

可塑劑의 效果的 使用法

白 南 哲

1. 머 리 말

可塑劑에 對하여는 지금까지 매우 많은 研究가 있고 近來고무配合에 있어서도 종종 使用하고 있는 實情으로 그의 作用을 系統的으로 說明하려고 하는 試圖도 이루어지고 있어 잘 理解되고 있는 것 같이 생각되지만 아직 充分히 그 作用을 記述하고 있는 總括的인 理論을 確立하고 있는 것을 보지 못하였다. 可塑劑의 選擇과 配合에는 性質上, 加工上 여러問題가 있으나 現實的으로는 흔히 經驗이나 感으로 또는 經濟性에 크게 左右되는 面이 많으며 보다 經濟的으로 보다 낮은 製品을 만들기 위하여는 可塑化作用, 可塑劑의 特性等에 對하여 廣汎한 理解가 必要하다. 近來에 既知의 폴리머끼리의 블렌드를 통한 폴리머블렌드가 새로운 “하이텍”物質로 대두되고 있는 마당에서 可塑劑가 compatibilizer (可塑化劑)의 一種으로 큰 役割을 하고 있는 것이다.

可塑劑(plasticizer)란 各種폴리머에 添加하여 高溫에 있어서의 流動點度를 低下시켜 成形加工을 손 쉽게하거나 製品에 柔軟性을 부여하고 고무彈性을 갖게하며 伸展性을 增加시키는 能力을 가지고 있는 物質을 말한다. 또 各種 폴리머에 可塑劑를 添加하여 이와같은 성질을 附與하는 것을 보통 可塑化(plasticization)라고 한다.

可塑劑의 歷史는 1870년에 John & Isaih Hyatt가 窒酸셀룰로오스의 可塑化가 樟腦에 의하여 이루어진다는 것이 發見되어 셀룰로우스가 만들어진 것이 처음이고 이어서 樟腦에 代身 할 수 있는 것으로 1912년에 트리페놀麟酸이 使用되었으며 계속해서 트리크레졸 麟酸이 그後 約10년이 經過하여 프탈酸디알킬에스테르類가 開發되었다. 그러나 그의 用途는 窒酸셀룰로우스, 酢酸셀룰로오스등의 셀룰로오스 導體에 限定되어 있어 使用量도 매우 적은 것이었다.

二次大戰以後 PVC의 驚異의인 發展에 힘입어 軟質PVC製品의 경우 폴리머 2kg에 대하여 約1kg을 必要로 하는 可塑劑의 需要로 急激한 量的인 增加를 보게되었고 現在에 이르러서 매우 多種多樣한 可塑劑가 生産되게 되었다.

I) 可塑劑를 化學構造上으로 分類하면 다음과 같다.

(1) 프탈酸에스테르類

프탈酸디메틸(DMP), 프탈酸디에틸(DEP), 프탈酸디부틸(DBP), 프탈酸디-2-에틸헥실(DOP), 프탈酸디-n-옥틸(nDOP), 프탈酸부틸벤질(BBP), 프탈酸부틸라우릴(BLP), 프탈酸디라우릴(DLP), 프탈酸디이소데실(DIDP) 그밖에 여러種類가 生産되고 있다.

(2) 脂肪酸에스테르類

리시놀레酸메틸아세틸(AAR), 올레酸에스테르類, 스테아르酸에스테르類, 塩素化스테아르酸에스테르類 등.

*慶熙大學校 工科大學 化工科

(3) 에폭시類

에폭시화不飽和油脂類, 에폭시화不飽和脂肪酸에스테르類, 에폭시시클로hexan誘導體, 에피클로로히드린 誘導體等

(4) 直鎖二塩基酸에스테르類

아디프酸디-2-에틸헥실(DOA), 아디프酸디이소데실(DIDA)등의 아디프酸에스테르, 아제라인酸디-2-에틸헥실(DOZ)등의 아제라인酸에스테르, 세바스酸디-2-에틸헥실등의 세바스酸에스테르,

(5) 인酸에스테르類

인酸트리크레졸(TCP), 인酸트리페놀(TPP), 인酸트리-2-에틸헥실(TOP), 인酸트리부틸등,

(6) 폴리에스테르類

프탈酸, 아디프酸, 세바스酸들과 에틸렌글리콜 또는 프로필렌글리콜들과의 폴리에스테르올리고머로서 分子量이 1,000~8,000 程度의것.

(7) 其他

鹵素화과라핀, 鹵素화디페닐, 芳香族炭化水素類 및 니트릴고무, 鹵素酸폴리에틸렌등에 폴리머.

II) 性能面에서 分類하면 다음과 같다.

(1) 溶劑形

各種폴리머와의 相溶性이 뛰어나고 任意의 比率로 混合이 可能한 것으로 分子單位로 分散한다고 생각되는것.

(2) 非溶劑形

各種폴리머와의 相溶性이 적고 限定된 範圍內에서 混合되는 것으로 一部分은 分子單位로 分散되나 餘他部分은 數分子的 덩어리로 分散하기 때문에 單獨으로는 使用되지 않고 반드시 溶劑形可塑劑와 混合하여 使用한다.

III) 다음으로 实用的으로 分類하면

(1) 一次可塑劑

各種폴리머와의 相溶性이 좋고 可塑劑로서 總括的으로 뛰어나며 單獨으로 使用可能한것.

(2) 二次可塑劑

單獨으로는 使用할 수 없고 各種폴리머에 耐

油性, 耐燃性, 耐寒性, 耐移行性, 耐水性, 低粘度, 低溫靱化性등의 附加 또는 價格低下등을 主目的으로 하는 것으로 거의가 上記한 非溶劑性에 屬한다.

이와같이 多種多樣한 可塑劑의 用途分野를 大別하면 거의가 PVC의 軟質 및 半硬質製品에 使用되고 있고 나머지 數%가 셀룰로오스誘導體, 폴리비닐부틸랄, 폴리비닐포르말, 폴리酢酸비닐, 塗料등에 使用되고 있어 使用目的도 多樣하다.

2. 可塑劑가 지녀야 할 特性

1) 成形加工성의 增加

窒酸셀룰로오스, 酢酸셀룰로오스등의 셀룰로오스誘導體는 熱軟化溫度가 높고 成形溫度를 높이면 一部分解反應을 일으켜서 變色하여 成形加工이 不可能하게 되는데 可塑劑를 使用함으로써 成形溫度가 低下하여 流動性을 增加시켜 成形加工을 손쉽게 할수가 있다. 그러나 PVC에서는 比較的 熱軟化溫度가 낮고 成形이 可能하기 때문에 이 目的을 위하여는 可塑劑를 使用하는 일은 거의없다.

2) 相溶性

可塑劑와 폴리머가 均一하게 混合되는 性質을 말한다. 보통 폴리머에 對한 可塑劑의 溶媒和量에는 最大限界가 있어 溫度의 上昇에 따라 이 相溶限界는 增加한다. 따라서 高溫에서 混練加工한 直後에는 完全히 相溶하여 均一相이 되어 있어도 이것을 常溫까지 冷却하여 時間이 經過함에 따라 可塑劑의 相溶性이 減少하여 相分離를 일으켜 加塑劑의 浸出, 發汗 및 失透, 白濁등의 現象을 보이는 경우가 많다. 可塑劑의 樹脂에 對한 相溶性은 可塑劑 自身의 化學構造外에도 樹脂의 種類에 따라서도 다르며 兩者의 混合에 의하여 決定된다. 예를들면 DBP는 PVC에는 相溶性이 좋아 잘 混合되지만은 酢酸셀룰로오스에 對하여는 잘 混合되지 않는다.

3) 可塑化效率

PVC에 可塑劑를 添加하여 柔軟性, 可軟性을 부여할 때에 可塑劑量이 너무 적으면 物理的強度는

중이나 柔軟性, 可撓性이 塑欠乏하게 되고 反對로 너무 많으면 지나치게 柔軟하여져서 物理的強度가 不足하게 된다. 이와같이 各各의 使用目的에 따라 可塑劑의 最適添加量이 定하여진다. 同一폴리머에 對하여 一定한 柔軟性 可塑性을 付與하는데 必要한 可塑劑의 量은 加塑劑의 種類에 따라서 各各 달리 나타난다. 非較的少量으로 可塑化效果가 나타나는 것과 보다 많은 量을 添加하여야만 同一한 可塑化效果가 나타나는 것이 있다. 이경우 前者는 後者보다 可塑化效率이 크다고 한다. 可塑化效率에 對하여는 많은 研究가 있으나 M.C.Reed는 可塑化效率을 25°C 에서 1.00psi(70.31kg/cm²)로 100% 伸張되는 可塑劑量으로 나타내고 있다. 다음表는 各種 可塑劑의 可塑化效率을 나타낸 것이다.

表 1. 各種高分子의 溶解度 指數(sp)

高 分 子	SP(cal/cm ³) ^{1/2} 平均值 範圍
Butadiene/Acrylonitrile	
82/18	8.7
75/25	9.38 9.25-9.50
70/30	9.34 9.38-9.90
61/39	10.30
Butadiene/Styrene	
69/4	8.1
87.5/12.5	8.31 8.09-8.60
85/15	8.5
71.5/28.5	8.33 8.10-8.56
60/40	8.67
Butadiene/Vinyl pyridine	
75/25	9.35
Butyl rubber	7.84 7.70-8.05
Cellulose di-(acetate)	10.9
Cellulose di-(nitrate)	10.6 10.56-10.7
Cellulose nitrate	11.5
Chlorinated rubber	9.4
Epoxy resins	11.0
Ethyl cellulose	10.3
Ethylene-propylene copolymer	7.95 7.90-8.00
Natural rubber	8.10 7.90-8.35
Neoprene	8.85 8.18-9.38
Nylon 66	13.6

Polyacrylonitrile	14.5 12.8-15.4
Polybutadiene	8.44 8.32-8.60
Poly (n-butyl acrylate)	8.7
Poly (isoborynl acrylate)	8.2
Poly (ethyl acrylate)	9.3 9.2-9.4
Poly (methyl acrylate)	9.7
Polyisobutylene	7.95 7.70-8.10
Poly (chloroacrylate)	10.1
Poly (chloroacrylate)	10.1
Poly (cyanoacrylate)	14.0
Polyethylene	7.94 7.87-8.10
Polyterafluoroethylene	6.2
Poly(methyl methacrylate)	9.30 9.08-9.45
Poly (ethyl methacrylate)	9.1
Poly (propyl methacrylate)	8.8
Poly (butyl methacrylate)	8.7
Poly (t-butyl methacrylate)	8.3
Poly (hexyl methacrylate)	8.6
Poly (octyl methacrylate)	8.4
Poly (lauryl methacrylate)	8.2
Poly (stearyl methacrylate)	7.8
Polypropylene	8.1
Poly (propylene oxide)	7.52
Polydimethylsiloxane	9.53
Polystyrene	8.83 8.56-9.15
Poly (ethylene terephthalate)	10.7
Poly (glycol terphthalate)	10.7
Polyvinyl acetate	9.4
Polyvinyl bromide	9.55 9.5-9.6
Polyethylene	9.57 9.48-9.70
Polyvinylidene chloride	12.4 12.2-12.6
Silicone rubber (Polyoximethyl)	7.3

4.) 揮發性

揮發性은 可塑劑를 含有하고 있는 폴리머表面의 可塑劑의 有效蒸氣壓과 内部로 부터 擴散에 의하여 影響을 받는다. 보통 可塑前의 끓는 溫度가 높은 것일수록 바람직하고 200°C 에서 蒸氣壓 4 mmHg 以上の 것은 많은 경우 揮發量이 커서 適合하지 못하다. 다음表는 各種 可塑劑의 끓는 點과 0.1mm 두께 필름에서의 加熱減量을 나타낸 것이다.

表 2. PVC와 各種폴리머와의 블랜드의 加工性

試料	配合量(部)				
	10	20	30	40	50
PMMA	A	A	A	A	A
ABS 樹脂	A	A	A	A	A
Paraloid KM 228	A	A	A	A	A
니트릴고무 (니트릴함 량 33%)	A	A	c	c	c
니트릴고무 (니트릴함 량 38%)	A	A	A	c	c
니트릴고무 (니트릴함 량 48%)	B	A	c	c	c
파라프렌 22S	A	A	A	A	A
아론TA 2000B	B	A	A	A	A
CSM	B	A	A	c	c
에틸렌-酢비共重合체 (酢비含量18%)	B	A	c	c	c
에틸렌-酢비共重合체 (酢비含量28%)	B	A	c	-	-
에틸렌-酢비共重合체 (酢비含量33%)	B	c	c	c	-
에틸렌-酢비共重合체 (酢비含量50%)	B	A	A	A	A
폴리스티렌	A	A	A	A	c
PE (高密度)	A	A	A	c	c
PE (低密度)	A	c	c	c	c
폴리부타디엔	B	B	B	B	B
EP고무	A	B	B	B	B

5) 熱 및 光安定性

可塑劑中에는 化學的으로 不安定하여 熱分解를 쉽게 일으키는 것이나 空氣中の 酸素로 因하여 酸化되는 것도 있다. 또한 可塑劑가 폴리머의 分解를 促進시키는 경우도 있다. 이들 可塑劑와 폴리머 사이의 關係 以外에 可塑劑와 安定劑, 可塑劑와 顔料, 可塑劑와 充填劑등과의 사이에도 熱 및 光의 作用에 의하여 予想 할수 없는 化學變化를 일으켜서 顯著하게 熱 및 光에 對하여 安定성이 나빠지는 경우가 있다. 예를들면 nDOP가 DOP보다 安定성이 좋고 DIDP, TCP, AAR등은 熱着色성이 크다는 것은

잘 알려져 있는 事實이다. 酸化와 熱着色, 臭氣의 發生과의 關係를 研究하여 過酸化물이 關始劑로 作用하여 라디칼分解가 일어난다고 생각되며 또는 混合可塑劑의 相乘效果등에 對하여도 研究가 이루어지고 있다.

6) 移行性

可塑劑를 含有하고 있는 폴리머에 바니쉬, 락카, 에나멜 등을 塗裝하는 경우에 다른 塗裝物이나 폴리머와 接觸하고 있는 동안에 可塑劑가 移行하여 塗裝面, 폴리머表面의 軟化, 粘着을 일으키는 일이다. 이것은 隣接物로의 可塑劑의 擴散現象이므로 含有物과 塗膜과의 사이의 可塑劑 濃度差가 移行速度에 큰 影響을 미치게 한다. 보통 DOP, nDOP는 余他 可塑劑에 比較하여 移行성이 적고 磷酸에스테르類는 移行성이 크다. 또 아디프酸에스테르類, 세바스酸에스테르類는 對應하는 프탈酸에스테르類보다 크다. 폴리에스테르類는 거의 移行하지 않는다.

7) 耐寒性

軟質 PVC는 加黃고무에 比하여 硬度가 溫度에 크게 左右된다. 즉, 高溫에서는 매우 軟하여지며 低溫에서는 反對로 굳어져서 柔軟性を 잃는다. 이것은 軟質PVC가 固相의 PVC에 可塑劑가 溶媒和된 網構造에 起因되는 本質的인 欠함이다.

이 硬度의 溫度依存性を 보다 적게하거나 보다 低溫에 있어서의 柔軟성이 要求되는 경우가 있다. 보통은 直鎖二塩基酸에스테르類, 脂肪酸에스테르類, TOP등은 耐寒성이 뛰어난 可塑劑이다.

8) 耐水, 耐油性

可塑劑를 含有하고 있는 폴리머가 물, 油類, 有機溶媒등에 接하고 있으면 可塑劑의 一部가 溶出하여 굳어지거나 폴리머中에 물, 油類, 有機溶劑가 浸入하여 膨潤하고, 物理的性質을 顯著하게 變化시키는 경우가 있다.

可塑劑의 耐抽出성은 可塑劑 自身의 물, 油類, 有機溶劑에 對한 溶解성과 물, 油類, 有機溶劑에 對한 可塑性的의 溶解성에 影響을 미친다. 이 兩溶解성이

큰 可塑劑일수록 耐水 예를들면 프탈酸에스테르類에서는 耐水性은 알킬基의 炭素數의 增加에 따라 減少하고, 耐油性은 反對로 알킬基의 炭素類의 增加에 따라 增加한다. 폴리에스테르類는 耐水, 耐油性이 모두 뛰어난 可塑劑이다.

9) 耐 燃 性

近來 軟質PVC가 衣類, 發泡體등에 使用되는 量이 많아져서 可塑劑의 不燃性 問題가 台頭되고 있다. 可燃性을 低下시키는 可塑劑로서는 TCP, TPP등의 磷酸에스테르類, 塩化과라핀, 塩素化脂肪酸에스테르類, 塩化디페닐等の 塩素含有物이다.

10) 無 毒 性

最近 PVC 필름이 食品包裝, 저장容器등에 널리 使用되게되어 可塑劑의 毒性이 各方面에서 問題視되게 되었다. 食品包裝用 필름에 使用되는 可塑劑에 對하여 美國, 프랑스 등에서는 規定이 되어 있어 美國의 FDA에서 定하여진 可塑劑에는 DEP, DOP, DIDP, BFBG, BPEG, DCHP, DPP, DOA, DIDA, DOZ, DBS, DHS, 구연酸에스테르類, 에폭시化大豆油, 에폭시化亞麻仁油, 올레酸모노글리세리드 등이 있다.

11) 耐 菌 性

農業用 披覆電線등에서 땅속에 묻쳐있는 部分이 空氣中에 있던것 보다도 變色이 더 甚하여져 있거나 可塑劑가 予想한것 보다도 多量으로 抽出되는 경우가 있다. 이 理由로는 땅속의 細菌의 作用이라고 생각되고 있다. PVC自體는 細菌에 對하여 低抗성이 強하지만 可塑劑中에는 弱한 것이 많이 있다. DIOA, DOZ, 에폭시化大豆油, AAR, DOS DIOS 등은 細菌에 잘 侵蝕되는 可塑劑이다.

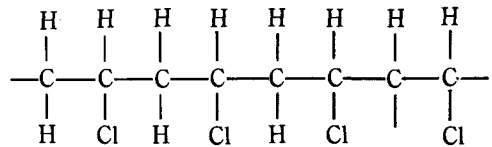
12) 低 粘 度

PVC加工法의 하나로서 PVC페이스트에 의한 加工法이 있다. 可塑劑는 페이스트 分散媒의 主體로서 페이스트가 갖는 가장 重要한 性質인 流動性, 저장安定성에 크게 影響을 미친다. 페이스트의 流動性은 可塑劑의 容積과 直接關係가 있기 때문에 低粘度

로서 低比重의 것이 좋다. 또한 저장安定性은 PVC에 對하여 適當한 溶解性을 갖는 것이 좋다. 보통 DOA, DOS, DOZ, 脂肪酸에스테르類가 뛰어난 게 좋다. DOP에서는 nDOP가 좋다.

3. 可塑劑의 化學構造와 作用機構

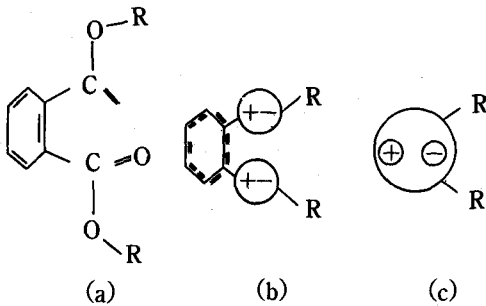
PVC는 폴리머重量的 約50%의 多量의 可塑劑를 添加하면 熱軟化溫度가 零度以下로 내려가 常溫에 있어서 柔軟한 고무 彈性體(軟質PVC)가 된다. 이와 같이 可塑劑가 PVC에 어떠한 機構로 作用하여 可塑化되는가 또는 可塑劑의 化學構造와 폴리머와의 關係에 對하여는 많은 文獻이 있다. 이들을 參考로하여 可塑劑의 化學構造와 作用機構에 對하여 簡單히 記述하기로 한다.



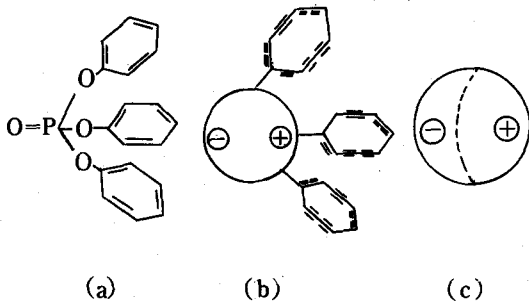
PVC의 雙極子

PVC의 化學構造는 그림에서 보는 바와같이 主鎖의 炭素原子의 하나건너서 塩素原子가 結合되어 있다. 그리고 塩素原子는 電氣陰性度가 強하기 때문에 마이너스(-)가 되어 그 反對쪽의 水素原子는 플러스(+)가 되어 하나 건너서 雙極子가 連이어진 規則的인 構造를 하고 있다. PVC와 같은 有極性 폴리머의 分子끼리의 雙極子間에 可塑劑分子를 浸入시켜 分子間隔을 넓혀서 分子間에 作用하는 힘을 弱화시켜 폴리머를 軟化시키기 위하여는 可塑劑分子自身도 雙極子를 갖는 有極性化合物 이어야한다. 可塑劑分子는 各各一個以上の 極性基와 非極性基가 接쳐져서 構成되어 있어 이들의 強度가 서로 適當한 調化를 이루어야만 한다. 萬一 이 調和가 이루어지지 않으면 그 可塑劑는 相溶性이 지나치게 強하거나 거의 없어져서 可塑劑로서의 性能을 상실한다. 非極性基는 分極性基와 非分極性基로 나눌 수가 있다. 分極性質은 벤젠核등이며 誘導分

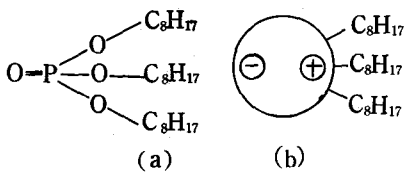
極에 따라 極性基의 作用範圍를 擴大시킬수가 있으나, 非分極性基는 알킬基와 마찬가지로 아무리 강한 雙極子가 近接하여도 絶對로 分極을 일으키지 않는다. 極性基는 酸素, 窒素, 鹵素, 磷, 黃 등을 含有하고 있고 代表的인 DBP, DOP, DOA, DOS 등의 有機酸에스테르類, 脂肪酸에스테르類는 카르복실基中(-C(=O)OH) 카르보닐基(-C(=O)-)를 鹵化파라핀 등의 鹵素化合物은 鹵素를 TCP, TOP 등의 인산에스테르類에서는 磷과 많은 酸素를 含有하고 있다.



프탈酸에스테르類 可塑劑의 分極圖



磷酸트리페닐의 分極圖



인산과 트리옥틸과의 分極圖

위의 그림에서는 프탈酸에스테르類의 分極圖를 나타내었고 (a)는 構造式 (b)는 벤젠核의 電子吐가 에스테르基의 極性에 影響을 받아 誘導分極되어 있는 構造式이며 (c)는 프탈酸에스테르 分子全體를 하나의 큰 雙極子로 생각한 模型圖이다. 이와같이 벤젠核이 極性基에 接近하고 있으면 항상 誘導分極하여 이와같이 分極하고 있는 것으로 생각된다. 다음 그림은 磷酸트리페닐(TPP)의 分極圖이다. 여기서 (a), (b), 및 (c)는 앞서의 프탈酸에스테르 分極圖의 경우와 同一하다. TPP에서는 벤젠核이 自由回轉하므로 空間的으로 생각하여 (c)와 같이 그렸다. 프탈酸에스테르類에서는 두個의 極性基가 한個의 벤젠核을 誘導分極 시키고 있어 벤젠核 한個當의 힘은 弱화된다.

그 다음은 非極性基를 가지고 있는 可塑劑인 磷酸트리옥틸(TOP)의 分極圖이다. 이 경우에 2-에틸헥실基는 전혀 分極하지 않고 極性基의 한쪽이 非極性基로 가리워져서 雙極子의 極性力은 한쪽만으로 作用한다. 이들 세가지의 代表的인 可塑劑 分子를 構成하는 種의 基를 綜合한 것을 다음의 表로 나타 내었다. 前述한 바와같이 可塑劑는 반드시 極性基와 非極性基를 含有하고 있어야 한다.

다음 表는 可塑劑 分子를 構成하는 3種의 極性基의 配合를 나타낸 것이며 現在 사용되고 있는 可塑劑의 大部分은 表中의 어느하나에 屬하게 된다.

配合	分子 構成			注
	極性	分極性	非分極性	
1	+	-	-	可塑劑로서 不適合
2	+	+	-	可塑劑
3	+	-	+	
4	+	+	+	
5	-	+	-	
6	-	+	+	
7	-	-	+	可塑劑로서 不適合

配合番号(2)에 屬하는 것으로는 TCP, TPP, DPP, DBZP 등이 있다. 이들은 모두 極性이 強하며 따라서

PVC에 대하여 溶解力이 强하며 可塑劑分子의 兩端이 PVC의 雙極子에 吸引되어 PVC의 分子鎖間에 빨려들어, 可塑化速度가 커서 凝胶溫度도 낮다. 이 型의 可塑劑의 欠點은 極性基가 너무 强하기 때문에 PVC의 分子鎖 거리가 넓혀지나 分子間力은 거의 弱해지지 않기 때문에 PVC分子의 熱運動의 自由度는 增大 되지않고 軟化效果가 적기 때문에 可塑化效率, 耐寒性에는 떨러진다. 다음에 表의 配合(3)에 屬하는 것으로는 DOA, DOS, TOP 및 脂肪酸에스테르類 등이 있다. 이들은 모두 非分極性의 알킬基를 含有하고 있어 分極性의 벤젠核은 가지고 있지 않기 때문에 雙極子의 極性力은 한쪽으로 몰려들어 PVC 分子鎖의 1個의 雙極子에 溶媒和하여 非分極性의 알킬基가 다른 PVC의 分子鎖의 雙極子의 接近을 防害하고 있기 때문에 PVC分子鎖間에 끼어들기가 어려우므로 溶解速度가 늦고 凝胶溫度가 높아진다. 또한 그의 可塑化物은 저온에서도 PVC分子鎖가 接近할수 없기 때문에 熱運動의 自由度가 維持되어 耐寒性이 좋아지며 고무彈性도 增加한다. 또, 硬度的 溫度依存性이 적다. 다음으로 配合(4)에 屬하는 것으로는 DBP, DOP, CIDP등의 프탈酸의 알킬에스테르類(DMP, DEP,는 알킬基가 짧고 極性이 强하기 때문에 性質上으로 보면 配合(2)에 屬한다)가 있다. 이들은 모두 分子內에 分極性의 벤젠核과 非分極性인 알킬基의 兩者를 가지고 있기 때문에 前述한 配合(2),(3)의 中間의 性質을 가진 一般用 可塑劑이다. 보통 알킬基가 부틸, 헥실, 옥틸등으로 炭素數가 커질수록 極性은 弱해지며 配合(3)에 가까운 性質을 갖게된다.

4. 폴리머블랜드에 의한 可塑化 應用

可塑劑란 硬도가 큰 폴라머에 添加하여 柔軟性, 彈性, 加工性, 接着性 등을 付與하기 위한 目的으로 使用하는 것을 말하며 PVC의 경우에는 보통 常溫에 있어서 柔軟性을 나타내게 된다. 즉, 軟化劑로서의 作用을 하는 것을 말한다. 高分子量의 것은 보통 可塑劑效率이 낮아서 크게 有用하지 못하다. 그러나, 低分子量可塑劑의 欠點인 揮發性, 移行性의 改善

에는 有效하며 그 폴리머의 硬도를 低下시키지 않고 流動性, 真空成形性 등의 加工性의 向上을 圖謀할 수가 있다. 폴리머블랜드에 의한 改質은 이와같은 加工性의 改善만을 目的으로 하는 것이 아니고 耐衝擊性 등의 物理的 性質, 耐藥品性 등의 化學的 性質의 改善 등의 目的으로 행하여지고 있다.

보통 高分子可塑劑로서 實用되고 있는 폴리에스테르系 可塑劑에 대하여는 여기서는 記述하지 않고 다른 機會로 미루기로 한다.

여기서는 보통 可塑劑라고 불리워지고 있지 않는 各種實用폴리머를 PVC와 블랜드할때의 流動性, 加工性에 대하여 記述한다.

(1) 폴리머블랜드란

폴리머블랜드에 의한 폴리머의 改質은 고무, 塗料, 接着劑 등의 分野에서는 加工性 補強, 增量 등의 뜻으로 옛부터 쓰여지고 있다. 近來 플라스틱分野에서도 블랜드, 그라프트의 枝法을 잘살려서 뛰어난 耐衝擊性을 갖는 ABC樹脂가 開發되어 폴리머블랜드에 대한 關心이 높아져서 本格的인 檢討가 행하여져가고 있는 實情이다.

(2) 폴리머의 混和性

폴리머블랜드는 서로다른 分子構造의 폴리머를 機械的으로 混合하는 것이므로 相互間에 完全히 相分離가 일어나서 混合되지 않으면 不可能하다. 때문에 블랜드가 可能한 要因으로는 分子的인 因子(化學構造의 類似性 分子量 및 그의 分布) 物性的인 因子(結晶性, 粘彈性, 混和性, 軟化溫度), 機械的인 因子(剪斷力, 剪斷速度) 등이 있다. 이들의 要因에는 상당히 큰 差異가 있을 수가 있지만 블랜드 方法에 따라 混合物의 特性을 갖게 할수가 있으므로 混和性에 대한 評價는 쉬운일은 아니다. 混和性을 判定하는 方法으로는 相分離에 의한 方法, 混合熱에 의한 方法, 混合폴리머의 轉移點에 의한 方法 등이 있으나 實際와 다른 點도 많다. 예를들면 PVC와 PMMA와의 블랜드는 相分離하지마는 透明하고 強韌한 블랜드를 얻을 수가 있다. 比較的의 適合성이 좋은 方法으로는 SP值(溶解度指數)에 의한 것으로 이 값이 近接한 것들은 混和性이 있다. 各種폴리머의 SP值를 다음表에 나타내었다.

(3) 폴리머블랜드의 加工法

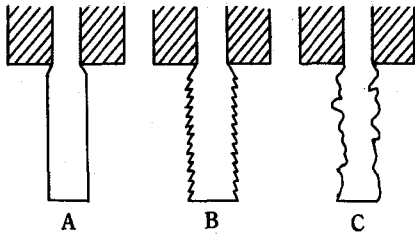


圖 加工性の判定

加工성은 그 材料의 粘彈性的性質, 收縮 表面 狀態等으로부터 綜合的으로 判定되는 것으로 成形 加工法이 다르면 当然要求되는 加工性도 달라진다. PVC에서는 押出加工, 칼렌더加工, 射出成形, 中空 成形, 眞空成形 등의 加工方法이 있다. 예를들면 混練에 있어서의 良好한 加工性이란 熱과 機械的

作用에 의하여 급속하게 용융, 凝胶하여 均一한 物質이 되는 것이다 또한 押出, 칼렌더 射出成形 등에서는 流動性이 좋고 表面이 圓滑하고 光澤이 豊富한것을 말한다.

보통使用되고 있는 熱可塑性 플라스틱中에서 PVC만큼 流動性이 좋지 않은 것은 그리 흔하지 않음으로 블렌드하는 폴리머의 分子量이 상당히 크더라도 流動性은 改善될 것으로 期待된다.

다음의 그림은 押出物의 加工성을 判定한 것으로서 表의 記号 A,B,C는 加工性の 判定을 위한 그림의 A,B,C를 나타낸 것이다. 平滑한 押出物의 경우가 A, 거치른 押出物이 C이며 이들의 中間이 B이다. 이들은 170°C, 壓力 150kg/cm²의 條件下에서의 一例이다. 表에서 니트릴고무와 같이 彈性이 큰것은 블렌드량을 增加시키면 加工性이 低下됨을 알수가 있다.

原稿募集

本誌에 掲載할 고무에 對한 原稿를 다음과 같이 募集하오니 會員 여러분의 積極的인 投稿있으시기 바랍니다.

- 內 容 : 고무에 對한 研究報文, 總說, 技術資料, 現場體驗記, 紀行文 等
- 面 數 : 200字 原稿紙 100面 内外
- 稿 料 : 採擇掲載分에 對해서는 所定の 稿料를 드립니다.