

加黃 고무에 含有된 充填劑에 對한 赤外線分光分析 研究

慶熙大學校 · 工科學 · 化工科

徐 源 東 · 白 南 哲

(1978年 5月 2日 受理)

Infrared Studies of the Rubber-Filler System

by

Won-Dong Su and Nam-Chul Paik

Chem. Engineering Dept., Kyung Hee Univ., Seoul

Abstract

The measurement of the infrared absorption spectrum of supporting reinforcing filler which is obtained from the domestic area of Korea, Japan and U.S.A., is used by the method of KBr pellet.

As a result of experiment, each absorption band of the filler had appeared differently, because of each filler is consisted of different chemical composition, different crystalline form, different method of preparation, and the different ways of use etc.

According to the above phenomena, each filler seems to have a different characteristic infrared absorption band, We can find what filler is used for sample rubber.

I. 序 論

獨逸에서 合成고무인 Buna가 發明되면서 고무製品을 보다 簡便하고 低廉한 價格으로 生産하기 위한 研究를 하게 되었다.^{1,2)} 이러한 研究를 하던 중 고무製品의 容積과 強度 및 硬度를 增加시키며 耐摩耗性和 彈性率등의 增加와 生産原價를 低下시키는 充填劑를 發明하게 되었는데 이들은 고무內에서 單純한 充填作用外에도 補強作用도 한다는 것을 알게 되었다.^{3,4,5)} 即, 이들은 充填劑 粒子의 크기, 形像, 表面狀態, 擬集狀態, 結晶構造 및 充填劑의 種類, 量, 고무의 種類에 따라서 補強作用의 效果도 다르게 나타난다는 것을 알았다.^{6,7)}

그래서 著者等は 充填劑가 고무에 混合될 경우 고무內에서 나타나는 二次結合力的 形成을 究明하기 위한

試圖로서 現在 國內의 各 고무工場에서 다량으로 使用되고 있는 Colloidal Silica, Calcium Silicate, Calcium Carbonate, Calcium Flouride, Clay, Basic Magnesium Carbonate, Carbon Black 등 各種 充填劑의 I.R. Spectrum을 分析, 考察하여 보았다.

따라서 이들 고무 充填劑의 赤外線吸收 Spectrum을 測定하는데 各 充填劑의 成分, 製造方法, 使用法등을 參考하여 測定하였다.⁷⁾

II. 實 驗

1. 試 料

본 實驗에서 使用한 試料은 다음과 같다.

1) Colloidal Silica

Colloidal Silica는 二酸化硅素나 그 水和物의 콜로이드로서 一定한 構造를 가지고 있으며 製造方法은 硅

酸鹽에 d-HCl을 作用시키거나 할로젠화 水素를 加水分解하면 얻을 수 있고 Silica는 여러가지 形態로써 合成 고무의 充填劑로 고무工業에 利用되고 있는데 이들은 製造方法에 따라서 다음 3가지 方法으로 나눌 수 있다.^{6,7)}

1) Dry method; Aerosil

2) Wet method(I); Decomposition of Sodium Silicate-Hisil, Estersil, Ultrasil VN3, Vulcasils, Durosil, Carplex, Mikrosil, Tokusil, Vitasil, Quartz.

3) Wet method(II); By production of perphosphate fertilizer-Nipsil F. G. Silmos.

3方法에 의한 Colloidal Silica중 wet method(I)과 (II)에 의한 6가지 試料를 取하였는데 그 內容은 아래와 같다.

1) Wet method(I)

① Quartz; 韓佛化學製品(白色粉末로서 比重은 1.95, 粒徑 20 μ , 成分은 SiO₂ 97.2%, 結合 H₂O 2.8%, 表面積 250m²/gm, 強熱減量 8~11%, pH=6.5~6.7)

② HISLL-404; 美國 PPG, Ind 製品(白色微粉末로서 比重은 2.0, 粒徑 30 μ , 成分은 SiO₂ 75%, Al₂O₃ 6~8%, Na₂O 6~8%, 強熱減量 5~7%, pH=10~12, BET 值 65m²/g)

③ Carplex-80; 日本 SHLONOKI 製品(白色微粉末로서 比重은 0.15~0.20, 成分은 SiO₂ 98%, Fe₂O₃ 및 Si₂O₃ 0.4% 以下, 強熱減量 4~6%, pH=5.5~6.3)

④ Tokusil-U.R.S.; 日本 德山曹達製品(白色微粉末로서 粒徑 18~40 μ 比重 1.9-, 成分은 SiO₂ 88%, R₂O₃ 0.4% 以下, CaO, MgO 1% 以下, pH=8~9)

⑤ Vitasil 1510; 日本 多木製肥 製品(白色微粉末로서 粒徑 18 μ , 比重은 1.95, 表面積 180~230m²/g, 成分은 SiO₂ 88%, CaO 0.2% 以下, Al₂O₃ 1.0%, Na₂O 0.5% 以下, 強熱減量 4~6%, pH=6.0~7.0, 吸油量 200~400ml/100g)

2. Wet Method(II)

⑥ Nipsil-VN₃; 日本 Nippon Silica 製品(白色微粉末로서 比重은 1.9~2.0, 粒徑 16 μ , 成分은 SiO₂ 94%, 強熱減量 5~6%, pH=5.5~6.5, lose weight 는 一般製品이 120~160g/l, AQ 製品이 240~280g/l, LP 製品이 60~80g/l)

ii) Calcium Silicate

Calcium Silicate는 硅藻土, 矽石, 粘土 등의 硅酸 源과 石灰와의 吸熱反應으로 만들어지며 本實驗에서 使用한 試料의 種類는 아래와 같다.^{6,7)}

① Zeolex 25; 韓佛化學製品(白色微粉末로서 比重은 2.0, 粒徑 20 μ , 成分은 SiO₂ 80.2%, Al₂O₃ 9.3%,

Na₂O 5.7%, 水分含量 4.8%, 強熱減量 9~12%, pH = 10.4 \pm 0.3)

② ASAHI DENKA Kogio Calcium Silicate; 日本 ASAHI DENKA Kogyo 製藥製品(白色粉末로서 比重은 2.1, 成分은 SiO₂ 57.5%, CaO 20.3%, R₂O₃ 0.9% 水分含量 7.3%, 強熱減量 8.5~8.7%)

iii) Calcium Carbonate

天然에서는 방해석, 霏石, 石灰石, 白堊, 대리석등으로 產出칼슘염등의 水溶液에 炭酸알카리를 加하면 無色침전으로 얻을 수 있는데 工業의으로는 炭素를 구어서 沈降炭酸칼슘 및 輕質炭酸칼슘을 製造할 수 있으며 조개껍질을 粉碎하여 製造하는 것을 胡粉이라 하는데 이들 中 本實驗에 使用한 試料들은 아래와 같다.^{6,7)}

① KONOSIMA Calcium Carbonate; 日本 KONOSIMA 製藥製品(白色粉末로서 比重은 0.26~0.28, 成分은 SiO₂ 88%, Al₂O₃, Fe₂O₃ 0.5% 以下, CaO, MgO 1.0% 以下, 強熱減量 4~6%, 水分含量 5~9%, pH=7.0~7.5)

② 東方化學製品; 韓國東方化學工業製品(白色微粉末로서 比重은 1.9~2.0, 粒徑 1.07 μ , 成分은 CaO 57%, Al₂O₃, Fe₂O₃ 0.7%, CaO, MgO 1.0% 以下, 表面積 25~29m²/g, 強熱減量 35~36.0%, pH=8.3~8.4)

③ Hakuenka-CC; 日本 白石工業(株)製品(白色粉末로서 比重은 2.55~2.57, 表面積 30~32m²/g, 強熱減量 45.0~45.3%, pH=8.7~9.0).

④ CaCO₃; 美國 PPG, Ind 製品(白色粉末로서 比重은 1.7~1.8, 粒徑은 1.0 μ , 成分은 CaO 75%, Al₂O₃, Fe₂O₃ 0.4% 以下, CaO, MgO 1.0 以下, 表面積 25.0m²/g, 強熱減量 2.5~2.6%, pH=8.1)

iv) Calcium Flouride

水酸化칼슘을 Flouride水素酸으로써 中和시켜 C₂H₅OH를 加하면 二水鹽이 沈澱되며 41°C의 結晶水에서 녹게 되고 이것을 加熱하면 얻을 수 있는데 本實驗에 使用한 試料는 아래와 같다.^{7,8)}

① 日本 KATAYAMA Calcium Flouride; 日本 KATAYAMA Chemical 製品(白色微粉末로서 比重은 2.454, 屈折率 1.352, m.p 859.9°C (b.p 1505°C)

v) Clays

岩石 또는 鑛物의 分解物中에서 모래보다 작은 것을 말하며 含水할 때는 점성을 가지고 泥狀을 나타내기 때문에 粘土라 하며 보통 直徑이 0.001mm 以下이고 Kaolinite, 할로사이트, 피로필리이트와 같은 含水 규산 2마그네슘을 主成分으로 하고 운모질 또는 녹미 석질鑛物과도 섞여지므로 粘土鑛物이라고도 한다. 석영, 장식, 硅酸鹽 鑛物, 有機物質도 包含되어 있고 대부분 Colloid 狀이며, 潤滑제로 作用하기도 하며 加熱하면 굳어지는 것이 특징이다.^{6,7)} 本實驗에서 使用한

試料은 아래와 같다.

① Hard Clay; 美國 R.T Vanderbilt製品(淡黄色의 微粉末로서 Mesh通過 99.8%, 水分含有量 1.0 以下, 主成分은 SiO_2 43.5~44.5%, Al_2O_3 38~40%, Fe_2O_3 1.0~1.5%, FeO 1.4~2.0%, 比重 2.62~3.25)

② Soft Clay; 美國 I.T.C. Inc 製品(黄色의 微粉末로서 比重은 2.5, 水分含量 2.0%, 吸油量 29.9%, 1μ 以下, 主成分은 SiO_2 45~13% Al_2O_3 38.45%, Fe_2O_3 0.38%, TiO_2 1.56%, CaO 0.08%, MgO 0.16%, Na_2O 0.28%, K_2O 0.08%, 强熱減量 13.88%, $\text{pH}=4.8$)

③ Kaolin; 美國 Georgia Kaolin製品(淡黄色의 微粉末로서 粒徑 0.44μ , 吸油量 42%, 比重 2.32, 主成分은 SiO_2 45.3%, Al_2O_3 38.38%, Fe_2O_3 0.30%, TiO_2 1.44%, CaO 0.05%, MgO 0.25%, Na_2O 0.27% K_2O 0.04%, $\text{pH}=4.2\sim 5.2$)

v) Basic Magnesium Carbonate

天然으로 맥고도광이나 복역형 II 灰石으로 產出되며 마그네슘鹽의 수용액에 炭酸나트륨을 加하면 얻어지는데 本實驗에서 使用한 試料은 다음과 같다.

① Tokuso-TT; 日本 徳山曹達(株) 製品(白色微粉末로서 比重 2.16~2.25, 粒徑 4μ 以下, 比表面積 $7\sim 8\text{cm}^2/\text{g}$, 吸油量 $85\sim 90\text{g}/100\text{g}$, 强熱減量 $55\sim 58\%$, $\text{pH}=10.0\sim 10.4$)

② Magnesium Hydroxide Carbonate; 獨逸 Merck製品(白色微粉末로서 比重 2.17~2.28, 粒徑 5μ 以下, 表面積 $6\sim 8\text{cm}^2/\text{g}$, 吸油量 $80\sim 90\text{g}/100\text{g}$, 强熱減量 $54\sim 57\%$, $\text{pH}=10.0\sim 10.5$)

vii) Carbon Black

一般的으로 天然가스, 石油등을 不完全연소 또는 熱分解하여 얻는 炭素가루 製造法에 따라서 얻어지는데 種類는 다음과 같다.⁷⁹⁾

1) Channel black; 낮은 pH를 나타내며 휘발성 물질의 含有率이 높고 粒度가 작으며 天然고무의 補强제로 쓰인다.

2) Furnace black; 天然가스에서 만드는 것으로 粒度는 크며 石油에서 만드는 것은 粒子的 種類가 각 각 다르며 合成고무의 重要한 補强제로 쓰인다.

本實驗에 使用한 試料은 다음⁸⁰⁾과 같다.

① Channel black; 韓國 콘티넨탈 카아본 製品(黑色粉末로서 主成分은 "C", pH가 낮고 揮發性物質의 含有量이 많고, 粒徑은 아주 작고 天然고무의 補强充塲劑로 使用)

② Furnace black; 韓國 콘티넨탈 카아본 製品(黑色粉末로서 主成分은 "C", 粒徑이 크고 合成고무의 補强充塲劑로 使用)

viii) KBr (KBr for pellet); 日本 shimadzu 製品

(pellet 製造用)

2. 機器

① Infrared Spectrometer Beckman-18A; 美國 Beckman社 製品. Wave Number $4000\text{cm}^{-1}\sim 600^{-1}$, Transmittance $0\sim 100\%$

② prese gauge; Riih(英國, Riih社 製品 Ocmton/ $\text{cm}^2\sim 20\text{ton}/\text{cm}^2$)

3. 實驗 方法

고무充塲劑의 赤外線 吸收 스펙트럼을 測定하기 위하여 試料인 各 充塲劑를 Sample Bottle에 넣고 Dry Oven에서 51°C 로 3時間동안 除濕 및 不純物 除去를 위해 乾燥시켰다.

이때 注意할 點은 溫度가 51°C 以上 올라가면 充塲劑의 有機物質이 破壞될 우려가 있으므로 溫度維持에 유의하였다.

乾燥된 試料中 2mg을 取하여 KBr 200mg과 混合하여 $10\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 壓力으로 壓縮하여 pellet를 만들어서 赤外線 吸收 스펙트럼을 測定하였다.

III. 結果 및 考察

i) Colloidal Silica의 I.R. Spectrum 測定結果는 다음과 같다.

① Quartz는 Fig 1(1)과 같다.

① Quartz; Fig 1(1)에서 考察하면 1600cm^{-1} 근처에서 나타나는 吸收는 Crystallizing Quartz power에 의한 것이고 1400cm^{-1} 근처에서 나타나는 吸收는 Crystalline Silica에 의한 것이며 800cm^{-1} 근처에서 나타나는 吸收는 SiO_2 의 水和物에 의한 것이고 Quartz의 最大 吸收는 1100cm^{-1} 에서 나타나게 되는데 이것은 SiO_2 Radical에 의한 것이다.⁹⁾

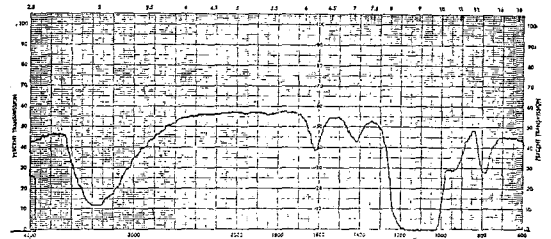


Fig 1. ① Quartz.

② Hisil-404는 Fig 1(2)과 같다.

② Hisil-404; Fig 1(2)에서 考察을 하면 Quartz와 는 달리 1400cm^{-1} 근처에서 吸收가 나타나지 않

는데 이것은 Crystall Silica 成分이 들어있지 않기 때문이다¹⁰⁾ 950cm⁻¹ 부근에서 나타나는 吸收띠는 SiO₂의 水和物에 의한 吸收띠이고, 特性的인 最大吸收띠는 SiO₂에 의하여 1100cm⁻¹에서 나타난다.⁹⁾

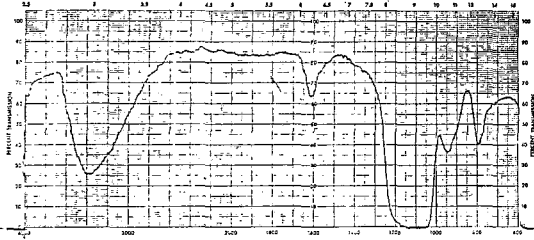


Fig 1. ② Hisil-404

③ Carplex-80는 Fig 1(3)과 같다.

③ Carplex-80 ; Fig 1(3)을 考察하면 이것의 吸收띠는 Quartz와 같이 1600cm⁻¹, 1400cm⁻¹ 부근에서 Crystalline Quartz power에 의한 것¹¹⁾ Crystall Silica에 의하여 吸收띠가 나타났고⁹⁾ 800cm⁻¹ 부근에서는 SiO₂의 水和物에 의하여 吸收띠가 나타나게 되며⁹⁾ 特性的인 最大吸收띠는 1080cm⁻¹ 부근에서 SiO₂의 Radical에 의해서 나타나게 된다.¹²⁾

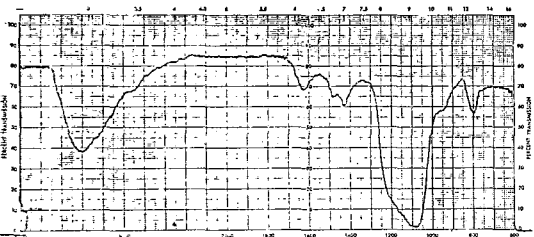


Fig 1. ③ Carplex-80.

④ Tokusil-U.R.S.는 Fig 1(4)와 같다.

④ Tokusil;U.R.S.; Fig 1(4)에서 考察을하면 이것의 吸收띠는 다른 Colloidal Silica와는 달리 1600cm⁻¹ 부근에서 나타나는 吸收띠는 Crystalline Quartz Po-

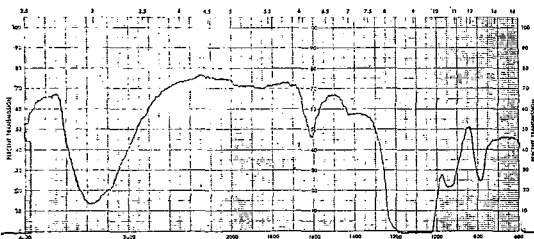


Fig 1. ④ Tokusil-U.R.S.

wer에 의한 것이며 950cm⁻¹, 800cm⁻¹ 부근에서는 Hisil-404와 같이 SiO₂의 水和物 含量이 많기 때문에 다소 强하게 나타나게 되며 特性的인 最大吸收띠는 SiO₂의 Radical에 의하여 1100cm⁻¹에서 나타나게 된다.

⑤ Vitasil-1510는 Fig 1(5)와 같다.

⑤ Vitasil-1510 ; Fig 1(5)를 考察하면 이의 吸收띠는 Napsil-VN₃와 같이 1600cm⁻¹ 부근에서 Crystalline Quartz power에 의하여 나타나며⁹⁾ 950cm⁻¹, 800cm⁻¹ 부근에서의 吸收띠는 SiO₂의 水和物에 의하여 나타나고¹³⁾ 特性的인 最大吸收띠는 1100cm⁻¹ 부근에서 나타나게 된다.⁹⁾

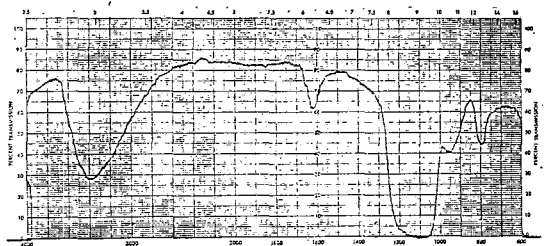


Fig 1. ⑤ Vitasil-1510

⑥ Nipsil-VN₃는 Fig 1(6)과 같다.

⑥ Nipsil-VN₃; Fig 1(6)을 考察하면 이것은 Hisil-404와 같은 Colloidal Silica의 種類이기 때문에¹¹⁾ 1600cm⁻¹, 900cm⁻¹, 800cm⁻¹에서 吸收띠가 나타나는데, 그 原因은 Crystalline Quartz Power에 의한 것이며 950cm⁻¹ 부근의 吸收띠는 Crystall Silica에 의한 것이고, 800cm⁻¹ 부근의 흡수띠도 역시 SiO₂의 水和物에 의한 것이다.⁹⁾ 特性的인 最大吸收띠는 1070cm⁻¹ 부근에서 나타나는데 이것은 SiO₂의 Radical에 의한 것이다.¹³⁾

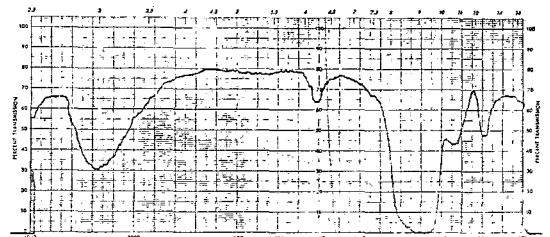


Fig 1. ⑥ Nipsil-VN₃

以上 Colloidal Silica의 6가지 試料에 관한 測定結果를 보면 一般的으로 폭이 넓고 吸收力이 强하며 2400cm⁻¹~3300cm⁻¹ 사이에서 共通的으로 나타나는 吸收띠는 O-H stretching에 의한 것이며 1600cm⁻¹ 근처에서 나타나는 吸收띠는 Crystalline Quartz power

表 1. Colloidal Silica 6가지 試料에 대한 I.R. Spectrum 測定結果의 比較

試料	作用基 OH-Stretching에 의한 吸收波長 (cm ⁻¹)	Crystalline Quartz Power에 의한 吸收波長 (cm ⁻¹)	SiO ₂ 의 水和物에 의한 吸收波長 (cm ⁻¹)	特性的인 最大 吸收 波의 Frequency
Quartz	3400~3350	1600, 1400	800	1100dm ⁻¹
Hisil-404	3400~3350	1600	950, 800	1100cm ⁻¹
Carplex-80	3400	1600, 1400	800	1080cm ⁻¹
Tokusil-U.R.S	3400~3300	1600	950, 800	1100cm ⁻¹
Vitasil-1510	3400	1600	950, 800	1100cm ⁻¹
Nipsil-VN ₃	3400~3300	1600	950, 800	1070cm ⁻¹

表 2. Calcium Silicate 2가지 試料에 대한 I.R. Spectrum 測定結果의 比較

試料	作用基 OH-Stretching에 의한 吸收波長 (cm ⁻¹)	Carbonate에 의한 吸收波長 (cm ⁻¹)	Silicate에 의한 吸收波長 (cm ⁻¹)	特性的인 最大 吸收 波의 Frequency
Zeorex-25	3400, 1600	1450	900, 800	1040cm ⁻¹
ASAI Denka kogyo	3400, 1600	1450	900, 800	1050cm ⁻¹

에 의한 것이다.⁹⁾

Colloidal Silica의 特性的인 吸收波는 1200cm⁻¹~1000cm⁻¹ 사이에서 나타나게 되며 이들을 綜合하면 Table 1과 같이 表示된다.

ii) Calcium Silicate의 I.R. Spectrum 測定結果는 다음과 같다.

① Zeorex-25는 Fig 2(1)과 같이 나타내었다.

① Zeorex-25; Fig 2(1)을 考察하면 1450cm⁻¹ 부근에서 나타나는 吸收波들은 Carbonate에 의하여 나타나는 것이며 900cm⁻¹, 800cm⁻¹ 부근에서 나타나는 吸收波는 Silicate의 吸收에 의한 것이고 特性的인 最大 吸收波는 Silicate Radical에 의하여 1040cm⁻¹ 부근에서 나타나게 된다.⁹⁾

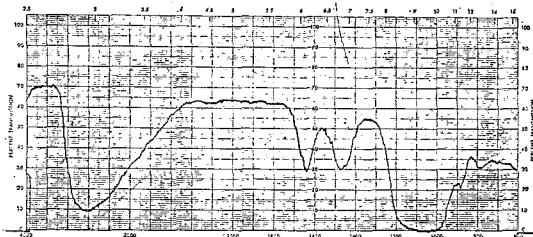


Fig 2. ① Zeorex-25.

② ASAI Denka kogyo Calcium Silicate는 Fig 2(2)와 같다.

② ASAI Denka kogyo Calcium Silicate; Fig 2(2)를 考察하면 1480cm⁻¹ 부근에서 나타나는 吸收波들은 Zeorex 25와 같이 Carbonate에 의하여 나타나는 것이고 900cm⁻¹, 800cm⁻¹ 부근에서 나타나는 吸收波들은 Silicate의 吸收에 의한 것이며⁴⁾ 特性的인 最大 吸收波는 Silicate Radical에 의하여 1050cm⁻¹ 부근

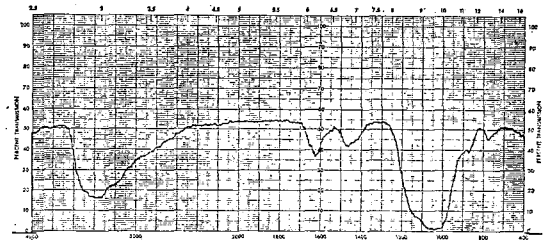


Fig 2. ② ASAI Denka kogyo

에서 나타나게 된다.⁹⁾

以上 Calcium Silicate 2가지의 試料 吸收波를 考察해 보면 3400cm⁻¹, 1600cm⁻¹ 부근에서 共通의으로 나타나는 吸收波는 OH-Stretching에 의하여 나타나는 것이며, Calcium Silicate의 特性的인 吸收波는 1100cm⁻¹~1000cm⁻¹ 사이에서 나타나는데 이들을 綜合하면 Table 2와 같이 表示된다.

iii) Calcium Carbonate의 I.R. Spectrum 測定結果는 다음과 같다.

① KONOSIMA Calcium Carbonate는 Fig 3(1)과 같다.

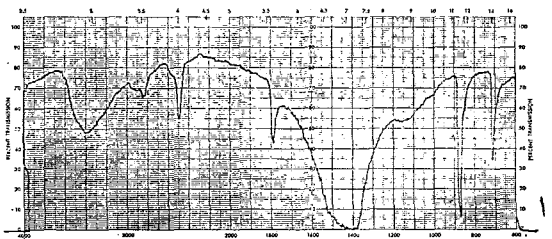


Fig 3. ① KONOSIMA Calcium Carbonate.

① KONOSIMA Calcium Carbonate; Fig 3(1)을 考察하면 2500cm⁻¹ 부근에서 吸收띠가 나타나는데 이것은 C-H-Stretching에 의한 것이고⁹⁾ 1800cm⁻¹ 부근에서의 吸收띠는 COO⁻ Unsymmetric Stretching에 의하여 나타난 것이며¹⁰⁾ 1150cm⁻¹에서 나타나는 吸收띠와 860cm⁻¹, 700cm⁻¹에서 強하게 나타나는 吸收띠는 Carbonate에 共通으로 들어있는 CO₃²⁻에 의하여 나타나는 것이다.

또 特性的인 最大吸收띠도 CO₃²⁻에 의하여 1350cm⁻¹ 부근에서 나타나게 된다.¹²⁾

② 東方化學 Calcium Carbonate는 Fig 3(2)와 같다.

② 東方化學 Calcium Carbonate; Fig 3(2)를 考察하면 이것의 吸收띠도 KONOSIMA Calcium Carbonate와 비슷하게 吸收띠가 나타나나¹¹⁾ 870cm⁻¹, 700cm⁻¹ 부근에서 CO₃²⁻의 含量이 많기 때문에 보다 強하게 나타났으며 1100cm⁻¹ 부근에서 弱하게 나타나는 것이 KONOSIMA와 다르며 特性的인 最大吸收띠는 1400cm⁻¹ 부근에서 나타났다.¹²⁾

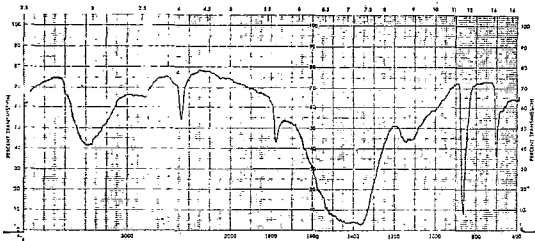


Fig 3. ② 東方化學 Calcium Carbonate.

③ Hakuenka-CC는 Fig 3(3)과 같다.

③ Hakuenka-CC; Fig 3(3)을 考察하면 이것의 吸收띠는 KONOSIMA Calcium Carbonate, 東方化學 Calcium Carbonate와 같게 나타나 있다.⁷⁾

即 2500cm⁻¹ 부근에서 CH-Stretching에 의하여 나타나는 吸收띠와 1800cm⁻¹ 부근에서 COO⁻ Unsymmetric Stretching에 의하여 나타나는 吸收띠와 1150cm⁻¹, 860cm⁻¹, 700cm⁻¹, 부근에서 CO₃²⁻에 의하여

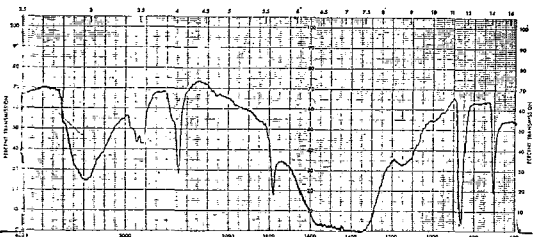


Fig 3. ③ Hakuenka-CC

나타나는 吸收띠와는 서로 비슷하나 2800cm⁻¹ 부근에서 CH-Stretching이 強하여 吸收띠가 強하게 나타났으며 特性的인 吸收띠의 영역도 폭이 넓게 나타났으나 最大吸收띠는 1360cm⁻¹ 부근에서 나타났다.

④ CaCO₃는 Fig 3(4)와 같다.

④ CaCO₃; Fig 3(4)를 考察하면 이것의 吸收띠는 위의 3가지 種類와는 약간 다르게 나타났는데 考察을 해보면 2800cm⁻¹ 부근에서 나타나는 CH-Stretching에 의한 吸收띠가 약간 移動하여 2600cm⁻¹ 부근에서 나타났으며 COO⁻ Unsymmetric Stretching에 의한 吸收띠가 1600cm⁻¹ 부근에서 나타났고 CO₃²⁻에 의하여 나타나는 吸收띠가 740cm⁻¹ 부근에서 弱하게 나타났으며 特性的인 吸收띠도 幅이 좁으며, 最大吸收띠는 1370cm⁻¹ 부근에서 나타났다.⁶⁾

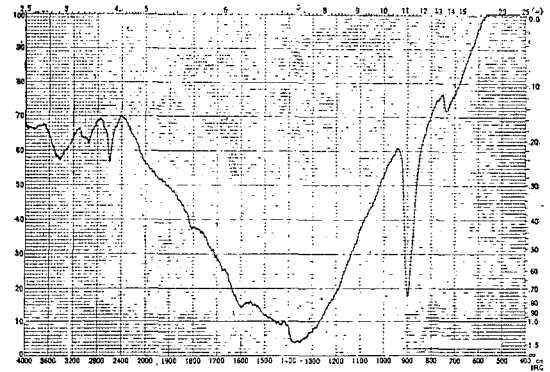


Fig 3. ④ CaCO₃.

以上 4가지의 Calcium Carbonate의 吸收띠를 考察해 보면 OH-Stretching에 의한 吸收띠는 3400cm⁻¹ 부근에서 나타난다.¹³⁾ 2800cm⁻¹ 부근에서의 吸收띠들은 CH-Stretching에 의한 것들인데 이것은 Calcium Carbonate에서는 共通으로 나타나고 特性的인 最大吸收띠는 1450cm⁻¹~1350cm⁻¹ 사이에서 나타나게 되는데 이들을 綜合하면 Table 3과 같이 表示된다.

iv) Calcium Flouride의 I.R. Spectrum 測定結果는 Fig 4(1)과 같다.

iv) Calcium Flouride의 吸收띠를 考察해 보면 3400cm⁻¹ 부근에서 OH-Stretching에 의한 吸收띠가 나타나며 工業用 試料를 使用했기 때문에 SO₄²⁻ Inpu-

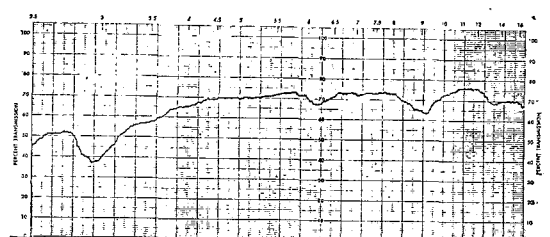


Fig 4. ① KATAYAMA Calcium Fluoride.

Table 3. Calcium Carbonate 4가지 試料에 대한 I.R. Spectrum 測定結果의 比較

試料	作用基 OH-Stretching 에 의한 吸收波 의 波長 (cm^{-1})	CH-Stretching 에 의한 吸收波 의 波長 (cm^{-1})	COO ⁻ -Unsym- metric Stretch 에 의한 吸收波 長 (cm^{-1})	CO ₃ ⁻ 에 의한 吸 收 波 長 (cm^{-1})	特性的인 最大 吸收波의 Freq- uency
KONOSIMA Calci- um Carbonate	3400	2800, 2500	1800	1150 850 700	1350 cm^{-1}
東方化學 Calcium C- arbonate	3400	2800, 2500	1800	1150 870 700	1400 cm^{-1}
Hakuenka-CO	3400	2800, 2500	1800	1150 860 700	1360 cm^{-1}
CaCO ₃	3400	2900, 2600	1600	900 740	137 cm^{-1}

rity에 의하여 1600 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} 부근에서 吸收波가 나타나나, 特性的인 最大吸收波는 1080 cm^{-1} 부근에서 나타나게 된다.⁹⁾

v) Clay의 I.R. Spectrum 測定結果는 다음과 같다

① Hard Clay는 Fig 5(1)과 같다.

① Hard Clay; Fig 5(1)을 考察하면 800 cm^{-1} , 730 cm^{-1} , 660 cm^{-1} 500 cm^{-1} 에서 나타나는 吸收波는 充填劑안에 들어있는 Si-O에 의한 것이고, 特性的인 最大吸收波는 1065 cm^{-1} 부근에서 Na₂AlSi₃O₄에 의하여 나타난다.⁹⁾

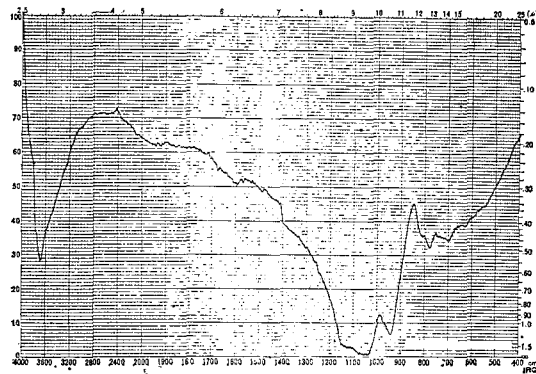


Fig 5. ① Hard Clay

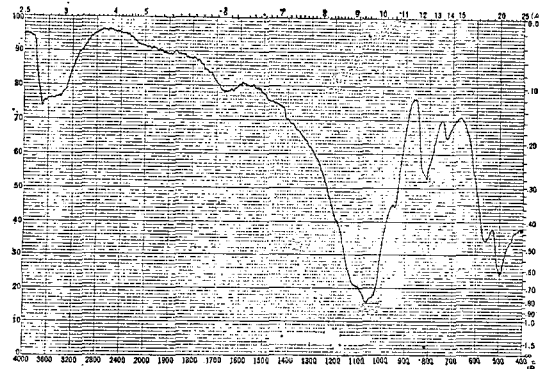


Fig 5. ② Soft-Clay.

② Soft Clay는 Fig 5(2)와 같다.

② Soft Clay; Fig 5(2)를 考察해 보면 이것의 吸收波는 Hard Clay와는 달리 3600 cm^{-1} 부근에서 OH-Stretching에 의한 吸收波가 强하게 나타났으며 780 cm^{-1} , 700 cm^{-1} 부근에서 Si-O에 의한 吸收波가 弱하게 나타났으며, 特性的인 最大吸收波는 1045 cm^{-1} 에서 Na₂AlSi₃O₄에 의하여 나타났다.⁴⁾

③ Kaolin은 Fig 5(3)과 같다.

③ Kaolin; Fig 5(3)을 考察해 보면 이것의 吸收波는 Hard Clay나 Soft Clay와는 달리 900 cm^{-1} 이하에서는 800 cm^{-1} 부근에서 Si-O에 의한 吸收波가 나타났으며 特性的인 最大吸收 1050 cm^{-1} 부근에서 나타났다.²⁾

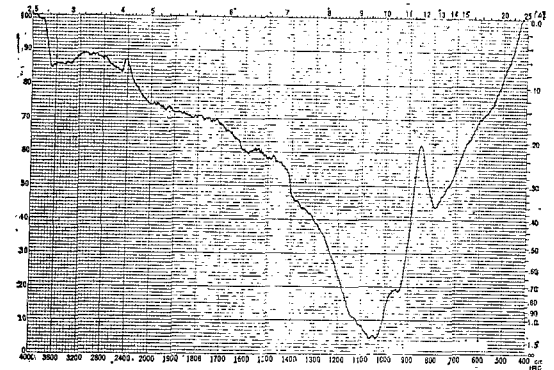


Fig 5. ③ Kaolin.

以上 3가지 Clay의 吸收波를 考察해 보면 OH-Stretching에 의하여서는 3600 cm^{-1} 부근에서 나타난다.

1700 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 940 cm^{-1} , 부근에서 Si-O에 의하여 나타나는 吸收波는 Clay에 共通的으로 나타나는 吸收波이다.⁴⁾ Clay의 特性的인 最大吸收波는 1100 cm^{-1} ~1000 cm^{-1} 사이에서 나타나는데 이들을 綜合하면 Table 4와 같이 表示된다.

vi) Basic Magnesium Carbonate의 I.R. Spectrum. 測定 結果는 다음과 같다.

Table 4. Clay의 3가지 試料에 대한 I.R. Spectrum 測定結果의 比較

試料	作用基 OH-Stretching에 의한 吸收波長 (cm ⁻¹)	Si-O에 의한 吸收波長 (cm ⁻¹)	Si-O에 의한 吸收波長 (cm ⁻¹)	Si-O에 의한 吸收波長 (cm ⁻¹)	Si-O에 의한 吸收波長 (cm ⁻¹)	Si-O에 의한 吸收波長 (cm ⁻¹)	特性的인 最大 吸收波의 Frequency.
Hard Clay	3600	1700 940	800	730	660	500	1065cm ⁻¹
Soft Clay	3600	1600 940	780	700	—	—	1045cm ⁻¹
Kaolin	3600	1600	800	—	—	—	1050cm ⁻¹

表 5. Basic Magnesium Carbonate 2가지 試料에 대한 I.R. Spectrum 測定結果의 比較

試料	作用基 OH-Stretching에 의한 吸收波長 (cm ⁻¹)	CO ₃ ²⁻ Radical에 의한 吸收波長 (cm ⁻¹)	CO ₃ ²⁻ Radical에 의한 吸收波長 (cm ⁻¹)	CO ₃ ²⁻ Radical에 의한 吸收波長 (cm ⁻¹)	CO ₃ ²⁻ Radical에 의한 吸收波長 (cm ⁻¹)	特性的인 最大 吸收波의 Frequency
Tokuso-TT	3400	1100	900	850	800	1430cm ⁻¹
Hydroxide Carbonate	3400	1100	870	840	780	1430cm ⁻¹

① Tokuso-TT는 Fig 6(1)과 같다.

① Tokuso-TT; Fig 6(1)을 考察하면 이것의 吸收波는 110cm⁻¹ 부근에서 CO₃²⁻ Radical에 의한 吸收波가 나타나고 800cm⁻¹에서도 다소 강한 吸收波가 나타나며 特性的인 最大吸收波는 1430cm⁻¹에서 MgO에 의하여 나타난다.¹⁾

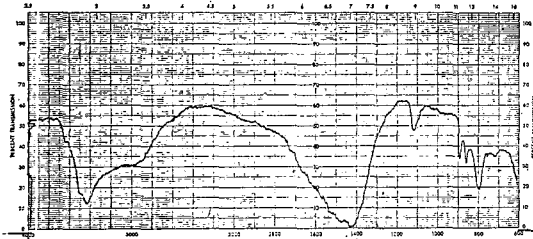


Fig 6. ① Tokuso-TT.

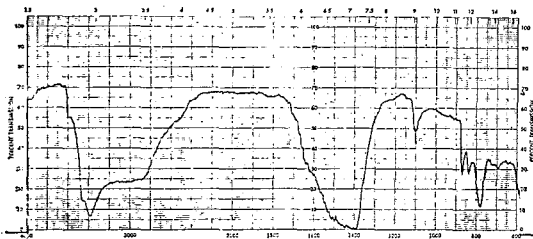


Fig 6. ② Magnesium Hydroxide Carbonate.

② Hydroxide Carbonate는 Fig 6(2)와 같다.

② Hydroxide Carbonate; Fig 6(2)를 考察하면 이것의 吸收波는 Tokuso-TT와는 달리 800cm⁻¹ 부근에서 移動하여 강한 吸收波가 나타나며 CO₃²⁻ Radical에 의한 特性的인 最大吸收波는 1400cm⁻¹에서 MgO에

의하여 나타나게 된다.¹⁾

以上 2가지의 Basic Magnesium Carbonate의 吸收波를 考察해보면 3400cm⁻¹ 부근에서 OH-Stretching에 의한 吸收波가 나타나며¹⁾²⁾ 1100cm⁻¹, 900cm⁻¹, 850cm⁻¹, 800cm⁻¹, 부근에서 나타나는 吸收波들은 Basic Magnesium Carbonate에 共通으로 나타나는 吸收波들이고 이것은 Magnesium Carbonate에 들어 있는 CO₃²⁻ Radical에 의해서이며 特性的인 最大 吸收波는 1500cm⁻¹~1400cm⁻¹ 부근에서 MgO에 의하여 나타나는데 이들을 綜合하면 表 5와 같이 表示된다.

vii) Carbon black; Furnace black과 Channel black 2가지 種類를 實驗해본 結果 純粹 Carbon으로 되어 있기 때문에 Absorption bend를 얻을 수 없었다.³⁾

IV. 結 論

各種 고무充填劑의 I.R. Spectrum을 測定한 結果 얻어진 各 充填劑의 特性的인 最大吸收波는 다음과 같다.

以上の 測定結果로 보아 各 充填劑의 吸收波가 製造方法, 成分, 化學的인 組成등의 차이로 말미암아 다르게 나타남을 알게 되었다.

參 考 文 獻

- 1) T. Tanka and H. Azama, *J. Soc. Rubber Ind. Japan* 33, 518(1960).
- 2) E. Suito, M. Arakawa, H. Hasegawa and Y. Furusawa, *J. Soc. Rubber Ind. Japan* 26, 453 (1953); 28, 540(1955).

試料의種類	最大吸收 Frequency cm^{-1}	
Colloidal Silica	Quartz	1100
	Hisil-404	1100
	Carplex-80	1100
	Tokusil-U.R.S.	1100
	Vitasil-1510	1070
Calcium Silicate	Nipsil-VN ₃	1080
	Zeolex-25	1040
	ASAHI Denka KOGYO	1050
Calcium Carbonate	KONOSIMA Calcium Carbonate	1350
	東方化學 Calcium Carbonate	1400
	Hakuenko-CC	1360
Calcium Flouride	CaCO ₃	1370
	KATAYAMA	1080
Clay	Hard Clay	1065
	Soft Clay	1045
Basic Magnesium Carbonate	Kaolin	1050
	Tokuso-TT	1430
	Magnesium hydroxide Carbonate	1400

- 3) D. Hummel, *Kautschuk and Gummil*, 185 (1958); *Rubber Chem. Technol.* **32**, 854(1959).
- 4) G. A. Blokh and A. F. Malneu, *Rubber Chem. Technol.* **30**, 629(1957).
- 5) 손태영, *일반고무공업*, 69, 61, 70, 2, 3, (1974)
- 6) E. Suito and M. Arakawa, *I.R. Rubber-Filler*, 219, 221, 220, 222(1965).
- 7) E. Suito and M. Arakawa, *Rubber Chem. Technol.* **38**, [1], March, (1965).
- 8) The Japanese appeared in *J. Soc. Rubber Ind. Japan* **34**, 884(1961).
- 9) R. L. Pescak and L.D. Shields, *Modern Methods of Anal. Chem.* 215, 219, 222, 224(1973).
- 10) J.M. Hunt, M.P. Wisherd and L.C. Bonhom, *Anal. Chem.*; **22**, 1478(1957).
- 11) J. Hallum and H.V. Drushed, *J. phys. Chem.* **62**, 109(1958).
- 12) F.A. Miller and C.H. Wilkins, *Anal. Chem.* **24**, 1235(1952).
- 13) J. M. Hunt and D. S. Junner, *Anal. Chem.* **25**, 1169(1953).
- 14) S. Kambara and T. Murashima, *Ibid.* **29**, 951 (1956), 30, 5, 10(1957).
- 15) 안동혁, *공업화학, 개론*, 780, 781, 782, (1969).