

# 고무용 合成可塑劑에 關하여

許 東 燮\*

## 1. 서 論

可塑劑란 고무, 플라스틱, 塗料용의 高分子物質에 첨가되어 그 柔軟性, 加工性, 接着性 등을 改良하고 또 使用目的에 적합한 성질을 부여하는 物質을 말한다.

可塑劑는 용융, 점도, 2次轉移點, 彈性率을 저하시키는 것들이 많다.

歴史的으로는 1968年頃 니트로셀추로소에 樟(Camp-han)의 첨가로 可塑化되어 셀루로이드가 발견된 것이 始初로 하고 있다.

戰後 PVC工業의 發達과 더불어 現在의 可塑劑工業에까지 발달된 것이다.

고무용 添加劑로서 「可塑劑」란 廣義로는 石油系 誘導體 등의 軟化劑 (Process )를 포함하여 뜻하는 때가 많지만 여기에서는 Ester系를 中心으로한 合成可塑劑에 限하여 살펴보기로 한다. 合成可塑劑는 一般의 石油系誘導體에 比하여 價格이 높으므로 그 使用量은 그다지 많지 않으며 消費量도 대부분이 PVC用 可塑劑이면서 고무用으로서도 共用되기 때문에 統計的數值을 알기에는 매우 困難하다. 그러나 니트릴系 고무 또는 Chloroprene 고무와 같이 極성이 강한 고무에는 Ester系의 可塑劑가 適合하고 특히 耐寒性, 耐熱老化性, 耐油性, 難燃性등 特殊한 性能을 必要로 하는 製品에는 合成可塑劑를 使用하는 方法 以外에도 고무의 特性代身に 可塑劑의 特性을 부여하기 위해 만들어진 可塑劑도 商品化되고 있다. 오늘날 各種 고무의 用途가 점차 多樣化 되고있어 合成可塑劑의 必要性은 점차

커질것으로 豫想되며 특히 우리나라는 自動車의 수출 政策으로 인한 自動車用고무 및 플라스틱部品の 品質 改善을 위해서나 各種 생산처의 高度의 기계화로 인한 特殊部品の 제조 및 品質向上을 위해서 重要한 의미를 가지고 있다고 하겠다.

## 2. 可塑劑의 相溶性

可塑劑가 갖추어야 할 重要한 特性으로서는 polymer와의 相溶性이 좋고 可塑化率이 좋으며 揮發性이 적고 耐寒性이 좋고 移行性이 적어야하는 등등 많은 特性이 要求되지만 이것들을 모두 滿足시키는 可塑劑는 存在하지 않으므로 그 用途에 따라 適合한 可塑劑를 選擇하여야 하며 경우에 따라서는 2種類 以上을 配合하여 使用하는 수도 있다. 그중 어떠한 경우이라도 可塑劑의 相溶性은 代表的인 特性으로서 相溶性이 결핍된 可塑劑는 고무 成型品에서 浸出하여 bleeding 現象을 나타낼 뿐만 아니라 極端의 경우에는 加工이 되지않는 경우도 있다. 그러한 意味에서도 相溶性이란 대단히중요한 點이다. Polymer와 可塑劑의 相溶性을 豫測하는 方法으로서는 一般의 方法으로 Solutibility Parameter(SP)가 있다. SP의 理論의 取扱에 관하여서는 이미 많은 報告가 있으므로 그 概要를 記述하여 보기로한다.

### 2.1 Solutibility Parameter의 概念

SP의 概念은 Hildebrand와 Scott에 의하여 처음으로 提唱된 것으로서 다음 식으로 定義된다.

$$\delta(SP) = \sqrt{e} = \left(\frac{\Delta E}{V}\right)^{1/2} \dots\dots\dots(1)$$

\* 國立工業試驗院 高分子化學科

여기에서

- e : 凝集에너지 密度
- ΔE : Mole 蒸發熱
- V : 分子容

여기서 溶解의 自由에너지 變化를 생각하면 式 (2)가 成立되며 ΔF가 負(-)이면 溶解가 일어난다. ΔS는 恒常 正(+)이므로

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \dots \dots \dots (2)$$

여기에서

- ΔF : 溶解自由에너지
- ΔH : 溶解엔탈피
- ΔS : 엔트로피 이므로

ΔH가 負(-)인지 또는 TΔS 보다 더 적으면 좋은 것이 된다. 即 ΔF가 正(+)이면 좋은 것이다. 한편 溶媒分子的 相互 凝集에너지들 e<sub>1</sub>, 溶質分子相互의 凝集에너지들 e<sub>2</sub>로 할때 溶媒-溶質間의 相互作用 에너지 e<sub>12</sub>가 兩者의 幾何平均값  $\sqrt{e_1 e_2}$ 와 같다고 假定할때 式 (3)이 成立된다.

$$\Delta H = v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \dots \dots \dots (3)$$

여기에서

- v<sub>1</sub> : 溶媒의 容積分率
- v<sub>2</sub> : 溶質의 容積分率
- δ<sub>1</sub> : 溶質의 SP
- δ<sub>2</sub> : 溶質의 SP

따라서 δ값이 근사한 物質은 相互間에 잘 溶解되는 것으로 되지만 그러나 實際로는 Polymer의 溶解現象을 檢討하여보면 δ값의 近似만으로는 溶解性的 豫測이 적중되지 않을 경우가 있다. 이것은 Polymer와 可塑劑의 相互作用 에너지가 必然적으로  $\sqrt{e_1 e_2}$ 로 되지 않는 것으로 나타낸 것이라고 생각할 수 있다. Burrell, Lieberman, Dyck와 Hoyer씨들은 e<sub>12</sub> ≐  $\sqrt{e_1 e_2}$ 가 되는 가장 큰 要因은 水素結合力으로 생각하고 polymer의 용해성을 보다 正確하게 豫測하기 爲하여 SP를 二次元으로 表現하고자 補助 parameter로서 水素結合 parameter의 導入을 提議했다. 그러나 이것만으로서도 Nitrocellulose의 경우와 같은 例外가 있어 Crowley 씨들은 δ 및 r에 雙極子能率 μ를 加하여 溶解領域을 三次元으로 表示함으로써 이 問題를 解決했다. Nelson도 δ 및 r에 第三의 Parameter로서 Cardon씨의 fractional polarity(p)를 加할 것을 提議했으며 Hansen씨와 Teas씨도 SP의 取扱을 보다 嚴密하게 行하기 위한 提議을 하고 있다.

以上과 같이 Hildebrand씨의 提議은 極성이 強한 物質에 對하여서는 完全하게 適合치 않다는 缺點이 있다. 이것을 修正하기 위하여 많은 새로운 提議이 提唱되어 왔지만 精度가 높아지는 반면에 그 取扱이 繁雜하여 집으로 利用하는 입장에서 본다면 適中率에 完全

이란 것을 期待하지 않는다고 한다면 Hildebrand씨의 考案이 簡便하고 利用價値도 높다고 본다.

## 2.2 SP를 求하는 方法

式 (1)에서 δ는 蒸發熱 測定으로 求할 수 있으며 또 한 表面張力과 δ와의 사이에는 式 (4)가 成立된다. 따라서 表面張力の 測定에 의하여서도 求할 수 있다.

$$\delta = 4.1 \left( \frac{r}{V^{1/3}} \right)^{0.43} \dots \dots \dots (4)$$

여기에서

- r : 表面張力
- V : 分子容

Hoy<sup>1)</sup>씨는 蒸氣壓의 測定으로 많은 化合物의 δ를 求하고 있다. 위와 같이 物理定數를 測定하지 못하는 polymer 등에 관하여서는 Hildebrand, small씨 등이 各種 溶劑에 대한 해당 polymer의 膨潤壓으로부터 δ를 決定하였다.

한편 Small(2)씨는 化合物 分子中의 各 置換基의 δ值에 미치는 寄與度를 分子引力定數(molar attraction constant) G로서 式(5)의 關係를 定義하고 많은 δ의 값으로부터 G값을 計算하였다.

$$\delta = \frac{d \sum G}{M} \dots \dots \dots (5)$$

여기에서

- d : 密度
- M : 分子量

또 Hoy씨<sup>1)</sup>는 蒸氣壓法으로 求한 多數의 δ 값으로부터 새로운 G값을 계산하였다. 이 方法에 의하면 蒸 蒸發熱, 表面張力등을 實測할 수 없는 高分子 化合物의 경우에도 그 分子構造가 確實하다면 比重을 測定함으로써 δ를 計算하여 求할 수 있기 때문에 대단히 便利하다.

表 1. 分子引力定數 G<sup>2)</sup>

基	G(cal.cc) 1/2 mol
-CH <sub>3</sub>	214
-CH <sub>2</sub> -	133
>C<	-93
CH <sub>2</sub> =	190
-CH=	111
>C=	19
CH≡C-	285
-C≡C-	222
Phenyl	735
phenylene(o.m.p)	658
naphthyl	1146
5員環	105~115

6員環	95~105
共役	20~30
O(ether)	70
CO(ketone)	275
COO(ester)	310
CN	410
Cl(平均)	260
Cl(1置換→CCl)	270
Cl(2置換>CCl <sub>2</sub> )	260
Cl(3置換—CCl <sub>3</sub> )	250
Br(1置換)	340
I(1置換)	425
CF <sub>2</sub>	150
CF <sub>3</sub>	274
S(Sulfide)	225
SH(thiol)	315
ONO <sub>2</sub> (nitrate)	~440
NO <sub>2</sub> (脂肪族 니트로化合物)	~440
PO <sub>4</sub> (유기인산에스테르)	~500

epoxynated soy been oil	9.00
tri-Cresyl phosphate	9.70
tri-2-ethyl hexyl phosphate	8.22
tri-butoxi ethyl phosphate	8.58
tri-sucrose ethyl phosphate	10.5
tri-ethylene glycohol-di-2-ethyl butylate	8.63
tri-ethylene glycohol-di-2-ethyl hexoate	8.49
di-butyl carbitol adipate	8.76
di-butyl carbitol formal	8.19
methylene-bis-butyl thioglycolate	9.53
adipinic palyester	9.0~9.3
buthyl oleate	9.01
di-ethyleneglycohol-di-benzoate	10.5
acetyl gluconic tri-butyl	9.02
chloronated parafin(cl, 45%)	9.21

表 1에 Small씨의 分子引力定數 G의 값을 表示하고 表 2 및 表 3에는 各種 고무 및 代表的인 可塑劑의 δ 값을 表示하였다. 表 3의 값은 Small씨의 定數를 이용하여 計算으로 求한 값이다.

表 2. 代表的인 고무의 SP值<sup>2)</sup>

고무의 종류	SP值	
	實測值	計算值
NR	7.9~8.4	8.15
poly Butadien-Styrene		
85-15	8.5	8.48
75-25	8.6	8.54
60-40	8.7	8.65
BR	8.1~8.6	8.38
CR	9.25	9.38
NBR(25-75)	9.4~9.5	9.25

表 3. 代表的 可塑劑의 SP值

可塑劑名	SP值
dibutyl phthalate	9.41
di-2-ethyl hexyl phthalate	8.90
butyl benzyl phthalate	9.86
di-butoxy ethyl phthalate	9.22
di-butyl adipate	8.86
di-2-ethyl hexyl adipate	8.50
di-butoxy ethyl adipate	8.79
di-2-ethyl hexyl adipate	8.45
di-butyl sebaeate	8.79
di-2-ethyl hexyl sebaeate	8.40
tri-2-ethyl hexyl trimellitate	8.86

### 3. 可塑劑의 分類 및 製造會社

#### 3.1 可塑劑의 分類

可塑劑의 分類方法에는 여러가지가 있지만 여기에서는 化學構造에 따라 大別하고 具體的인 例들 몇몇 들기로 한다.

- (1) phthal酸 Ester系 可塑劑
  - di-butyl phthalate (DBP)
  - di-ethyl-hexyl-phthalate (DOP)등
- (2) 脂肪族 2鹽基酸 Ester系 可塑劑
  - di-ethylhexyl adipate (DOA)
  - di-butyl sebaeate (DBS)
  - di-ethyl hexyl sebaeate (DBS)
  - di-ethyl hexyl azelate (DOZ)등
- (3) Trimellite酸 Ester系 可塑劑
  - tri-ethyl hexyl trimellitate (TOTM)
  - tri-decyl trimellitate (TDTM)등
- (4) Epoxy系 可塑劑
  - epoxynated aliphatic mono ester
  - epoxynated soybeen oil (ELSO)
  - 에폭시化 亞麻仁油 (ELSO)등
- (5) 磷酸 Ester系 可塑劑
  - tri-cresyl phosphate (TCP)
  - tri-2-ethyl hexyl phosphate (TOP)
  - tri-butoxy ethyl phosphate (TBXP)등

表 4. 美國の主要 可塑劑 製造會社

會社名	phthal酸 ester系	二鹽基酸 ester系	脂肪酸 ester系	多價alcohol ester系	磷酸 ester系	polyester系	epoxy系
A.D.M. Chemical Ltd.						○	○
Allied Chemical Corp	○	○	○			○	
Argus Chemical Corp						○	○
Baker Castor Oil Co	○	○				○	○
Commercial Solv Corp	○	○			○		
Continental Oil Co	○	○				○	○
Dow Chemical Co	○		○	○	○	○	
Eastman kodak Co	○	○		○		○	○
Emery Industries Inc	○	○		○		○	○
F.M.C. Corp	○	○			○		○
B.F. Goodrich Co	○	○					
W.R. Grace & Co	○	○	○	○			○
C.P. Hall	○	○	○	○		○	
Hooker Chemical Corp	○	○		○	○		
Lehigh Chemical		○			○		
Monsanto Co	○	○		○	○	○	
Nopco Chemical Co	○	○	○				
Chas Pfizer & Co	○	○		○		○	
Pittsburgh Coke & Chemical	○	○			○		○
Reichhold Chemicals Inc	○	○					○
Rohm & Hass Co	○	○				○	○
Rosett	○		○			○	○
Shawinigan	○	○					
Swift Industries Inc			○				○
U.C.C.	○	○	○	○	○	○	○
Wallace	○	○	○			○	○
Wilson Pharmaceutical & chemical Corp		○	○	○		○	○
Witcon Chemical Co	○		○				

表 5. 日本の主要 可塑劑 製造會社

會社名	Phthal 酸 Ester							脂肪酸 ester		磷酸 ester	Poly ester	epoxy系	
	DEP	DBP	DHP	DOP	DIDP	BBP	기 타	DOA	기 타				
アテカア-ガス チ ッ ソ			○	○					○			○	○
大人化學	○	○		○	○	○	DMP, DIBP ONOP, BPB G, 기타	○	DOS, DBS DOS MAR	TCPT PPTE PTBP		○	○
大協和石油化學				○									
大日本インキ化學									○			○	○
電氣化電工業		○		○									
花王石鹼		○		○									
黒金化成	○						DNOP, BLP DLP, DTDP	○					
協和酸酵工業	○	○		○		○					TCP		
三菱モンサント 化成	○			○	○	○			DIDA				
日本互斯化學工業		○		○									
日本有機			○										

三建化工		○		○	○		○	○							
酸水素油脂			○	○	○		○	○		POZ, IDA					○
積水化學工業	○	○		○	○		○	○			○				○
鹽野香料		○													
昭和エーテル		○											TCP		
松榮化學		○		○											
東邦理化				○					DMP 기타						
彌榮化學		○		○			○		BPBG 기타	○					

(6) 多價 알코올 Ester系 可塑劑

tri-ethylene glycol-di-2-ethyl butylate (3GH)  
 di-butyl carbitol adipate (TP-95)  
 di-butyl carbitol formal (TP-90B)

(7) PolyEster系 可塑劑

adipic polyester  
 sebacic polyester  
 azelaic polyester

(8) 鹽素系 可塑劑

chloronated aliphatic polyester  
 chloronated paraffin

(9) 其 他

이상에서 耐寒性이 要求되는 用途에는 (2)와 (6)이 가장 適合하며 耐油性, 耐移行性에는 (7)이 優秀하고 難燃性에는 (5)와 (8)이 効果的이다.

3.2 可塑劑의 主要 製造會社

美國, 日本등 主要 製造會社別 品種을 들면 表 4 및 5와 같다.<sup>26)</sup>

4. 各種 고무用 可塑劑의 現狀

4.1 NBR(Nitril 고무)

일반적으로 NBR은 耐油性, 耐熱性, 耐空氣透過性 등이 우수한 고무이다. 이것은 Nitril基의 極性에 基因되며 高 Nitril 고무일수록 즉 Nitril함량이 많은 NBR 일수록 이 特性이 강한 反面에 고무 分子間의 結合力이 強하기 때문에 硬度가 增加되고 耐寒性이 나빠지며 加工性도 低下된다. 可塑劑는 이 分子間의 힘을 弱하게 하여 加工性을 向上시키고 柔軟性, 彈性을 부여할 目的으로 添加되고 있다. 可塑劑들 混和한 NBR의 物性은 文獻 ③~⑤ 등에 詳細하게 記述되어 있다. 특히 一般的으로 사용되는 可塑劑는 D.O.P., D.B.P., T.C.P., 등으로서 이것들은 比較的 均형있는 性能을 갖고 있다. 耐寒性을 要求하는 製品에는 DOA., D.B.S., D.O.Z., TP-95, TP-90B, TBXP 등이 適合하며 耐油性, 耐 Gasolin性 등을 必要로 하는 경우에는 Poly

ester系 可塑劑가 좋으며 대표적인 可塑劑의 特征은 表 6와 같다.

表 6. NBR用 一般 可塑劑의 特征<sup>4)</sup>

	易混和性	高抗張力	高伸張率	高硬度	低硬度	高彈性	耐寒性	耐熱老化性	低壓縮率	耐油性
DBP					○	○			○	
DOP		○					○		○	
DOA					○	○	○		○	
DBS					○	○	○		○	
TCP		○						○	○	
TBXT		○			○	○	○		○	
Sebatinic polyester	○			○				○		○

Paraplex G-25

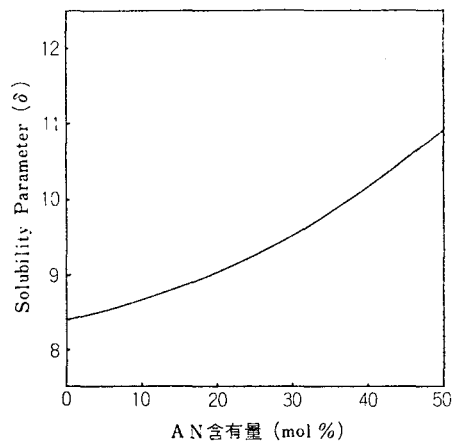


그림 1. NBR의 Nitril 含量과 SP와의 關係

表 7. Nitril 量이 다른 NBR에 대한 耐寒性 可塑劑의 相溶性<sup>9)</sup>

[試驗配合]  
 NBR : 100  
 ZnO : 5

S : 1.5  
 SRF black : 60  
 Stearic acid : 1.0  
 Acc. DM : 1.5  
 可塑劑 : 30

AN含有量(%)	36~42	31~35	25~30	18~24
DOA	bleeding 없음	없음	없음	없음
DOS	bleeding	bleeding	"	"
DDA <sup>(a)</sup>	bleeding	bleeding	"	"

(a) Didecyl adipate

NBR의 SP값은 Nitril基의 含有量에 따라서 變化하므로(그림 1) 可塑劑를 配合할 경우에는 이런 점을 考慮할 必要가 있다. 特히 耐寒性 可塑劑는 表 3에 표시한 것처럼 SP값이 낮고 相溶性이 나쁘기 때문에 配合量은 제한되고 있다. Nitril含量이 30% 이상인 NBR에

表 8. NBR 加黃物의 一般特性

[試驗配合]

NBR(Nipol 1041) : 100

酸化亞鉛 : 5

黃 : 0.3

스테아르산 : 1

카이본블랙 : 50

가황촉진제 TMTD : 30

가황촉진제 CBS : 1.5

可塑劑 : 20

[加黃條件] 150°C×20分

項目	300% 引張應力 Kgf/cm <sup>2</sup>	引張強度 kgf/cm <sup>2</sup>	伸張率 (%)	脆化溫度 (°C)	bleed- ing <sup>(a)</sup>
可塑劑					
없음	108	268	472	-24	
DOP	56	215	642	-36	○
DOA	50	195	694	-41	△
TP-95	51	210	653	-42	○
#88 <sup>(a)</sup>	51	208	650	-44	○
TOTM	58	217	640	-34	△
TCP	70	226	581	-29	○
ESBO	62	231	632	-35	△
PE-1000 <sup>(c)</sup>	56	224	673	-35	△
PE-3000 <sup>(c)</sup>	57	206	610	-32	△

(a) ○표는 Bleeding이 없음 △표는 약간 Bleeding 되는 것을 뜻함

(b) methylene-bis-butyl thio glycolate

(c) adipinic polyester, 1,000

(d) adipinic polyester, 3,000

耐寒性 可塑劑의 配合量은 30部가 限度로서 그 이상配合하여도 低溫特性은 向上되지 않는다. 다시 말하면 可塑劑의 極성이 낮은 쪽이 고무의 分子間力이 弱해지며 耐寒性이 좋아진다고 생각되므로 耐寒性和 相溶性은 서로 相反되는 特性이라 말할 수 있다. NBR의 含量과 耐寒性 可塑劑와의 相溶性 關係를 表 7에 표시하였고 可塑劑를 配合한 NBR物性的 一例를 表 8 및 9에 나타내었다.

表 9. 加黃物의 熱 및 油中의 老化

項目	熱老化 <sup>(a)</sup>		油中老化 <sup>(b)</sup>		
	伸張率 變化(%)	重量變 化(%)	伸張率 變化(%)	容積變 化(%)	重量變 化(%)
可塑劑					
없음	-45	-1.23	-22	+2.53	+3.19
DOP	-43	-10.67	-15	-8.94	-7.92
DOA	-52	-13.27	-22	-8.60	-8.12
TP-95	-43	-4.74	-18	-8.34	-6.92
#88	-53	-12.18	-19	-8.28	-7.42
TOTM	-46	-0.99	-10	-7.65	-6.71
TCP	-32	-3.86	-7	-6.27	-7.12
ESBO	-69	-1.91	-45	-2.03	-0.32
PE- 1,000	-44	-3.09	-26	-4.18	-4.92
PE- 3,000	-43	-2.53	-18	+1.50	+2.20

(a) 120°C×72時間

(b) KS No.1 Oil 100°C×72時間

一般的인 性能을 가진 DOP, TOTM, TCP는 柔軟性和 耐寒性이 부족하지만 TOTM은 熱揮發損失이 極히 적으며 油中 老化後의 容積變化도 적은 可塑劑이다. 耐寒性 可塑劑 DOA, TP-95, #88의 比較에서는 TP-95가 熱老化時 重量變化가 적다는것 이외에는 별로 큰 差가 發見되지 않는다. polyester系 可塑劑의 耐寒性은 分子量의 效果가 顯著함으로 分子量 1,000程度의것은 物性的으로 DOP 以上の 可塑化效果를 가지며 熱老化, 油中 老化性에 우수한 點이 特徵이다. ESBO는 加黃物의 引張度가 커서 熱老化後의 伸張率 低下가 매우 크다. 이것은 老化途中에 可塑劑에 의한 加黃가 行되는 것으로 생각되어 反應性可塑劑로의 利用이 可能하다고 생각된다.

以上과 같이 NBR用 可塑劑에 있어서도 poly vinyl Chloride의 경우와 같이 耐寒性和 相溶性, 保留性이 兩立되지 않는 點이 最大의 問題點이라 말할 수 있으나 可塑劑 添加時의 Gas透過性, 難燃性的 低下 등도 解決이 要望된다고 말할 수 있다.

4.2 CR(Chloroprene 고무)

CR는 一般的으로 加工性을 改良할 目的으로 石油系

軟化劑를 5~20phr 使用한다. 그렇지만 耐寒性を 必要로하는 경우에는 Ester系를 中心으로한 可塑劑가 사용되고 耐油性을 必要로하는 경우에는 Poly Ester系 可塑劑가 適當하다.

表 10. Neoprene-GN 加黃物의 低溫時의 硬度變化 및 脆化性<sup>67)</sup>

[加黃物의 可塑劑配合]

- A. 無可塑劑
- B. DBS 15phr
- C. TBXP 15
- D. TBXP 30
- E. Flexol 3 GO<sup>(a)</sup> 30
- F. TCP 30
- G. dicaplyl phthalate 30
- H. 石油系 process油 30

項目 加黃物	-40°C에서의 硬度變化 <sup>(a)</sup>			脆化性	
	初 期	24hr.後	200hr.後	溫度(°C)	日數 <sup>(c)</sup>
A	61	98	98	-46	1
B	44	61	81	-62	
C	45	69	78	-51	1
D	36	56	91	-62	1
E	39	60	91	-62	>3
F	40	100	100	-57	1
G	44	54	64	-46	1
H	35	71	71	-57	1

(a) tri-ethylene glycohol-2-ethyl hexoate

(b) Shore Hardness

(c) -54°C에서 脆化될때까지의 日數

CR의 대부분은 低溫에서 結晶化 되기쉬우며 一般用인 Neoprene-GN을 이러한 傾向이 대단히 크다. Forman<sup>62)</sup>은 各種 可塑劑를 配合한 Neoprene Compound를 -40°C에 있어서의 硬度的 變化 및 脆化溫度를 測定하여 표 10의 結果를 얻었다.

① elastomer의 結晶化와 脆化溫度間에는 相關성이 없다.

② Ester系 可塑劑는 elastomer의 結晶化를 방지하는 效果가 없다.

③ elastomer의 脆化溫度를 저하시키는 低溫에 있어서 相溶性이 결핍되에 相分難를 일으켜 점차 柔軟性を 잃어머린다.

④ 比較的 粘度가 높은 可塑劑는 低溫에서도 相溶性이 크다.

이러한 點으로 보아 Forman씨는 低溫에서 柔軟性を 保持하며 脆化點이 낮은 Compound를 얻기 위하여서는 耐寒性 可塑劑와 고무와 相溶性이 좋은 可塑劑와

의 併用이 바람직하다고 한다. Mayo<sup>77)</sup>는 CR의 結晶化를 防止하는 目的으로서 可塑劑의 影響을 조사하여 같은 結論을 얻었다. 또한 Wood Cock<sup>83)</sup>는 고무의 可塑劑에 의한 膨潤性과 耐寒性과의 關係를 檢討하여 膨潤性이 나쁜 可塑劑는 低溫에서는 相溶性을 잃고 低溫彈性을 向上시키는데 寄與하지 않는다고 한다. 이러한 點들로 보아 CR用 可塑劑에 있어서도 耐寒性과 相溶性의 兩立이 가장 문제시 되는 것이다. 表 11은 現在 市販되고 있는 代表的인 可塑劑를 配合한 Compound의 物性を 評價한 것이다.

表 11. 可塑劑配合 Chloroprene 加黃物의 特性

[試驗配合]

Neoprene-W : 100

酸化亞鉛 : 5

酸化마그네슘 : 4

스테아르酸 : 0.5

Neozone-A : 2

可塑劑 : 20

[加黃條件] 150°C×60分

可塑劑	100% 引張應力(kgf/cm <sup>2</sup> )	300% 引張應力(kgf/cm <sup>2</sup> )	引張強度(kgf/cm <sup>2</sup> )	伸張率(%)
없음	18.5	39.7	60.0	447
DOP	9.4	19.6	73.0	814
DOA	9.6	21.2	70.4	797
TCP	9.2	17.2	107.4	1051
TP-95	7.3	14.6	27.4	519
TOTM	6.0	12.3	101.4	1081
ESBO	16.8	—	22.6	152
Cl-paraffin50 <sup>(a)</sup>	11.4	25.6	61.0	583
PE-2,000 <sup>(b)</sup>	9.5	19.4	66.5	694

(a) 鹽素化 Paraffin은 鹽素含有量이 50%인

(b) adipinic polyester로 分子量 約 2,000

이러한 可塑劑는 어느것이나 加工性을 向上시키며 室溫에서의 相溶性은 問題視되지 않는다. 物性的으로는 TCP와 TOTM은 伸張과 引張強度가 큰것이 特徵이며 ESBO는 後硬化性으로 反應性 可塑劑로서 작용하고있다고 생각된다. 또한 표에는 나타나 있지 않지만 熱老化時의 變色은 TOTM로서 可塑化한 Compound가 우수하며 耐熱用 純고무配合에 適合한 可塑劑라고 할 수 있다.

### 4.3 SBR(Styrene Butadien 고무)

SBR도 天然고무에 比하면 加工하기가 힘들며 加工性的 向上을 目的으로 石油系 軟化劑가 使用되지만 특

히 耐寒性이 要求되는 用途에는 2鹽基酸에스테드 에테르化合物 등이 사용된다. Juve와 Marsh<sup>9)</sup>는 26種의 可塑劑를 配合한 SBR의 低溫特性을 檢討한 바 butyl selesob peralcoholate dihexyl adipate, TP-90B, T OP, dihexyl azelate 등을 耐寒性이 좋은 可塑劑로서 評價하고 있다. Morris<sup>10)</sup> 등은 低溫特性이 좋은 SBR의 gasket를 만들 목적으로 수많은 可塑劑의 耐寒性을 研究하였다. 그들은 可塑劑配合 試驗片을 -35°F에 있어서의 Cold compression set을 測定하여 181種의 可塑劑로부터 耐寒性이 좋은 35種을 選定하여 이들에 對하여 다시 185°F에 있어서의 加熱減量 및 82°F에 있어서의 水抽出性을 測定하여 最終적으로 가장 우수한 可塑劑로서 10種類를 選定하였다. 이것들은 adipate 2種 azelate 2種, cebacate 4種 TOP, n-DOP 등이다 또한 耐油性, 耐 Gasoline性 등이 要求되는 用途에는 polyester系 可塑劑가 使用된다. SBR의 SP값은 NBR 등에 比하여 낮으므로 相溶하는 可塑劑의 範圍가 넓으므로 이런 의미에서는 問題點이 거의 없다. 또 表 12에 各種 可塑劑를 配合한 SBR compound의 特性을 檢討한바 TOTM와 ESBO 및 鹽素化 paraffine은 伸張率과 引張強度가 큰것이 特徵이며 polyester系 可塑劑는 열노화시험에 있어서 重量變化 및 物性變化가 적으므로 耐熱性製品에는 適合하다고 본다. 그러나 ESBO 및 polyester系 可塑劑는 相溶性에 약간 難點이 있으므로 SBR用 可塑劑로서 使用하기에는 多少의 改質이 必要하다고 생각된다.

表 12. 可塑劑配合 SBR 加黃物의 特性

[試驗配合]

SBR 1502 : 100

酸化亞鉛 : 5

黃 : 2

Benzothiazol disulfide : 1.75

카아본블랙 : 40

可塑劑 : 20分

[加黃條件] 150°C×20分

#### 4.4 其他의 고무

Butyl 고무의 加工性은 그렇게 나쁘지 않으므로 可塑劑는 주로 高度의 耐寒性을 必要로하는 경우에 사용되며 比較的 極성이 낮은 것으로 25部 程度가 添加된다. DOA나 DOS는 耐寒性向上에 현저한 效果가 있으며 可塑劑의 種類와 凍結溫度와의 關係는 다음에 표시하는 것과 같다.

DOP -71°C

Paraplex G-25<sup>(a)</sup> -72°C

DOS <-80°C

(a) sebatinic polyester

#### (一般特性)

項目	100% 引張應力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	300% 引張應力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	伸張率 (%)
可塑劑				
없음	31	116	282	583
DOP	19	65	191	689
DOA	19	72	171	612
TCP	20	80	184	588
TP-95	18	72	143	503
TOTM	15	66	215	761
ESBO	17	67	230	794
Cl-para- ffin 50	17	63	222	800
PE- 2,000	21	82	160	505
PS-H <sup>(a)</sup>	14	59	205	766

#### (熱老化) 120°C×72時間

可塑劑	100% 引張應力 變化率 (%)	300% 引張應力 變化率 (%)	引張強度 變化率 (%)	伸張率 變化率 (%)	重量 變化率 (%)
없음	+83	—	-40	-63	-0.30
DOP	+65	—	-36	-60	-1.61
DOA	+91	—	-39	-64	-3.15
TCP	+59	—	-29	-53	-0.93
TP-95	+79	—	-29	-55	-1.25
TOTM	+110	+98	-32	-56	-0.46
ESBO	+70	+83	-29	-51	-0.13
Cl-para- ffin50	+102	—	-52	-70	-2.28
PE- 2,000	+80	—	-20	-49	-0.48
PS-H <sup>(a)</sup>	+131	+147	-30	-59	-8.00

#### (a) 石油系軟化劑

또한 耐移行性, 耐油性이 要求되는 경우에는 polyester系 可塑劑가 좋다. 또 不飽和基가 含有된 可塑劑는 Butyl 고무의 加黃을 防止하므로 그점 充分히 注意할 필요가 있다.

Acryl고무는 加黃時間의 遲延, Roll粘着등의 理由로서 一般적으로 加塑劑를 사용치 않는 경우가 많지만 대표적인 可塑劑 配合加黃物의 特性은 表 13과 같다. 以外에도 Ester系 可塑劑를 使用하는 例로서는 Thiokol 고무 및 Chlorohydrine 고무 등을 들 수 있으며 Thiokol 고무는 過去에는 PCE가 주로 사용되었지만 現在에는 鹽素化 paraffine과 phthal酸 ester의 병용이 행하여지고 있다.

表 13. Noxtite PA-312에 대한 可塑劑의 效果

[試驗配合]

Noxtite PA-312 : 100



HAF black : 50  
 스테아르산 : 1  
 老化防止劑 DA : 2  
 ZnMDC : 2  
 可塑劑 : 10

可塑劑	Polyester <sup>(a)</sup>	DOP	#88
加黃物의 一般特性	press加黃 : 170°C×8分 後加黃 : 150°C×15時間		
硬 度Shore A	60	66	70
100% 引張應力(kgf/cm <sup>2</sup> )	30	38	38
引張強度(kgf/cm <sup>2</sup> )	109	117	131
伸 長 率(%)	277	251	317
壓縮永久歪			
150°C×24時間(%)	31	34	36
150°C×70時間(%)	51	55	62
熱老化(175°C×70時間)	+3	+5	+6
硬度變化(도)	+57	+61	+71
100% 引張應力變化率(%)	-11	-3	-4
伸張率變化率(%)	-35	-43	-40
ASTM No.3 油中 老化 (150°C×70時間)			
硬度變化(도)	-9	-11	-15
100% 引張應力變化率(%)	-7	+8	+34
引張強度變化率(%)	-16	-17	-24
伸張率變化率(%)	-7	+22	-6
體積變化率(%)	+16	+16	+19
低溫特性			
脆化溫度(°C)	-35	-34	-29

(a) adipinic polyester

## 5. 새로운 可塑劑

### 5.1 反應性 可塑劑

可塑劑를 添加한 加黃고무製品은 引張強度, 硬度 등 物性的 低下라든가 可塑劑의 損失에 의한 體積收縮 및 變形 등이 問題가 된다. 이들의 缺點을 보완하는 뜻에서 加工時에는 可塑劑로서 作用하며 加黃時에는 고무와 약간의 化學結合을 形成하거나 可塑劑 相互間에 架橋를 일으키는 反應性 可塑劑에 관한 提案이 수없이 나타나고 있는 바 이의 대표적인 것은 다음과 같다.

#### 5.1.1 Conjugated Diene Oligomer類

低分子量的 液狀고무는 옛부터 可塑劑로서 使用되어 왔지만 이 系統의 새로운 技術開發은 계속 活潑히 行하여지고 있다. 春藤<sup>11)12)</sup>은 末端에 Acetate基를 가지는 Butadiene 또는 Isoprene의 Oligomer 및 이들과 Dien vinyl monomer와의 Co-oligomer를 可塑劑로 사용함으로써 고무의 加工性이 向上될 뿐만 아니라 成形

品의 物性이 좋아지며 또한 熱老化後의 物性低下도 매우 적어진다고 한다.

表 14. thiol基含有 液狀 polybutadiene을 配合한 SBR-1500의 特性<sup>15)</sup>

[試料의 構造]	A	B		
數平均分子量	1,518	2,200		
SH含量(%)	2.0	3.8		
[可塑劑配合量] 10部				
可塑劑	없음	P.O <sup>(a)</sup>	A	B
加工性				
무으니粘度 <sup>(b)</sup>	83.0	56.5	65.5	69.5
flow試驗 <sup>(c)</sup>	7.37	23.5	15.1	9.05
加黃物의 特性				
引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	242	212	245	249
伸 張 率(%)	350	430	400	410
300% 引張應力(kgf/cm <sup>2</sup> ) 2.1	152	175	176	
硬 度(Shore A)	68	62	71	70
引裂強度(kg/cm <sup>2</sup> )	47	47	47	42

(a) naphthene系軟化劑

(b) ML<sub>1+4</sub>, 100°C

(c) 高化式 flow 試驗 ml/sec×10<sup>-3</sup>

佐佐木<sup>13)</sup> 등은 有機酸을 teloken으로 한 分子量 10,000 以下の isoprene telomer가 加工時에는 可塑劑 및 增粘劑로서 作用하고 加黃後에는 고무의 補強劑로서 作用된다고 한다. 또한 荊葦<sup>14)</sup> 등은 分子量 1,000程度 以上の polybutadiene glycol을 多官能 Isocyanate와 병용함으로써 같은 效果를 얻는다고 했다. 共役 dieneoligomer를 다시 變成한 例도 있다. 神原<sup>15)16)</sup>은 分子量 500~10,000程度의 dieneoligomer에 Friedel-Craft型 觸媒의 存在下에 黃化水素를 作用시키든가 또는 dieneoligomer를 Epoxy化한 後 黃化水素를 附加하여서 얻어지는 thiol基를 含有한 共役 dieneoligomer를 可塑劑로서 使用하여 좋은 效果를 얻고 있다. 이들 化合物을 SBR에 配合한 경우의 特性은 표 14와 같다.

#### 5.1.2 含 Halogen化合物

岡本<sup>17)18)</sup> 등은 四鹽化炭素 및 Tribromomethane을 Telokene으로 하는 Styrene telomer을 合成하여 合成天然고무 NBR, SBR, BR用 可塑劑로서의 特性을 檢討하였다. 이들 telomer는 고무의 加工性을 改良하며 또한 加黃時 고무와 反應함으로써 成形品의 特性을 向上시키는 것을 確認하였다. 무으니粘度의 저하에 미치는 telomer의 效果는 重合度 10以下 일때가 良好하며(그림 2) 重合度 3.9의 telomer를 NBR-1072에 添加하였을 때에는 引張應力이 현저히 向上되었다(그림 3)

鹽素化 Paraffine도 고무의 反應性 可塑劑로서 有效하다는 것이 箕島<sup>19)</sup> 등에 의하여 밝혀졌다. 이에 의하면 Lewis酸으로서 作用하는 金屬 Halogen化合物과 鹽素化 paraffine을 併用함으로써 좋은 結果를 얻고 있다. 表 15에 鹽素化 paraffine이 架橋劑로서 작용하고 있는 것을 볼 수 있다.

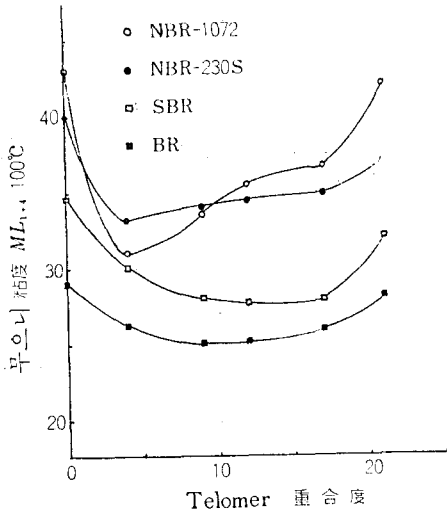


그림 2. Telomer의 重合度와 moony粘度關係<sup>18)</sup>

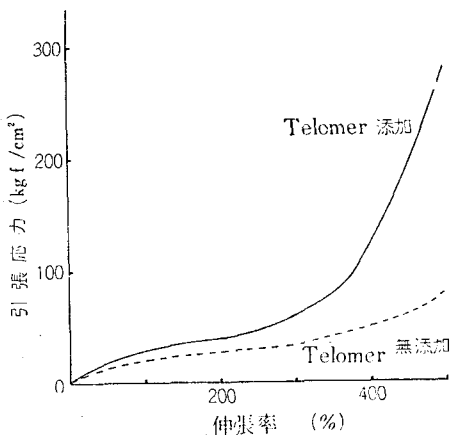


그림 3. NBR-1072에 對한 telomer 添加效果<sup>18)</sup>

表 15. 鹽素化 paraffin 配合 NBR의 特性

試驗配合 및 加黃條件은 表 8과 같다

可 塑 劑	없 음	DOP	Cl-paraffin 50
加黃物의 一般特性			
100%引張應力(kgf/cm <sup>2</sup> )	46	21	25
引張強度(kgf/cm <sup>2</sup> )	259	204	213
伸張率(%)	478	650	623
熱老化 120°C×72時間			
100%引張應力(kgf/cm <sup>2</sup> )	94	67	128
100% 引張應力變化率(%)	+105	+219	+413
引張強度(kgf/cm <sup>2</sup> )	262	261	260
引張強度變化率(%)	+1	+28	+22
伸張率(%)	267	377	187
伸張率變化率(%)	-44	-42	-70

### 5.1.3 Vinyl 化合物

反應性 可塑劑로서 Ethylene glycol di-metacrylate와 같은 多官能 Acrylate를 使用하는 것은 널리 알려진 사실이지만 天羽<sup>20)</sup> 등은 必須成分으로서 無水하이믹酸endobiscyclo [2.2.1]-5-Heptene-2.3 無水dicarbon酸) 殘基를 가지고 末端이 Acry酸 또는 methacry酸 殘基와 같은 oligo ester가 고무用 反應性可塑劑로서 양호한 性能을 나타내고 있다. 이들 化合物을 고무와의 相溶性이 좋고 加工性이 向上될 뿐만 아니라 Acry基의 開裂에 의하여 고무分子를 架橋하며 物性을 向上시키고 있다. 또한 金川<sup>21)</sup> 등은 oxistylene類의 多價 carbon酸 ester의 活用을 提案하고 있다.

### 5.2 一般可塑劑

古川<sup>22)</sup> 등은 末端을 1價 alcohol로서 變成한 分子量 400~2,000의 液狀 polyether urethane이 NBR등 極性고무用 可塑劑로서 理想的이며 柔軟性, 耐寒性을 현저하게 向上시키고 耐油性 耐溶性이 우수하다는 것도 알게 됐다. 또한 한스-게을그<sup>23)</sup> 등은 2-ethyl Hexanol, poly ethylene glycol-n-Butyl ether 및 thio-glycol을 縮合시켜 만든 polyether, Thioether이 Elastomer와의 相溶性이 우수하고 유사한 化合物에 비교하여 다른 特性의 손실없이 보다 좋은 耐寒性을 가진 加黃物을 얻는다는 것을 명시하였다. 阿部<sup>24)</sup> 등은 Ether 結合을 含有하는 2鹽基酸을 河田<sup>25)</sup>는 Ether結合을 가지는 polyol을 合成하여 폴리염화비닐用 可塑劑로서 이들 誘導體의 特性을 研究한 結果 이들의 化合物은 고무用 耐寒性 可塑劑로서도 대단히 흥미있는 것이라 생각된다.

## 6. 結 論

고무용 可塑劑의 問題點을 總括한다면 그 要點은 다음 두가지로 集約할 수 있다.

(1) 많은 可塑劑는 加工性的 向上에도 도움이 되지만 加黃物의 物性저하를 초래하기 쉽다.

(2) 耐寒性 可塑劑는 고무의 相溶性이 缺乏되므로 Bleeding을 일으키기 쉽고 또한 耐揮發性 耐油 耐溶劑性 등이 저하된다.

前者에 관하여서는 poly ester系 可塑劑, 反應性 可塑劑 등의 활용에 의하여 어느 程度 해결이 가능하지만 후자는 可塑劑本質에 屬하는 問題이므로 根本的 對策은 아직 確立되고 있지 않다. 加黃고무의 物性은 고무의 種類, 충전제, 可黃程度 등에 따라서 어느정도 調節이 可能하지만 軟質폴리연화비닐의 경우와는 달라서 從來 可塑劑는 脇役의 存在로서 취급되는 경우가 많으며 그 때문에 고무용 可塑劑獨自의 領域을 形成하지는 못한다는 것으로 판단된다. 今後 새로운 分野를 개척하기 위하여서는 고무配合설계 기술자와 可塑劑合成技術者간에 보다 긴밀한 意思疎通이 必要하다고 생각된다. 고무용 可塑劑는 앞으로 커다란 課題의 하나이지만 今後の 발전을 위하여서는 극복하여 나가야 된다고 생각된다. 고무의 역사가 길기는 하지만 可塑劑에 대하여 本格的으로 檢討된 例는 적으며 未知의 部分이 많이 남아있다. 이제부터 檢討에 期待하는바 크다. 더욱이 最近 우리나라는 自動車の 수출확대 방위산업의 적극육성, 중화학공업육성에 따른 전기계의 자동화, 선박공업 등등을 미루어보아 特殊性 特히 耐熱性, 耐油性, 내후성, 耐寒性, 耐오존性 壓縮永久歪 등이 우수한 고무부품이 절실히 요구되고 있다. 원료고무의 신개발도 계속되어 많은 요구특성을 개선할 수 있으나 배합에 있어서의 여러가지 문제점도 많지만 可塑劑에 의한 問題도 많다. 그래서 本稿에서는 주로 자동차用部品에 많이 요구되는 특성의 一部를 고려하여 기술한바 다소 도움이 되었으면 합니다.

## 參 考 文 獻

(1) K.L. Hoy: *J. Paint Technol.*, 42, 76 (1970)

- (2) P.A. Small: *J. Appl. Chem.*, 3, (Feb), 71, (1953)
- (3) Polysar Hand book, 1, 246~259 (1956)
- (4) 古谷正之: 라바-다이제스트, 11(9), 37(1959)
- (5) 古谷正之: 라바-다이제스트, 11(10), 48 (1959)
- (6) D.B. Forman: *Ind. Eng. Chem.*, 36(8), 738 (1944)
- (7) L.R. Mayo: *Ind. Eng. Chem.*, 42(4), 696 (1950)
- (8) W.A. woodcock: *Rubber Age*, 69, 51 (April, 1951)
- (9) R.D. Juye, J.W. Marsh: *Ind. Eng. Chem.*, 41(11), 2535 (1949)
- (10) R.E. Morris, J.W. Hollister: *Rubber Age*, 70, 195 (11), (1951)
- (11) 春藤 穂ら: 日本特許公報 昭44-20219號
- (12) 春藤 穂ら: 日本特許公報 昭45-11812號
- (13) 佐々木四郎ら: 日本特許公報 昭46-24540號
- (14) 屋葦英二ら: 日本特許公報 昭45-22617號
- (15) 神原 周ら: 日本特許公報 昭48-7496
- (16) 神原 周ら: 日本特許公報 昭48-7497號
- (17) 岡本 弘, 稻垣愼二, 尾之内千夫: 日本ゴム協誌, 46, 866 (1973)
- (18) 岡本 弘, 稻垣愼二, 尾之内千夫: 日本ゴム協誌, 47, 116 (1974)
- (19) 箕島保彦ら: 日本特許公報 昭45-8340號
- (20) 天羽隆男ら: 日本特許公報 昭48-31745號
- (21) 金川修一ら: 日本特許公報 昭51-149337號
- (22) 古川淳二ら: 日本特許公報昭 42-16414號
- (23) 한스게을그·슈펠렐: 日本特許公報昭 42-26166號
- (24) 阿部芳郎, 青木知之, 宮川久雄: 油化學, 20 (3), 25 (1971)
- (25) 河田和雄, 渡邊昭一郎: 油化學, 25 (7), 414 (1976)
- (26) 石井頼三 外 4名: 商品大辭典, 日本 東洋經濟新聞社刊, 589 (1970)