

## 天然고무와 SBR加黃混合物 중 赤外線分 光法에 의한 天然고무의 含量測定

崔 世 永\*

적외선분광법을 利用하여 SBR 과 천연고무의 加황 混合物內의 천연고무함량을 신속하게 分析하는 方法을 紹介하고자 한다. 천연고무와 SBR의 含量을 미리 알고 있는 시료를 준비하여 加황한 다음 아세톤으로 추출하고 진공오븐에서 건조하고 각 시료에서 取한 시편을 550°C의 연소로에서 熱分解하고 液體 熱分解生成物을 赤外線 分光機로 分析한다. 이때 11.02 및 11.25 $\mu$ 에서의 흡수대 강도와 천연고무의 함량사이의 實驗的 關係를 고찰하면 實驗오차가 각 結晶에서 표준편차 0.023 이어서 천연고무 약 3%로 表現할 수 있다.

### 1. 개요(概要)

고무化學者들은 오랫동안 加황물內의 고무含量을 定量的으로 分析하는 方法에 關하여 한계를 인식하여 왔다. 예컨대 천연고무에 있어서 이의 고무含量測定方法은 直接法과 間接法이 있는데, 直接分析方法是 시료를 크롬산으로 처리한 다음 산화과정에서 生成된 아세트산을 증류하고 그 증류물을 표준가성소오다 용액으로 적정하는 것이다. 이 方法은 상당한 時間이 소요되고 보정계수가 問題視되며, 천연고무와 合成고무의 混合物에 對해서는 종종 실패성 없는 結果가 얻어진다.

한편 間接적 方法에 의하면 고무탄화수소 이외의 모든 成分을 決定하고 全量과의 差로부터 고무含量을 決定한다. 천연고무는 그 自體만이건 다른 고무와의 混合物이건 分離되지 않고 고무탄화수소로 決定된다.

Burchfield는 고무加黃物質을 指示液內에 포함하는 천연 및 合成고무의 定性分析法을 發表하였는데 高分子物質의 形態는 용액의 色 變化로부터 判정한다.

Harms는 천연 및 合成고무에 對한 탁월한 判定法을 發表했는데 이 方法에 의하면 고무를 Bunsen 버너에 넣고 試驗管內에서 熱分解하고 分解生成物中 一部를 적외선분광기로 分析한다. Bentley와 Rappaport는 Harms의 方法을 약간 수정하여 페놀 수지와 的 混合物內에서 니트릴고무를 準定量的으로 分析하였다.

여기 紹介하는 고무의 分析 方法은 천연 및 合成고무의 混合加黃物에 천연 및 合成고무를 각각 신속하고도 精確하게 分析하는 定量的 分析 方法을 紹介하는데에 있다. 이 作業에서 천연고무, SBR 또는 이 두가지 加黃시료에서 얻은 熱分解生成物의 분광흡수대 대부분은 그 파장이나 비교강도 모두 再現성을 나타내었다. 따라서 高分子의 熱分解生成物만으로서 定量分析이 可能하다.

Harms가 發表한 바와 같이 천연고무의 熱分解生成物은 11.25 $\mu$ 에서 강하고 독특한 흡수대를 나타내며 SBR도 11.02 $\mu$ 에서 비슷한 강한 흡수대를 나타낸다. 混合物에서는 두가지 고무의 含量에 따라 두 흡수대의 相對 강도가 變한다. 이 두가지 混合物 중에서 두개의 흡수대가 각각 獨立的으로 나타나는 것이 특징이며 또 서로 隣接해 있어 기준선의 보정 및 비율측정이 용이하므로 이 흡수대의 상대 강도를 천연고무 含量의 尺度로 基準할 수 있다. 이 흡수대가 어떻게 하여 이 地域에서 나타나는가를 알 수 없으나 천연고무外에 폴리부타디엔의 熱分解生成物에서도 나타난다. SBR의 精確 分析에서 SBR과 폴리부타디엔을 구분하기 위해서는 11.02 $\mu$  흡수대 이외의 것이 必要하며, SBR에서는 Harms가 관찰한 바와 같이 芳香族化合物의 特徵인 6.22, 6.66 및 14.34 $\mu$ 에서 吸收帶를 나타내고 있다.

\* 慶熙大學校 大學院 化學工學科

## 2. 方 法

表 1에서와 같이 천연고무함량 100, 80, 60, 40, 20, 0 퍼센트로 구성된 천연고무, SBR 또는 이 두가지 加黃混合物 등 여섯가지 試料를 準備하였고 加黃條件은 140°C에서 1시간 동안 加黃한다. 各 試料는 각각 粉碎하고 赤外線分光을 혼란시킬 수 있는 가용성 非고무成分을 除去하기 爲하여 24時間 동안 아세톤으로 추출한다. 乾燥條件은 50°C의 진공오븐에서 2時間 동안 乾燥하고 밀폐된 용기에 저장한다.

6個의 고무試料 各各에 對해 4個의 試片을 16×150mm의 試驗管에 칭량한다. 試片의 試驗順序는 다음에 詳細히 書述한 統系的인 計劃에 따라 行하며 各 試片은 그림 1과 同一한 管型소자모를 550°C로 維持하며 熱分解하고 液體蒸溜物을 小型試驗管에 蒐集하며 溫度를 400~550°C 사이에서 變化시킨다. 그러나 分析 結果에 대한 試驗誤差는 나타나지 않는다.

熱分解生成物의 一部를 0.025mm 두께의 lead spacer를 써서 두께의 膜화칼슘 창(window) 사이에 놓고 Perkin-Elmer, model 21記錄分光計를 使用하여 10.0~12.0μ 部分의 적외선 스펙트럼을 得한다.

그림 2는 加黃고무의 6個 試料에서 얻은 典型的인 스펙트럼을 나타낸 것인데 6個 各各의 熱分解 및 赤外線分析에 소요된 時間은 약 1時間씩이다.

天然고무의 퍼센트를 定量的으로 推算하고 各實驗에

다른 Cell 두께의 變化를 最少로 하기 爲해 11.02 및 11.25μ 파장에서 的 투과율의 比를 使用한다. 이 比의 代數值가 全體 高分子중의 天然고무 含量과 거의 1次의인 函數關係에 있음을 알 수 있다. 이를 그림 3에 例示하였다. 陰의 값을 排除하기 爲해 各 比는 常用代數를 取하기 前에 10倍하였다.

표 4에 列舉한 데이터는 그림 3에 圖示한 天然고무의 퍼센트와 R의 代數 값을 연관시켜주는 조정곡선(calibration curve)의 基準이된 24個의 試片에 對한 것이다.

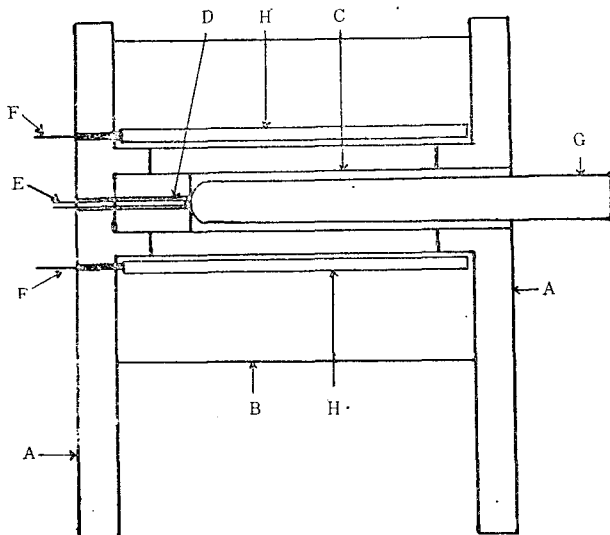
여기에서

$$R = 10 \frac{T_{11.02}}{T_{11.25}}$$

다만 T는 background에 對해 修正한 투과율이다.

表 1. 配合表

	phr
고무량	100
NBS standard channel black	40
酸化亞鉛	5
黃	2.5
스테아르酸	2
Altax(benzothiazyl disulfide)	1.5
計	151.0



- A: Transite sheest
- B: Furnace from combustion train
- C: Stainless steel tube
- D: Steel plug with hole for thermocouple
- E: Thermocouple
- F: Heater leads
- G: Test tube
- H: Heater coils

그림 1.

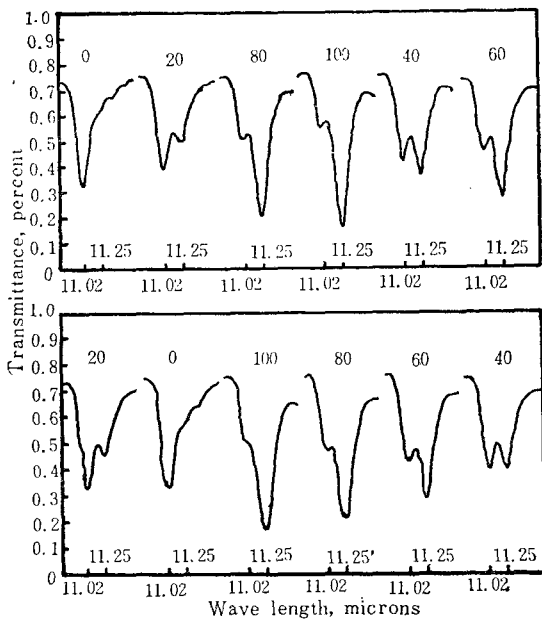


그림 2. Infrared spectra of a series of pyrolysates obtained from vulcanized mixtures of SBR and natural rubber.

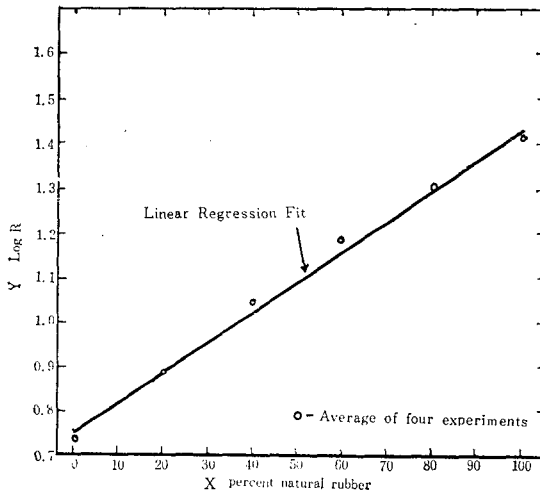


그림 3. Calibration curve relating log R to percent natural rubber in polymer.

### 3. 結果 및 檢討

本稿에 使用된 實驗디자인의 形態는 表 2에 圖示하였는 바, 表 內의 6個 文字는 天然고무의 6가지 含量을 表示하며, 各列을 表의 行과 관련하여 미리 지정된

순서에 따라 決定된 6가지 完全한 시행을 나타내도록 하면 機械的 不安定이나 그와 비슷한 原因으로 생기는 오차는 補正될 수 있다. 엇갈리는 것을 排除하기 위해 무작위로 시행하였고 실제 分析結定順序는 表 4에 前述한 바와 같이, 정의된 R의 代數值를 기준으로 제시 하였다.

데이터를 系統的으로 分析한 結果 各 試行에서 機器의 特別한 傾向은 發見되지 않았으나 各 試行 사이의 不安定性은 약간 보이는데 이러한 變動은 各 試行에 天然고무含量의 完全한 組가 포함되어 있으므로, 結果의 精確성에 影響을 미치지 않는다. 임의의 단일 分析의 精確성을 나타내는 log R의 표준편차는 0.023 즉 天然고무 약 3%로 判明될 수 있다. 結果적으로 單一 分析으로는 95%의 信賴度로서  $\pm 6\%$  範圍의 誤差이다.

調整曲線을 表 4에 例示한 바와 같은 既知의 含量에 對해 여러가지 含量에 相應하는 平均값을 圖示하여 얻을 수 있으며, 實驗데이터는 다음과 같은 誤差式으로 만족스럽게 求할 수 있다.

$$Y = 0.730 + 0.00851X - 0.000015X^2 \quad (1)$$

여기서 X는 天然고무의 무게를 %로 나타낸 含量이고, Y는 앞에 定義한 R의 代數값이다.

이 式은 實驗오차 이내에 一致한다.

약간의 만곡을 無示할 때, 데이터에 가장 잘맞는 직선 식은 다음 式 (2)와 같다.

$$Y = 0.755 + 0.00692X \quad (2)$$

그림 3에 이러한 것을 圖示하였다.

이 직선식을 使用하면 系統的인 오차가 추가로 생긴다. 이러한 誤差는 天然고무의 含量에 따라 달라진다. 全體곡선의 平均으로 이 誤差는 天然고무의 약 4% 정도이다. 實驗上의 誤差와는 달리 이러한 誤差는 未知의 試料에 대해서는 反復測定에 依해서도 줄일 수 없다. 이러한 試料分析에서 全體적으로 天然고무에 對해  $\pm 6\%$ 以內의 誤差가 要求된다면 直線關係를 利用할 때는 3가지의 分析이 必要한 반면, 2次式을 利用할 때는 單一分析으로 충분하다.

두가지 方法을 表 5에 나타내었다.

表 2. Experimental design [6]

Rows	Columns					
	1	2	3	4	5	6
1	a	b	c	d	e	f
2	b	a	d	c	f	e
3	e	f	a	b	c	d
4	f	e	b	a	d	c

表 3. Order of analysis

Run	Percent natural rubber					
	1	2	3	4	5	6
1	60	100	80	40	20	0
2	40	80	100	60	0	20
3	100	20	0	80	60	40
4	80	0	20	100	40	60

表 4. Experimental values for  $\log_{10}R$ 

Natural rubber-percent					
0	20	40	60	80	100
0.727	0.884	1.073	1.194	1.350	1.442
0.721	0.880	1.050	1.184	1.291	1.369
0.742	0.885	1.045	1.205	1.291	1.458
0.746	0.890	1.033	1.180	1.323	1.459
Average 0.734	0.885	1.050	1.191	1.314	1.432

$$R = 10^{\frac{T_{11.02}}{T_{11.25}}}$$

T = transmittance at indicated wavelength  
in microns.

表 5. Comparison of calibration functions.

Y = Log R			
Natural rubber concentration X	Observed value	Straight fine fit	Quadratic fit
0	0.734	0.750	0.730
20	0.885	0.891	0.894
40	1.050	1.031	1.047
60	1.191	1.172	1.187
80	1.314	1.312	1.316
100	1.432	1.453	1.432

\* Average of four determinations

#### 4. 結 論

天然고무와 SBR의 加黃混合物에서 이들 各各의 含量을 分析하기 爲하여서는 熱分解生成物의 赤外線分光機를 利用하는 方法이 現存의 方法에 比해 精確도가 떨어지지 않으면서도 매우 신속한 것으로 判明되었다. 熱分解과정을 精確하게 수행하고 分析을 爲해 밀봉된 흡수셀을 使用하므로써 試驗의 精確성을 보다 개선할 수 있다. 스티렌에 對應하는 14.3 $\mu$ 의 흡수대를 使用하므로써 同時에 SBR 內에 結合된 스티렌의 含量을 測定하는 方法도 開發可能할 것이다.

#### 5. 參考文獻

- [1] ASTM Book of Standards. pt.6.D-833-46-T(American Society for testing Materials, Philadelphia, Pa., May, 1951).
- [2] Federal test method standard No.601. Rubber sampling and testing, method 16111.
- [3] H.P. Burchfield, Ind. Eng. Chem., 16, 424-25 (1944):17, 806-10(1945).
- [4] D.L. Harms, Anal. Chem. 25, 1140(1953)
- [5] F.F. Bentley and G. Rappaport, Anal. Chem., 26, 1980-82(1954)
- [6] J. Mandel and M. Zelen, Annals of Mathematical Statistics 25, No. 4, 807(1954) (Abstract).

마음마다 科學심어, 이룩하자 技術韓國