시료를 넣어 몇 분동안 끓여 관찰하던 우레탄 고무는 分解하지만 vinylpyridine과 nitrile 고무는 영향을 받지 않는다.

〈實驗 2〉 Vinylpyridine 고무에 對한 確認法

約 0.1gr의 試料를 約 0.2gr의 KOH로 融解하여 식힌후 2ml의 물로 攪拌하여 맑은 濾液은 濾아 내버리고 5% HCl로 酸性化하여 과잉의 酸(2ml)을 加한후 여기에 Mayer 試藥(3gr의 HgCl₂과 10gr의 KI를 200ml 물에 녹인다)을 加하여 관찰하면 黃色 沈澱物(加熱하면 없어짐)이 생기는데 이것으로 確認된다.

〈實驗 3〉 nitrile 고무에 對한 確認法

實驗 1과 2에서 反應이 일어나지 않으면 nitrile 고무로 確認할 수 있다.

플라스틱

이것은 實際적으로 系統의은 아니지만 어느 程度 빠른 結果를 가져다 줄 것이다.

〈實驗 4〉 ABS에 對한 確認法

이 實驗⁽³⁾은 styrene 存在與否에 따라 左右되는 것인데 約 1gr의 試料를 air condenser를 利用하여 진한 窒酸 20ml로 融解시키고 이것을 100ml의 물에 넣고

ether (2×50ml)로 抽出하고 이 抽出物을 물(2×50ml)로 洗滌하고 난뒤 ether 층은 1^N NaOH(2×25ml) 용액으로 洗滌한다.

알칼리로 된 이 溶液을 攪拌하면서 진한 염산으로 酸化시키고 난뒤 과잉의 酸 20ml을 加한後 5gr의 아연을 加한 후 증류탕에서 20분간 加熱하고 5°C 이하로 冷却시킨후 NaNO₃ (0.1gr을 2ml에 녹여 使用함)를 加한다. 여것을 β-naphthol 溶液에 넣으면 鮮명한 赤色이 나타난다. 이것으로 styrene 이 存在하는 것을 알 수 있다.

〈實驗 5〉 Casein 에 對한 確認法

約 0.2gr의 試料를 2ml의 진한 窒酸에 녹여 5분동안 加熱하고 난뒤 식혀 과잉의 5^N 암모니아수를 加하여 觀察해 보면 오랜지色이 나타나는데 이것으로 phenol group을 含有한 단백질이라는 것을 알 수 있다.

〈實驗 6〉 cellulose nitrate 에 對한 確認法

約 0.02gr의 試料를 1ml의 아세톤에 녹여 이것을, 5%(W/V)의 황산과 diphenylamine의 混合液으로 방울방울 떨어트리면 검푸른色을 띄고있는 과잉의 di-phenylamine 溶液이 褐色으로 變한다.

〈實驗 7〉 Melamine-formaldehyde⁽⁴⁾에 對한 確認法

約 0.5gr의 試料에 80%의 초산 25ml를 加하여 30분동안 溶融시킨후 식혀 여과하고 이 여과물을 蒸溜蕩에서 蒸發점시로 蒸發乾固시켜 殘渣는 蒸溜蕩에서 가루로 만들어 (約 5分間) 여기다 2ml의 물을 加한다.

여과물엔 한방울의 picric 酸 포화용액을 떨어 뜨리면 黃色의 沈澱物이 생김으로 melamine 이 含有한다는 것을 알 수 있다. Urea-formaldehyde를 實驗할 때도 同一한 操作으로 하면 된다. melamine formaldehyde 樹脂나 成型가루는 〈實驗 8〉에 依해 確認되나 moulding 제품은 그렇게 信憑性이 없다.

〈實驗 8〉 Formaldehyde⁽⁵⁾에 對한 確認法

1.5ml의 진한 黃酸을 1ml의 물에 가한뒤 이 溶液에 몇조각의 chromotropic 酸을 加하여 여기다 約 0.01gr의 試料를 가한 다음 10分間 65~75°C에서 加熱한다. 加熱途中 violet 色이 나타나면 formaldehyde가 存在한다는 것을 나타낸다. 特히 moulding powder나 樹脂엔 좋은 結果를 얻는다.

〈實驗 9〉 Nylon⁽⁶⁾에 對한 確認法

飽和된 o-nitrobenzaldehyde를 2^N의 NaOH 溶液에 넣고 이것을 여과지에 적셔 約 0.05gr의 試料를 넣은 강열시험관 入口에 가져다 놓고 徐徐히 加熱하면 分解가 일어나며 Nylon 66는 시험지에 연보라색을 띄지만 다른 Nylon은 色갈이 나타나지 않는다.

Nylon에 對한 確認法은 이 外 Claper et al⁽⁷⁾의 chromatography 法이 紹介되고 있다. 直線상의 Nylon은 獨特한 融點을 가지고 있기 때문에 融點을 測定해도 도움이 될 것이다. Nylon의 融點을 적어보면 大概 다음과 같다.

Nylon 6 : 215°C

Nylon 6.6 : 260°C

Nylon 6, 10 : 220°C

Nylon 11 : 185°C

또한 m. p의 값이 一定치 않으면 이중에 nylon의 共重合物이 共存한다는 것을 暗示한다.

〈實驗 10〉 Polyacrylonitrile 에 對한 確認法

여기서의 焦點은 pyrolysate에서 cyanide를 檢出하는데 左右된다. 約 0.05gr의 試料를 強熱시험관에 넣고 加熱하면 검은 褐色의 液이 되는데 이것을 試驗管에 옮긴다음 5^N NaOH 溶液 0.5ml와 3방울의 Ferrous sulfate(約 5%)을 加한후 끓이고 5^N 黃酸으로 酸化시키고 0.5^N FeCl₃ 溶液 한방울을 加하면 Ferrocyanide (prussian blue)의 푸른 沈澱物이 생긴다. 이것으로 cyanide가 存在한다는 것을 알 수 있으며 이것을 여과지에 點적해보면 色이 더욱 뚜렷히 보인다.

〈實驗 11〉 Polyurethane 에 對한 確認法

이것과 Nylon을 化學적으로 區別하기에는 困難點이 많지만 참고 7에 있는것과 같이 chromatography 法으로 可能하다. 1, 6-hexamethylene과 1, 4-butanediol로부터 만드는 線上 우레탄의 融點은 約 180°C이다.

〈實驗 12〉 Polyvinylpyrrolidone⁽⁸⁾에 對한 確認法

約 0.05gr의 試料를 10ml의 물과 0.01^N의 I₂ 溶液 1ml에 加하고 blank와 比較 해보면 polyvinylpyrrolidone이 含有하고있는 試料는 진한 요오드色이 나타나며, PVA는 푸른色을 나타낸다.

〈實驗 13〉 Urea-Formaldehyde⁽⁹⁾에 對한 確認法

約 0.05gr의 試料를 20% 초산용액 25ml에 넣고 30분동안 용해하여 식혀 여과하고 여과물에 xanthrol 溶液 2ml(1%의 메타놀 包含)를 加한후 2分 程度끓인다. 만약 白色의 沈澱物이 생기면 Urea가 있다는 것을 알 수 있다.

Group(ii) 硫黃을 함유하고 있는 polymer

이 group에서는 polysulfide만이 硫黃을 많이 含有하고 있어서 Hypalon 및 casein은 少量의 硫黃과 함께 염소와 질소도 함께 있다. 그러므로 充填劑에 無機 硫黃이 함께 共存해서 positive로 나타날때도 있다. polysulfide 일때는 뚜렷한 結果를 나타낸다.

〈實驗 14〉 Polysulfide 고무(Thiokal[®])에 對한 確

認法

約 0.05gr 의 試料을 冷却한 2ml 의 窒酸에 떨어 뜨리면 褐色의 연기와 함께 猛烈한 反應을 일으키는데 이것으로 polysulfide 의 存在를 일으켜 준다.

Group(iii) 염소를 含有하고 있는 polymer

아래와 같은 方法으로 3 가지의 고무를 確認할 수 있다.

〈實驗 15〉 Polychloroprene 고무에 對한 確認法

約 0.05gr 의 試料을 2ml 의 窒酸에 끓이면 褐色의 연기가 發生하면서 分解가 일어난다. chlorinated butyl 과 Hyparon^R 은 이 操作에 影響을 받지 않는다.

〈實驗 15〉 Chlorinated Butyl 고무에 對한 確認法

이 實驗⁽¹⁰⁾에서는 pyrolysate 에서 isobutylene 의 存在與否에 左右된다. 여과지를 HgSO₄ 溶液(1gr 의 HgO 를 끓는 5^N H₂SO₄ 20ml 에 녹여 사용함)으로 거쳐 乾燥치 않고 使用하는데 이것을 約 0.2gr 의 試料이 있는 強熱試驗管 入口에 끼워 가열해 주면 分解를 일으키면서 밝은 黃色을 띄운다.

〈實驗 17〉 Chlorosulfonated polyethylene (Hypalon)에 對한 確認法

實驗 15와 16에서 negative 로 나타나는 것으로 알 수 있다.

Group (iii) 플라스틱

polychlorotrifluoroethylene 은 多量의 불소가 含有하기 때문에 이것을 念頭에 두고 實驗해야하며 다른 3 가지로 區力한다.

〈實驗 18〉 PVC 에 對한 確認法⁽¹¹⁾

約 0.05gr 의 試料을 5ml 의 pyridine 에 녹여 熱湯에서 加熱하고 여기에 2%의 메타놀용액에 0.5ml 의 NaOH 용액의 混合液을 加하면 PVC 나 vinylchloride 의 共重合물이 存在하는 物質에는 갈색을 나타내고 最終적으로 褐色의 沈澱物이 생긴다.

〈實驗 19〉 Polyvinylidene chloride⁽²⁾에 對한 確認法

約 0.05gr 의 試料을 熱湯에서 加熱하여 morpholine 에 녹인다. 約 2分後 溶液은 dark red brown 이 되며 約 5分後는 溶液이나 polymer 는 거의 全部 검게되는데 이것으로 polyvinylidene chloride 나 vinylidene chloride copolymer 가 含有한다는 것을 나타낸다.

〈實驗 20〉 Rubber hydrochloride 에 對한 確認法

實驗 18과 19에 negative 로 나타내면 알 수 있다.

約 0.01gr 의 試料을 5ml 의 tetrachloroethane 에 넣으면 rubber hydrochloride 는 溶解하지만 다른것은 不溶이다.

Group(IV) 부름을 함유한 polymer 類

Brominated butyl 고무만이 부름을 含有하고 있고, 實驗 16에서 positive 로 나타난다.

Group(V) 불소를 함유한 polymer 類

Group(V) 고무

여기서는 chlorotrifluoroethylenevinylidene fluoride와 perfluoropropylene-vinylidene fluoride 가 있는데 前者는 염소를 함유하고 있지만 後者는 그렇지 않기 때문에 區別 할수있다.

Group(V) platic 類

polychlorotrifluoroethylene 만이 염소를 含有하기 때문에 성분분석으로 確認할 수 있으며 polytetrafluoroethylene 과 polyvinylfluoride 는 Table II 에서와 같이 불꽃 實驗으로 確認할 수 있다.

Group(VII) 窒素, 硫黃 및 할로젠 化合物이 包含되며 있지않는 polymer 들

Group (VI) 고무

約 0.05gr 의 試料에 2ml 의 진한 窒酸을 넣고 몇분간 끓인후 이것이 分解가 일어나는지 관찰한다. 만약 分解가 일어나면 實驗 A에 따르고 그렇지 않으면 實驗 B의 方法을 따른다.

〈實驗 A〉

여기서는 3 가지의 고무가 진한 窒酸에 分解가 일어나며 다음과 같이 區別할 수 있다.

〈實驗 21〉 天然고무와 Polyisoprene 에 對한 確認法

約 0.1gr 의 試料에 5ml 의 크롬산(CrO₃, 2g+5ml H₂O) 溶液을 加하고 1.5ml 의 진한 黃酸을 加하여 蒸溜湯에서 加熱하면 몇分後 초산 냄새가 난다. (polyisoprene 이 存在) 만약 위 實驗에 positive 이면 Weber 의 color test⁽³⁾를 行한다.

0.05gr 의 試料에 10%의 사염화 탄소와 부름의 혼합액 5ml 를 加하고 water bath 에서 加熱한후 10%의 CCl₄ 와 phenol 의 混合液 5ml 를 가하면서 소량(約 0.5ml) 이 될때까지 계속 가열한다.

만약 polyisoprene 이 存在하면 violet 을 띄우는데 天然고무나 polyisoprene 은 positive 로 나타내지만 알카리로 처리한 再生고무는 그렇지 않고 再生고무와 polyisoprene 이 共存해 있어도 violet 色이 나타나며 또한 Butyl 고무에도 positive 를 나타낸다.

〈實驗 22〉 SBR 에 對한 確認法

이 實驗⁽³⁾은 styrene 에 따라 左右되는 것으로 約 1gr 의 試料을 實驗 4와 같은 方法으로 하면된다.

〈實驗 23〉 Polybutadiene 고무에 對한 確認法

實驗 21 과 22 에 negative 로 나타내면 이것인지 알 수 있다.

〈實驗 B〉

여기서는 아직 남아있는 卽 acrylate 나 butyl 이나 EPR 및 silicone 고무는 實驗 A 와 같은 진한 窒酸에 는 녹지 않는다. 그러나 이것들은 Table II 에 表示한 것 처럼 불꽃실험으로 區別 할 수 있으므로 다음과같이 빠르게 實驗할 수 있다.

〈實驗 24〉 Acrylate 에 對한 確認法

約 0.019g 의 試料를 5ml 의 초산으로 몇 分 끓인후 관찰해보면 심하게 膨潤되어 있다.

〈實驗 25〉 Butyl 고무에 對한 確認法

이 實驗⁽¹⁰⁾도 isobutylene 의 含有에 따라 左右되는데 約 0.2g 의 試料를 實驗 16과 같은 方法으로 한다.

Isoprene 을 含有하고 있는 butyl 고무는 Weber 의 Color test(實驗 21 參考)에 positive 로 나타나지만 實驗 16에 positive 를 일으키는 polyisobutylene 과 고무와 는 差異가 있다.

〈實驗 26〉 Silicone 고무에 對한 確認法

約 0.2g 의 試料를 spatula 에 놓고 强熱시켜 이 불꽃을 時計접시 中央에 놓는다. silicon 이 含有하면 이 접시에 흰것(silica)으로 coating 되며 이 접시는 식혀 불화수소 酸(HF)으로 덮어두면 silica 는 녹고 water bath 上의 溶液은 날라가 어떠한 殘渣도 남지 않는다.

〈實驗 27〉 EPR 에 對한 確認法

實驗 24~26에 negative 로 나타내면 EPR 인지 알 수 있다.

Group (VI) 플라스틱類

〈實驗 28〉 Alkyd 에 對한 確認法

Table I 에서와 같이 이것에 架橋를 하는 線上의 polyester 나 diallyl phthalate 로 重合할 수 있다. 線上의 polyester 는 alkyd 의 架橋 形態로 되어 있으며 모두가 phthalate 成分을 갖고 있기 때문에 아래의 같은 phthalate 試驗에 positive 로 나타난다.

0.5ml 의 물과 2ml 의 진한 黃酸 混合液에 0.05g 의 試料를 넣고 몇 分동안 끓인후 식히고 다른 試驗管에 0.1g 의 phenol 을 넣고 여기다 위 液(0.5ml)을 加한後 몇 分間 끓여 여과한후 여과물을 5N NaOH 溶液으로 알카리화 하면 phenolphthalein 의 붉은색을 나타낸다.

〈實驗 29〉 Bitumen 에 對한 確認法

뜨거운 Bitumen 은 獨特한 냄새를 풍기기 때문에 簡單히 確認할 수 있다. (Table II 參考)

〈實驗 30〉 Cellulose polymer 에 對한 確認法

이 實驗 卽 Molisch 試驗에서는 約 0.05g 의 試料에 1ml 의 물과 chloroform(10% W/V)에 α -naphthol 로 만든 混合液 2 방울을 가하여 혼든다음 4ml 의 진

한 황산을 加하면 層이 생기며 cellulose 를 包含한 polymer (cellulose nitrate 는 除外)가 存在하면 層과 層 사이에 violet 의 ring 이 생기며 혼들면 violet 溶液이 된다. 만약 positive 로 나타내면 0.01g 의 試料를 water bath 上에서 5ml 의 톨루엔을 加하고 끓이면 ethylcellulose 는 溶解하지만 cellulose acetate 와 cellulose acetate-butyrate 는 溶解하지 않는다. 그러나 cellulose acetate 는 Table II 에서와 같이 불꽃실험으로 쉽게 區別할 수 있다.

또한 cellulose acetate 일때는 約 0.01g 의 試料를 5ml 의 아세톤과 함께 water bath 上에서 끓이고 觀察해보면 cellulose triacetate 는 不溶이지만 secondary cellulose acetate 는 溶解하며 solvent 가 chloroform 일 때는 cellulose triacetate 는 溶解하고 secondary cellulose 는 不溶이다.

〈實驗 31〉 Epoxide 에 對한 確認法

4, 4'-dihydroxydiphenyl-2, 2-propane 을 主軸으로한 epoxide 는 다음 試驗⁽¹²⁾에 positive 로 나타난다.

約 0.02g 의 試料를 1ml 의 진한 黃酸으로 녹인 후 식히고 1ml 의 진한 窒酸을 加한後 이 溶液을 1^N NaOH(100ml) 溶液에 넣으면 赤색이 된다.

〈實驗 32〉 Phenol-formaldehyde⁽²⁾에 對한 確認法

Millon's reagent(진한 窒酸 10ml 에 수은 10g 을 녹이고 20ml 의 물로 희석함)를 만들어(沈澱物은 버림) 이 溶液 1ml 에 0.05g 의 試料를 加하여 2分間 끓여 觀察하면 赤색으로 나타나며 어떤 protein 도 이와 同一한 結果를 얻는다. 實驗 8 인 Formaldehyde 에서는 moulding powder 와 resin 이 positive 로 나타난다.

〈實驗 33〉 Polycarbonate 에 對한 確認法⁽¹³⁾

約 0.1g 의 試料를 强熱試驗管에 넣고 솜뭉치로 막고 加熱한 다음 솜뭉치를 1%의 메타놀과 p-dimethylaminobenzaldehyde 의 混合液 2ml 와 1 방울의 5^N HCl 를 加하면 푸른색이 나타난다.

〈實驗 34〉 Polyester 에 對한 確認法

이것도 恒常 phthalate 를 含有하고 있기 때문에 實驗 28에 positive 로 나타난다.

〈實驗 35〉 Polyethylene 에 對한 確認法

polyethylene 과 polypropylene 은 Table II 와 같이 불꽃 實驗으로 쉽게 區別할 수 있으며 比重은 1 보다 작기 때문에 물에 뜨지만 化學적으로 區別하기에는 容易하지 않다. 그러나 아래와 같은 融點이나 比重으로 判別할 수 있다.

	m. p	Sp. Gr.
law density PE	110—115°C	0.92
high density PE	130—135°C	0.96

polypropylene 145—150°C 0.91

〈實驗 36〉 Polyethylene terephthalate⁽⁶⁾에 對한 確認法

2^N NaOH 溶液에 飽和된 o-nitrobenzaldehyde 溶液을 여과지에 적셔 이것을 試料 約 0.05gr 를 넣은 強熱試驗管의 入口에 갠다놓고, 徐徐히 加熱하면 試料는 分解를 일으키어 poethylene terephthalate 가 存在하면 試驗紙에 green-blue 로 나타난다.

〈實驗 37〉 Polyformaldehyde 에 對한 確認法

여기서도⁽¹⁴⁾ formaldehyde 에 左右되는 것이다. Chromotropic acid(0.05gr)를 2ml 의 濃한 黃酸에 混合하고 上層液 한 방울을 內徑이 約 2mm 가 되는 玻璃管 끝에 놓고 이 방울을 試料 0.05gr 을 強熱試驗管에서 加熱된 入口에 가까이 하면 purple 色이 생긴다. 이것으로 polyformaldehyde 가 存在한다는 것을 알 수 있으며 다른 formaldehyde 를 含有한 polymer 들도 이에 準하지만 加熱時間이 오래 걸린다.

〈實驗 38〉 Polyisobutylene 에 對한 確認法

實驗 16과 같은 方法으로 한다.

〈實驗 39〉 Polymetamethylacrylate⁽¹⁵⁾에 對한 確認法

約 0.1gr 의 試料를 強熱試驗管에서 加熱한후 1ml 의 濃한 질산을 加하여 끓이고 난후 식히고 여기에 0.5ml 의 물과 約 0.1gr 의 NaNO₂ 를 加하면 permanentblue 色이 생기는데 이것으로 MMA 가 存在하는지 알 수 있다.

〈實驗 40〉 Polypropylene 에 對한 確認法

實驗 35를 참조

〈實驗 41〉 Polystyrene 에 對한 確認法

PS 를 含有하면 實驗 4 와 같은 方法으로 行한다.

〈實驗 42〉 Polyvinyl acetate⁽⁶⁾에 對한 確認法

于先 0.1gr 의 I₂ 와 KI 1gr 을 10ml 의 물과 10ml 의 에타놀 混合液에 녹여 2N HCl 로 100ml 되게 만든 Iodine reagent 를 만든다.

約 0.05gr 의 試料를 1ml 의 요오드 試藥으로 덮어두면 濃한 붉은 色으로 나타나며 물을 加하면 색은 더욱 鮮明하게 된다.

〈實驗 43〉 PVA 에 對한 確認法⁽⁶⁾

約 0.02g 의 試料를 5ml 의 물에 녹여서 이에 上記 요오드 試藥 5 방울을 加하면 푸른색이 곧 發色된다

〈實驗 44〉 Shellac 에 對한 確認法⁽¹⁶⁾

約 0.05g 의 試料를 1ml 의 에타놀에 녹여 따듯히 하거나 식히고 約 1ml 의 물을 加하면 우유와 같은 白色沈澱物이 생긴다. 여기에 5^N NaOH 溶液 2 방울을 加하면 붉은 色이 나타난다. (염소로 漂白한 shellac 은 褐色을 띄운다) 또한 5^N HCl 로 酸性化 시키면 이 色

은 없어진다.

〈實驗 45〉 Silicone 에 對한 確認法

實驗 26의 方法으로도 되지만 glass fibre 를 含有한 것은 그렇게 용이하게 타지 않는다. 試料를 태운後 白色灰分이 남아 있으면 silicone 을 나타내지만 silica 는 充填劑와 함께 있지않다. 이 灰分은 實驗 26과 같이 불화수소산(HF)으로 處理하면 된다.

無機 充填劑와 顔料에 對한 識別法

고무나 플라스틱과도 달리 無機充填劑나 顔料의 確認法은 系統的으로 區別할 수 있다. 一般의 方法으로도 이러한 物質을 應用할 수 있으나 여기서는 약간의 差異가 있지만 이것은 아래와 같은 念頭에서이다. 卽

(1) 아래(Table IV)와 같은 물질이 普遍的으로 使用되기 때문에 確認試驗을 制限한다.

(2) 어떤 充填劑나 顔料는 酸에 不溶인것도 있어 이러한 難點을 다음 페이지에 서술하였으며 充填劑나 顔料의 確認實驗에 關한 過程을 아래와 같이 적을 수 있다.

- (A) 試料채취
- (B) 豫備實驗
- (C) 不溶性分에 對한 實驗
- (D) 溶解性物質에 對한 實驗
- (E) 結論

Table IV 一般의인 無機充填劑와 顔料

品명	화학적 조성	색상
Alumina	Al ₂ O ₃	white
Aluminium silicate	xAl ₂ O ₃ ·ySiO ₂	"
Antimony sulphide	Sb ₂ S ₃	orange
Asbestors	3MgO·4SiO ₂ ·2H ₂ O	white
Barytes. Blanc fixe	BaSO ₄	"
Bentonite clay	MgO·Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ ·nH ₂ O	"
Cadmium sulphide	CdS	yellow
Calcium silcate	CaSiO ₃	white
China clay	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	"
Chrome green	Cr ₂ O ₃	green
Chrome yellow	PbCrO ₄	yellow
Litharge	PbO	"
Lithopone	BaSO ₄ /ZnS	white
Magnesia	MgO	white
Magnesium carbonate, basic	xMgCO ₃ ·yMg(OH) ₂ ·nH ₂ O	"
Red ochre	Fe ₂ O ₃	red
Silica	SiO ₂	white
Talc	MgO·4SiO ₂ ·H ₂ O	"
Titanium dioxide	TiO ₂	"

Ultramarine	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$	blue
Vermilion	HgS	red
Whiting	CaCO_3	white
Zinc carbonate	ZnCO_3	"
Zinc oxide	ZnO	"
Zinc sulphide	ZnS	"

(A) 試料의 採取

아래와 같은 2 가지 形式이 있다. 卽

(1) polymer 와 配合할 수 있는 순수한 무기 充填劑와

(2) 配合物質과 無機充填劑가 서로 混合되어 있는 경우

(1)은 別問題가 없지만 (2)의 境遇는 于先 實驗前에 有機物을 除去해야 한다. 方法은 灰化시킴으로 이룩할 수 있다. 卽 約 5g의 試料를 crucible 에 옮겨 카아본이 없어질때까지 強熱하고 식혀 (1)의 方法으로 한다. 그러나 이와같이 急하게 만든 灰分은 定量分析에 適合치 못하다. 그리고 다음의 “실험할 無機物”이라는 述語는 (1)이나 (2)의 物質을 말한다.

(B) 豫備實驗

여기서는 “實驗할 無機物”의 性質을 實驗한다.

1. 色相

色相은 Table IV 에 있는 것과 같으며 熱에 依한 色相變化도 考察하여야 하는데 이것은 約 0.1g의 試料를 spatula 에 놓고 加熱하던지 灰化作業으로 觀察하며 配合된 物質은 有機顏料도 수반할지 모르기 때문에 原色이 나타나지 않을 때도 있다. 그러나 加熱中 有機顏料는 分解하기 때문에 別問題는 아니며 몇몇 無機顏料 (S_2S_3 는 白色으로 變하고 Vermilion(HgS)는 黑色으로 變함)는 熱에 依해 色相이 變하고 分解한다는 것을 항상 염두에 두어야 하며 더욱이 티타늄이나 아연化合物의 充填劑는 더욱에는 黃色이지만 차가울 때는 白色으로 된다.

2. Carbonate 와 Sulfide 에 對한 實驗

約 0.3g의 試料를 5^N 염산 溶液 5ml 에 넣고 더욱게 해주어 만약 깨스가 發生하면 5ml 수산화 바륨 포화용액에 끼운다. carbonate 가 있으면 無色으로되며 또한 發生한 깨스는 초산납 종이에 접근시키면 검게되는 데 이것으로 sulfide 가 存在한다는 것을 알수있다.

3. 염산에 溶解

이것은 5^N HCl 에 溶解하는지 그렇지 않는지가 key-point 이다. 萬若 完全히 溶解되면(不純物이 共存하면 그렇지 않을때도 있다) C 인 “不溶性分에 對한 實驗”에 適用할 必要도 없이 “D 溶解性 物質에 對한 實驗”

으로 들어가면 된다. 그러나 完全히 녹지 않으면 두가지 行해야 한다. 왜냐하면 無機物質은 두가지가 함께 포함 될수도 있고 部分的으로 溶解되는 것도 있기 때문이다.

C. 不溶性分에 對한 實驗

1. Titanium

약 0.25g의 試料를 約 1g의 NaHSO_4 로 融解하고 식혀 10ml의 물로 희석하여 2 等分하여 아래와 같이 實驗한다.

(i) 1/2 溶液에 2ml의 5^N 염산과 0.5g의 아연 가루를 加하여 約 10분간 aging 시켜 觀察하면 violet 색이 나타남으로 Ti가 含有한다는 것을 알수 있고

(ii) 나머지 1/2 溶液에 1ml 5^N 황산과 3 방울의 과산화수소를 加하면 卽刻의으로 오렌지색이 나타나는 데 이것으로 Ti가 있다는 것을 再確認해 준다.

2. Ba, Pb, silicate 및 sulfate 에 對한 確認法

니켈 Crucible 에 融劑(約 4g)를 半程度 넣어 녹아서 붉게 될때까지 계속 加熱하면서 試料 約 1g을 充分히 反應이 일어날때까지 少量씩 添加한다.

crucible 과 內容物을 식혀 50ml의 끓는물에 넣고 固體分이 完全히 없을때까지 끓인후 浮乳物은 지어 2 等分하는데 하나는 20ml(i) 또 하나는 30ml(ii)로 하여 下記와 같이 使用한다.

(i) 浮乳物은 여과하고 여과물 (F)와 殘渣 (R)는 아래와 같이 行한다.

(F) 5ml의 여과물을 2 等分하여 a) 4ml, b) 1ml로 나누어 다음과 같이 實驗한다.

a) 溶液을 5^N HCl로 酸性化시켜 0.5^N 바륨 클로라이드 0.5ml를 加하면 白色沈澱物이 생기는데 이것으로 sulfate 가 含有한다는 것을 알수 있다.

b) 溶液에 同量의 암모니움 폴리브레이트 시약 [45g의 ammonium molybdate($4\text{H}_2\text{O}$)을 진한 암모니아수 40ml와 60ml의 물에 녹인 다음 120g의 NH_4NO_3 를 가하여 1^l로 만든다.]와 3 방울의 SnCl_2 溶液(無水 SnCl_2 1g를 2ml의 진한 염산에 넣고 20ml의 물을 넣은 다음 처음의 白色沈澱物이 녹을때까지 5^N NaOH를 加함)을 加하여 溶液을 빙초산으로 酸性化시키고 이 溶液에 같은 5^N 염산을 加하면 진한 靑色이 나타남으로 silicate 가 含有한다는 것을 나타내며 연한 綠色은 negative 이다. 아울러 이 實驗은 매우 예민하기 때문에 空試驗도 함께 하여야 한다.

(R) 殘渣에 5%의 빙초산 5ml를 넣고 흔든다음 濾漚하고 이 濾漚物에 몇방울의 0.5^N K_2CrO_4 를 加하면 黃色沈澱物이 생기는데 이것은 바륨이나 납이 含有한다는 것을 나타낸다.

여기에 과잉의 5^N NaOH를 加하면 萬若 鉛이 含有

하면 黃色沈澱物은 녹지만 바리움이 있을 때는 그렇지 않다. 또한 沈澱物이 溶解하지 않을 때는 여과 하고 여과물을 빙초산으로 再酸化시켜 이때 黃色의 沈澱物이 생기면 바리움이나 鉛 둘다 共存한다는 것을 알 수 있다.

(ii) 浮乳物을 진한 염산으로 酸化시키면 다음 다시 과잉(2ml)의 염산과 5^N 황산 2ml로써 加하고 이것을 蒸發접시에 담아 蒸發乾固시킨다.

萬若 위 實驗에서 silicate가 含有한다는 것을 알았으면 접시와 殘渣는 濾에 넣어 30分間 115°C에서 乾燥시키지만 Silicate가 含有하지 않을 때는 할 必要가 없으며 殘渣는 5^N의 염산溶液 20ml를 넣고 저으면서 加熱시켜 여과하고 여과물은 다음 段階 卽 “溶解物에 對한 實驗”에 應用한다.

(D) 溶解物에 對한 實驗

(實驗 1.) Sb, Cd 및 Hg 에 對한 確認法

試料는 위의 (ii)의 것을 利用하던지 그렇지 않으면, 約 1g의 試料를 5^N 염산 20ml로 녹여 使用한다.

여기에 尤化수소 氣를 通過시켜 沈澱이 생기지 않으면 아래 “實驗 2”에 使用하며 沈澱이 생기면, 계속 尤化수소 氣를 通過시켜 沈澱이 끝날 때까지 行하고 이것을 여과하여 여과물(F)과 殘渣(R)는 아래와 같이 處理한다.

(F) 여과물중 1ml를 取하여 10ml의 물로 稀釋하여 이것을 尤化수소 氣에 通過시킨다. 沈澱이 생기지 않으면 稀釋하지 않은 原溶液으로 아래 “實驗 2”에 使用하고 沈澱이 생기면 나머지 여과물을 稀釋하여 尤化수소 氣에 通過시켜 다시 여과하여 殘渣는 버리고 여과液은 約 20ml 되게 蒸發시켜 “實驗 2”에 利用한다.

(R) Sb₂S₃(오렌지色)과 CdS(黃色) 및 HgS(黑色)를 含有하고 있는 殘渣를 2^N NaOH 10ml를 加하여 따뜻하게 해준다음 여과하여 여과액(f)과 殘渣(r)는 下記와 같이 實驗한다.

(f) 여과液을 5^N 염산으로 酸化하여 尤化수소 氣에 通過시키면 오렌지 色의 沈澱物이 생기는데 이것으로 안티몬이 存在한다는 것을 알 수 있으며 이 沈澱物을 2 ml의 진한 염산으로 녹여 0.5g의 아질산 나트륨(NaNO₂)을 加하고 여기에 한방울의 Rhodamine-B 試藥(이것은 15g의 KCl과 2^N 염산 100ml과 0.05g의 Rhodamine B의 混合液)을 加하면 赤色의 試藥이 青色으로 變한다. 이것으로 안티몬이 含有한다는 것을 알 수 있다.

(r) CdS(黃色), HgS(黑色)이 包含되었을 것이라 推測되는 殘渣를 5^N 질산 10ml를 加하여 몇분간 끓여 여과하고 여과액(a)과 殘渣(b)는 下記와 같이 處理한다.

(a) 여과액을 5^N 암모니아수로 알칼리화하여 尤化수

소 氣에 通過시키면 黃色沈澱이 생기는데, 이것으로 카드니움이 含有한다는 것을 確認할 수 있다.

(b) 殘渣를 3ml의 진한 염산과 1ml의 아질산(HN O₂) 混合液에 녹여 10ml의 물로 稀釋하고 여기에 尤化수소 溶液에 여과하여 떨어 뜨린다.

白色沈澱物이 加熱途中 灰色으로 變하는데 이것으로 水銀이 含有한다는 것을 確認할 수 있다.

(實驗 2.) 알루미늄, 크롬 및 철에 對한 確認法

上記 “實驗 1”에서 얻은 溶液을 尤化수소 氣가 없어질 때까지 끓인후 約 2g의 尤化암모늄을 加하고 알칼리성이 될 때까지 5^N 암모니아수를 加하고 溶液을 1分間 끓인다.

萬若 沈澱이 생기지 않으면 “實驗 3”에 利用하며 沈澱이 생기면 여과하고 濾液은 “實驗 3”에 使用하며 殘渣(R)는 下記와 같은 方法으로 實驗한다.

(R) Al(OH)₃(白色), Cr(OH)₃(灰色) 및 Fe(OH)₃(褐色)을 包含하고 있을지도 모르는 殘渣를 증발 접시에 담아 10ml의 물로 洗滌하고 여기다 0.5g의 Na₂O₂를 加하여 酸素發生이 中斷될 때까지 끓인후 여과하고 여과액(f)과 殘渣(r)는 아래 方法으로 處理한다.

(f) 殘渣를 5^N 염산 5ml에 녹여 0.5^N의 K₄Fe(CN)₆ 몇 방울을 加하면 青色沈澱(prussian blue)이 생기는데 이것으로 鐵이 含有한다는 것을 알 수 있다.

(f) 여과물을 2等分한다.

(i) 萬若 여과液이 黃色을 띄우면 “크롬”이 含有되어 있다는 것을 豫測하며 溶液을 氷초산으로 酸化하여 0.5^N의 “초산남” 몇 방울을 떨어뜨리면, 黃色沈澱이 생기는데 이것으로 “크롬”이 含有되었다는 것을 알 수 있다.

(ii) 나머지 1/2 溶液에 2g의 尤化암모늄을 加하고 끓이며 “제리” 모양의 白色沈澱物이 생기면, “알루미늄”이 含有한다는 것을 豫測할 수 있으며 이것을 濾過하여 沈澱物을 증발접시에 옮겨 強熱한 後 이 殘渣를 0.3^N의 “질산코발트” 溶液 몇 방울을 加하여 적셔서 다시 沸게 強熱한다.

強熱後 溶解하지 않는 青色物質로 “알루미늄”이 存在한다는 것을 알 수 있다.

(實驗 3.) 아연에 對한 確認法

“實驗 2”에서 얻은 溶液에 尤化수소 氣를 通過시켜 沈澱이 일어나지 않으면 “實驗 4”에 應用하며 沈澱이 생기면 여과하여 여과액은 “實驗 4”에 使用하고 殘渣(R)는 下記와 같이 行한다.

(R) 殘渣는 ZnS(白色)과 NiS(黑色)을 包含하고 있을 것이다. 萬若 白色沈澱면 5^N 염산 5ml에 녹여 0.5^N K₄Fe(CN)₆ 몇 방울을 加하면 白色이나 초록에 가까운

沈澱이 생기는데 이것으로 “아연”이 存在한다는 것을 알 수 있다.

萬若 殘渣가 검거나 회색이면 冷 1^N 염산 5ml을 加하여 2分間 저어주며 여과하고 유화수소 캐스가 날라 갈 때까지 여과물을 끓여 5^N NaOH를 加한다. 다시 여과하여 여과液을 유화수소 캐스로 처리하면 白色 沈澱이 생기는데 이것을 위 $K_4Fe(CN)_6$ 와 같은 方法으로 하여 Zn이 含有되어 있다는 것을 나타낸다.

實驗 4. Ca, Mg에 對한 確認法

“實驗 3”에서 얻은 溶液을 2等分하여 아래 方法에 따른다.

(i) 溶液을 빙초산으로 酸性化하여 거의 끓을 程度 加熱하고 노란색이 될때까지 0.5^N K_2CrO_4 로 방울방울 떨어 뜨린다. 沈澱이 생기면 沈澱物은 버리고 여과액 은 5^N 암모니아수로 알카리化하여 0.5^N $(NH_4)_2C_2O_4$ 1ml를 加하면 白色의 沈澱物이 생기는데, 이것으로 “Ca”가 含有한다는 것을 알 수 있으며 또한 불꽃 反應 에 서도 “Ca”이 存在하면 “brick-red”색이 나타난다.

(ii) 50°C 程度되게 加熱한 溶液에 5^N 암모니아 水 5ml를 加하고 여기에 0.1g의 탄산 암모니아 $[(NH_4)_2CO_3]$ 를 加해서 沈澱이 생기지 않으면 하나는 많이(a) 또 하나는 보다 적게 (b) 2等分한다. 萬若 沈澱이 생기면 完全히 反應될 때까지 탄산 암모니아를 더 加하고 沈澱物은 여과하여 버리고, 여과액은 (a)과 (b)에 合한다.

(a) 1^N Na_3PO_4 2ml를 加하여 冷却시키고 유리봉으로 溶液딜을 끌거 모으면 白色의 沈澱物이 생기는데, 이것으로 “Mg”가 含有되었다는 것을 알수 있다.

(b) 溶液 몇방울을 5^N 염산으로 酸性化하고 Magneson 氏 試藥(0.25^N NaOH에 0.5%의 *p*-nitrobenzene azo-resorcinol를 加해서 만듦)한 방울과 5^N NaOH 3ml를 加하면 푸른 沈澱物이 생기는데 이것으로 “Mg”가 含有한다는 것을 알수있다.

結 論

고무와 플라스틱에 對해 여러 가지의 確認方法을 羅列했는데 그러나 다른것과 마찬가지로 무엇보다 實驗者가 여러번 되풀이 하므로써 확실한 經驗을 얻을 수 있다. 例로 불꽃 實驗에서 불꽃의 色相이나 냄새등은 長期間 熟達하므로 容易하게 區別할 수 있을 것이며 이것으로도 豫備實驗이나 最終確認實驗을 省略할 수 있

을 것이며 막상 實驗해보면 불꽃의 色相等이 모호한것 이 한둘이 아닐것이다. 그러나 주저하지 말고 標準物 質과 比較해 나가면 解決의 실마리가 풀릴것이다. 마 지막으로 이것이 도움이 되었으면 하고 바랍니다.

參 考 文 獻

- 1) Resin Research Laboratories, Inc., *Modern plastics*, 37, No. 11, 88(1960)
- 2) Shaw, T. P. G., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, 541(1944)
- 3) Ministry of supply, Users' memorandum No. U. 9, "Intentionification and estimation of Natural and Synthetic Rubbers's", 1944.
- 4) Glover, J. H and Hodgson, H. W. "Chemical Analysis of Resin-Based Coating. Materials", Kapp Elemeter, C. P. A., (Ed), Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.
- 5) Hall, W. J. and Jones, C. E. M., *J. Textile Inst.*, 42, 25. (1945), Roff, W. J., *Fibres, Plastics and Rubbers*, Butterworth's Scientific Publications, London, 1956
- 7) Clasper, M., Haslam, J., and Mooney, E. F., *Analyst*, 82, 107. (1957)
- 8) British Oxygen Co., Ltd, *Qualitatives Tests for the Detecion of Polyvinylpyrrolidone*, 1957.
- 9) Haslam, J. and Willis H. A. *Identification. and Analysis of Plastics*, Iliffe Books Ltd, London, 1956
- 10) Burchfield, H. P., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17, 806 (1945)
- 11) Wechsler, H., *J. Polymer Sci.*, 11, 233 (1953)
- 12) Foucry, M. J., *Peintures, Pigments, et Vernis*, 30, 11, 925 (1954)
- 13) Placzer, L., *Kunststoffe*, 50, 174, (1960)
- 14) Feigl, E., *Spot Tests in Organic Analysis*, Elseuier Publishing C ompany, Aonsterdam, 1960
- 15) Mano, E. B., *Analyt. Chem.*, 32, 291 (1960)
- 16) Uollmann, H., *J. Oil Colour Chemist's Assoc.*, 40, 175. (1957)