

정밀화학 - 10주차

가소제

2005. 5. 7.

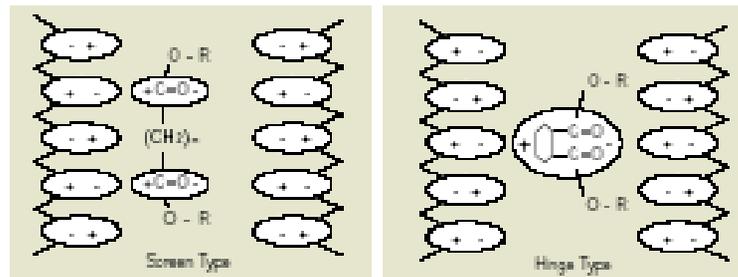


서론

- 고분자의 유연성이나 가공성을 개량하기 위해서 여러 가지 첨가제가 사용되는데, PVC의 경우 상온에서 단단하고 깨지기 쉬운 유리상 물질이지만 여기에 가소제를 첨가함으로써 용융온도 및 용융 점도를 저하하여 성형 가공하기 쉬운 상태가 된다.
- 이와 같이 플라스틱의 부서짐을 제거하고 소성가공하기 쉽게 하는 것을 가소화(plasticization)라고 한다.
- 대부분의 가소제는 활성이 없는 액체로서 용매의 기능과 유사한 역할을 하지만, 용제와 비교하여 분자량이 크고 휘발하기 어려운 점에서 용제와 다르다.

가소제의 작용기구

- PVC는 분자사슬상호간에는 상당히 강한 분자간의 힘이 작용하고 있으며, 유동온도 이상에서는 열분해의 위험이 있음
- 분자사슬의 열운동이 활발히 일어나 분자간의 힘이 감소되었을 때 가소제를 PVC에 분자 간에 침입시켜 분자사슬의 극성과 가소제의 극성부에서 용매화하여 분자사슬의 접근을 방해하는 동시에 저온에서의 PVC분자세그먼트의 마이크로브라운운동을 가능하게 하여 상온에서 유연한 플라스틱을 얻을 수 있게 한다.
- 극성가소제에 의한 PVC의 분자간 가소화 기구를 모형적으로 표시하면 극성방향족화합물에 의한 Hinge형과 극성지방족 화합물에 의한 Screen형으로 구분 지을 수 있다.



가소제의 작용기구

- 1) PVC분자간의 전기적인 힘에 의해서 서로 끌어당김. (분극현상)
- 2) PVC에 열을 가하면 분자사슬의 열운동에 의해 분자간 간격이 넓어짐.
- 3) 가소제분자가 PVC 분자상에 침투(분자사슬의 분극부와 가소제의 극성부작용)
- 4) 냉각후 가소제는 그 위치가 남아서 분자사슬의 근접을 막음으로써 분자사슬의 운동이 쉽고, 유연한 플라스틱이 됨.

가소제의 분류

화학구조에 의한 분류

- 프탈산계
- 트리멜리트산계
- 포스파이트계
- 에폭시계
- 폴리에스터계
- 알리파틱계
- 항염소계

특성에 의한 분류

- 내열성
- 난연성
- 내한성
- 내광성
- 내이행성
- 무취성
- 반응성

가소제의 분류

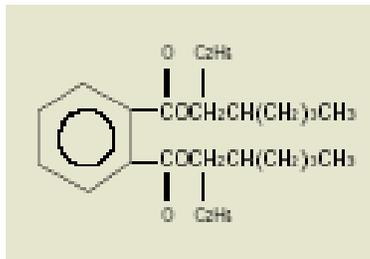
상용성에 의한 분류

1차 가소제 : PVC와의 상용성이 우수하여 단독으로 사용할 수 있는 가소제
DOP, DINP, DIDP, DBP, TOTM 등

2차 가소제 : PVC와 상용성이 낮아 과량사용이 어렵고 과량사용시 표면으로
기어 나오는 이행현상이 심한 반면, 1차가소제와 적절히 사용 시
가소제 성질을 서로 보완시킬 수 있을 뿐 아니라 제품가격을
낮추는데 사용
염소화파라핀, 에폭시화대두유, 지방산계가소제 등

프탈산계 (Phthalic acid ester)

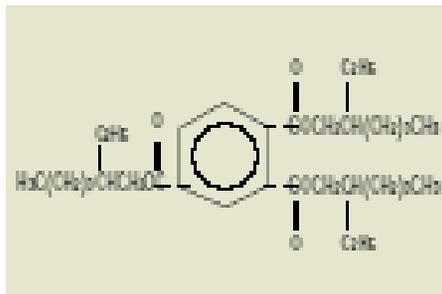
- PVC와의 상용성이 우수하여 가장 많이 사용되고 있는 가소제
- DBP(di-butyl-phthalate), DOP(di-2-ethylhexyl phthalate), DINP(di-isononyl phthalate), DIDP(di-isodecyl phthalate), BBP(butyl benzyl phthalate)등
- 대표적인 가소제는 DOP로서 전체가소제 사용량 중 75%정도를 차지할 정도로 가장 범용적인 가소제이다.
- DBP, BBP는 사용시 가소제손실(loss)로 인한 물리적 성질이 열악하여 단독보다는 용도에 맞게 다른 가소제와 혼용사용
- DINP, DIDP는 저휘발성 가소제로 인조피혁, 필름에 많이 사용된다.



DOP

트리멜리트산계 (Trimellitic acid ester)

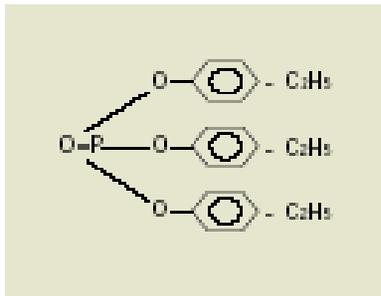
- 상용성 및 가소화효율이 프탈산계 가소제와 비교하여 약간 떨어지는 반면 낮은 휘발성, 내유성, 내열성 등이 특히 우수하여, 내열전선용으로 많이 사용되고 있다.
- TOTM(tri-ethylhexyl trimellitate), TINTM(tri-isononyl trimellitate), TIDTM(tri-isodecyl trimellitate) 등이 있으며, 이중 TOTM이 가장 널리 사용되고 있다.



TOTM

포스파이트계 (phosphoric acid ester)

- 난연성, 내유성, 전기절연성이 우수
- 열 및 광안정성, 그리고 내한성 등이 프탈산계보다 떨어져 1차가소제와 혼용
- 종류로는 TCP(tri-cresyl phosphate), TOP (tri-2-ethylhexyl phosphate), CDP(cresyl diphenyl phosphate)



TCP

에폭시계 (epoxy)

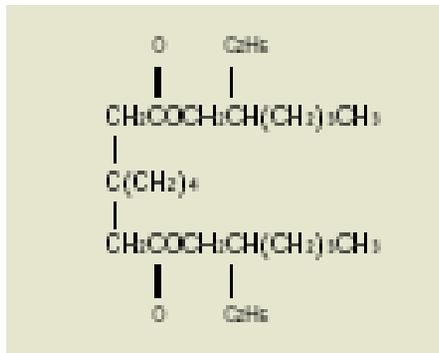
- 불포화지방산글리세롤 에스터의 이중결합을 과산화수소나 과초산으로 에폭시화한 것
- ESO(epoxidized soybean oil)과 ELO(epoxidized linseed oil)
- 이들이 함유하는 에폭시기는 염소가스를 포착하고 금속비누계 안정제와의 병용으로 상승효과에 의한 열안정성을 개선한다.
- 가소화 효과가 뛰어나며 내한성, 무독성 가소제로 사용된다.

폴리에스터계 (polyester)

- 평균분자량 1,000~8,000정도의 저중합도 폴리에스터가 많이 사용된다.
- 일반 가소제보다 분자량이 크므로 휘발,추출, 이행현상이 거의 없으며, 열안정성도 양호하나 내후성이 떨어진다.
- 점도가 높으므로 블랜드시 주의해야하며 카렌다 가공시에 대량사용하면 plate-out현상이 발생한다.

알리파틱계 (aliphatic acid ester)

- 선형 디카르복실산과 가지달린 알코올을 반응시켜 제조하는 2차가소제
- 고온에서 에스터들이 결정화하는 경향이 있어 제조시 선형 알코올은 피한다.
- DOA(di-2-ethylhexyl adipate), DOZ(di-2-ethylhexyl azelate), DIDA(di-siodecyl adipate)등
- 저온 유연성 때문에 내한성 가소제로 널리 사용되고 있다.
- DOA가 가장 많이 사용되나, 프탈레이트계보다 상용성이 떨어져 1차가소제와 병용하여 휘발, 이행, 추출현상이 일어나기 쉬우므로 사용시 주의를 요한다.



DOA

특성 및 용도

제 품	화 학 명	화 학 식	특성(장점)	용 도	비 고
DOP	Di 2-ethyl hexyl Phthalate	$C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$	상용성	범용	PA+2-EH
DINP	Di iso nonyl Phthalate	$C_6H_4(COOC_9H_{19})_2$	저휘발성 점도안정성	전선컴파운드 자동차용실란트	PA+INA
DIDP	Di iso decyl Phthalate	$C_6H_4(COOC_{10}H_{22})_2$	내열성 Anti-fogging 성	전선컴파운드 자동차내장재	PA+IDA
DBP	Di iso butyl Phthalate	$C_6H_4(COOC_4H_9)_2$	상용성 저온작업성	접착제 도료	PA-BA
DOA	Di 2-ethyl hexyl adipate	$(CH_2)_4(COOC_8H_{17})_2$	무독성 내한성	랩 가스킷	AA+2-EH
TOTM	Tri 2-ethyl hexyl tri-mellete	$C_6H_4(COOC_8H_{17})_3$	고온내열성 내이행성	전선컴파운드	TMA+2-EH

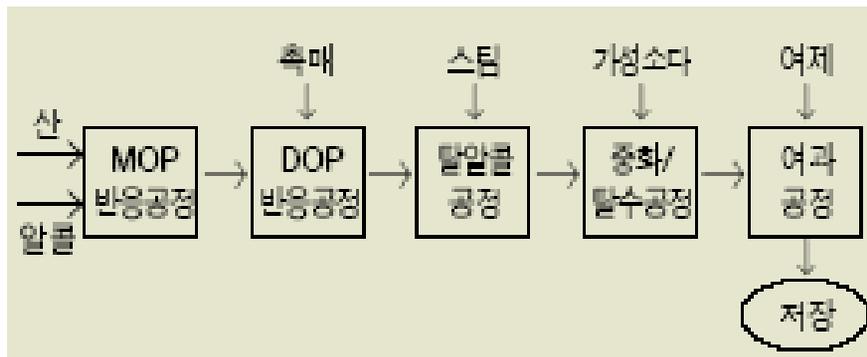
특성 요약

특성치	DEP	DOA	DOP	DNP	DIDP	TOTM
분자량	278	371	391	419	447	547
인장강도	낮다	—————→				높다
신율	높다	←————				낮다
차열광투과도	빠르다	←————				느리다
경도	무연하다	←————				딱딱하다
흡습도	높다	←————				낮다
가열감량	적다	—————→				적다
내열성	떨어진다	—————→				항상된다
노화성	떨어진다	—————→				항상된다
내후성	떨어진다	—————→				항상된다
내유성	떨어진다	—————→				항상된다
내이황성	떨어진다	—————→				항상된다
전기전연성	동등	동등	동등	동등	동등	우수
내관성	동등	우수	동등	동등	동등	동등

제조 공정

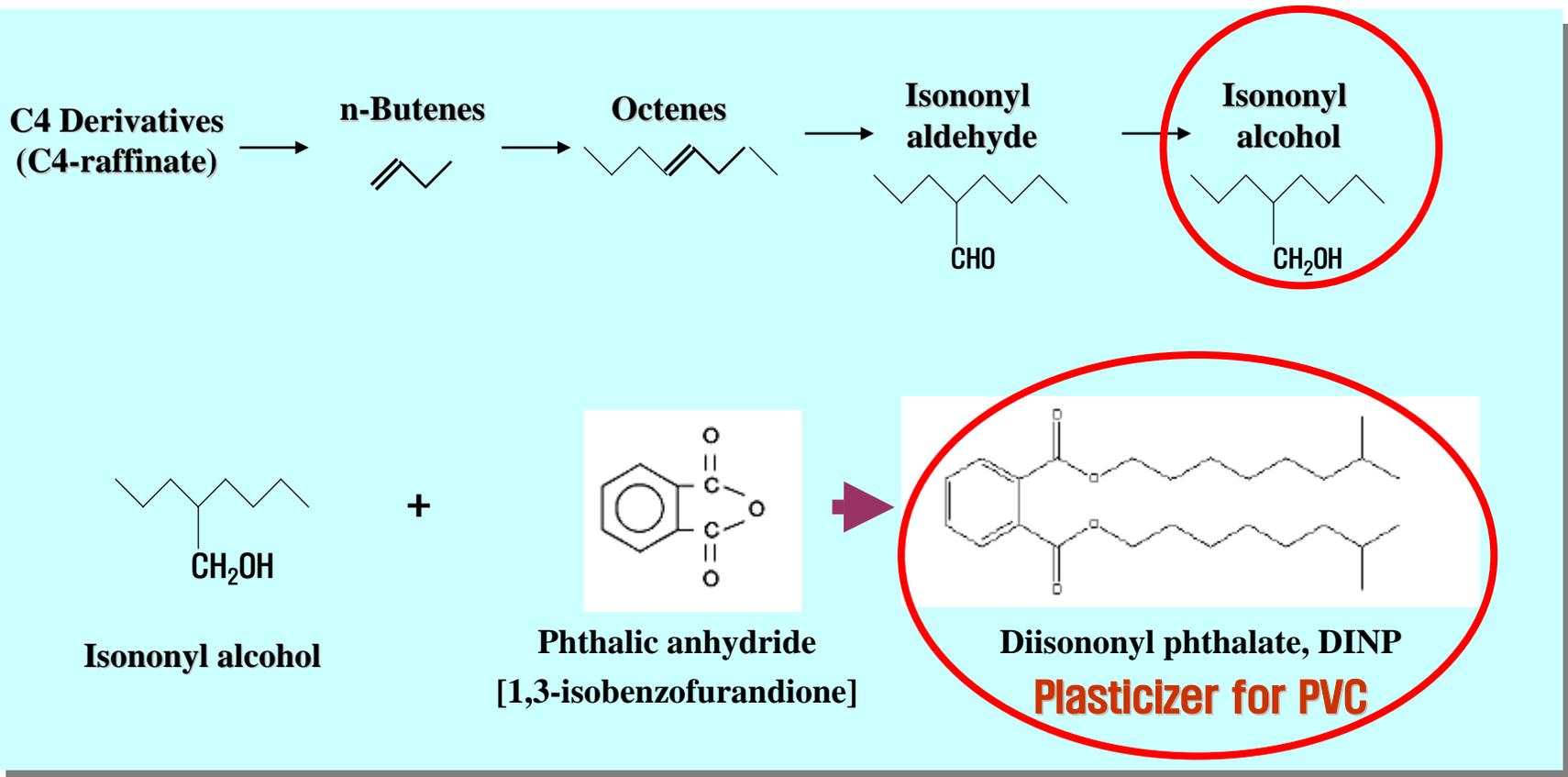
가소제는 일반적으로 산(acid)과 알코올(alcohol)을 주원료로 하여 무기 촉매하 에서 2 단계의 에스테르 반응에 의해서 만들어진다.

- 1단계(1,2차 반응공정) : 원재료 인 산과 알코올을 반응시키는 공정
- 2단계(탈 알코올 공정) : 반응 속도를 촉진시키기 위해 과잉으로 투입된 잔류 알코올 회수 공정
- 3단계(중화/탈수 공정) : crude DOP 중에 포함되어 있는 산과 미 반응물(PA,MOP)을 알카리로 중화 시킨 후 반응공정에서 생성되는 수분 및 중화수 중의 수분을 제거 하는 공정
- 4단계(여과 공정) : 여제(규조토, 백토)를 이용하여 흡착에 의해 색상개선 및 촉매염 등을 제거하는 공정



C₄ 유분으로부터 DINP 제조

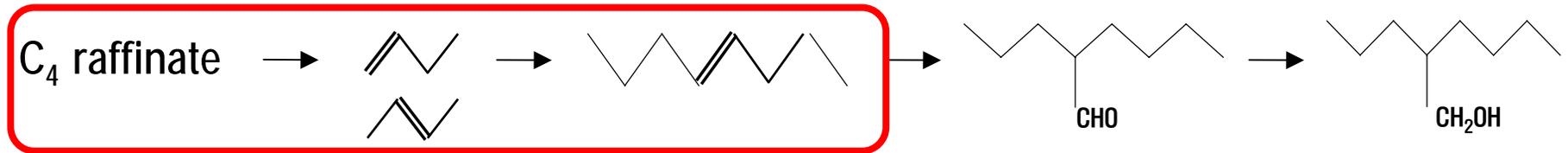
Synthesis of diisononyl phthalate (DINP)



Research Background

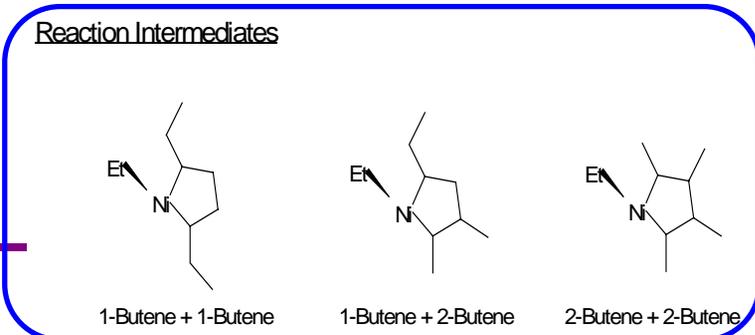
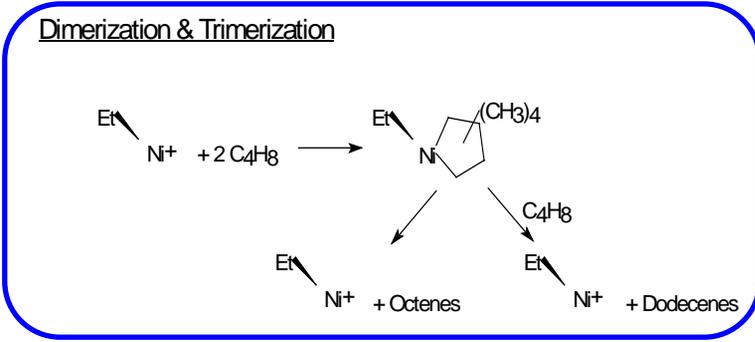
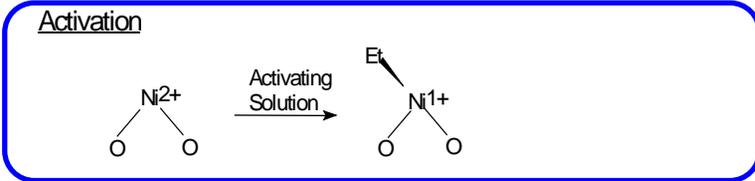
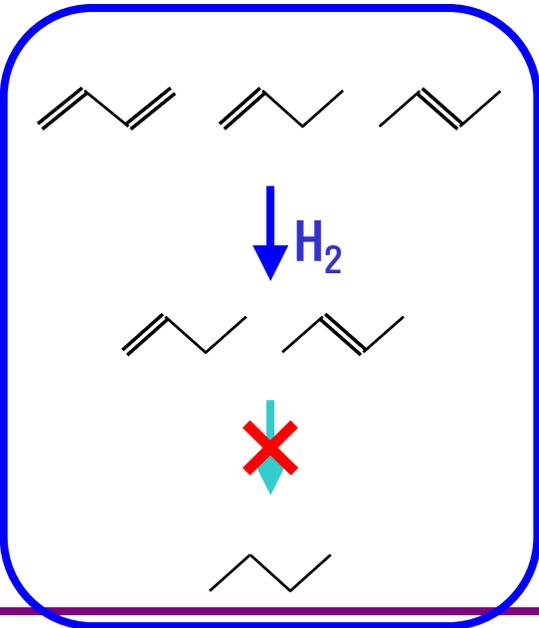
- Utilization of C₄ raffinate
- Production of valuable isononyl alcohol (starting material for DINP)
- DINP is a environment-friendly plasticizer

Selective hydrogenation & dimerization

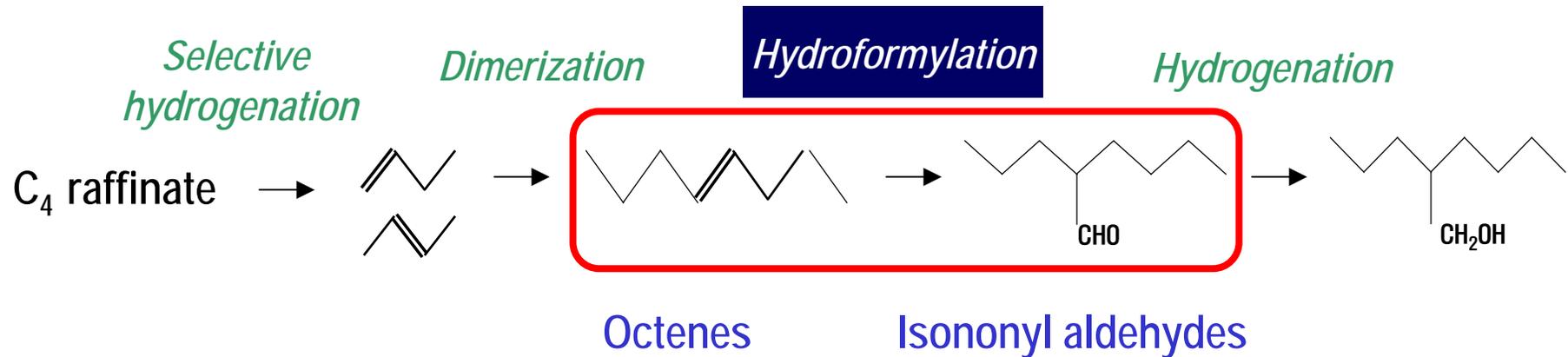


Selective Hydrogenation

Dimerization

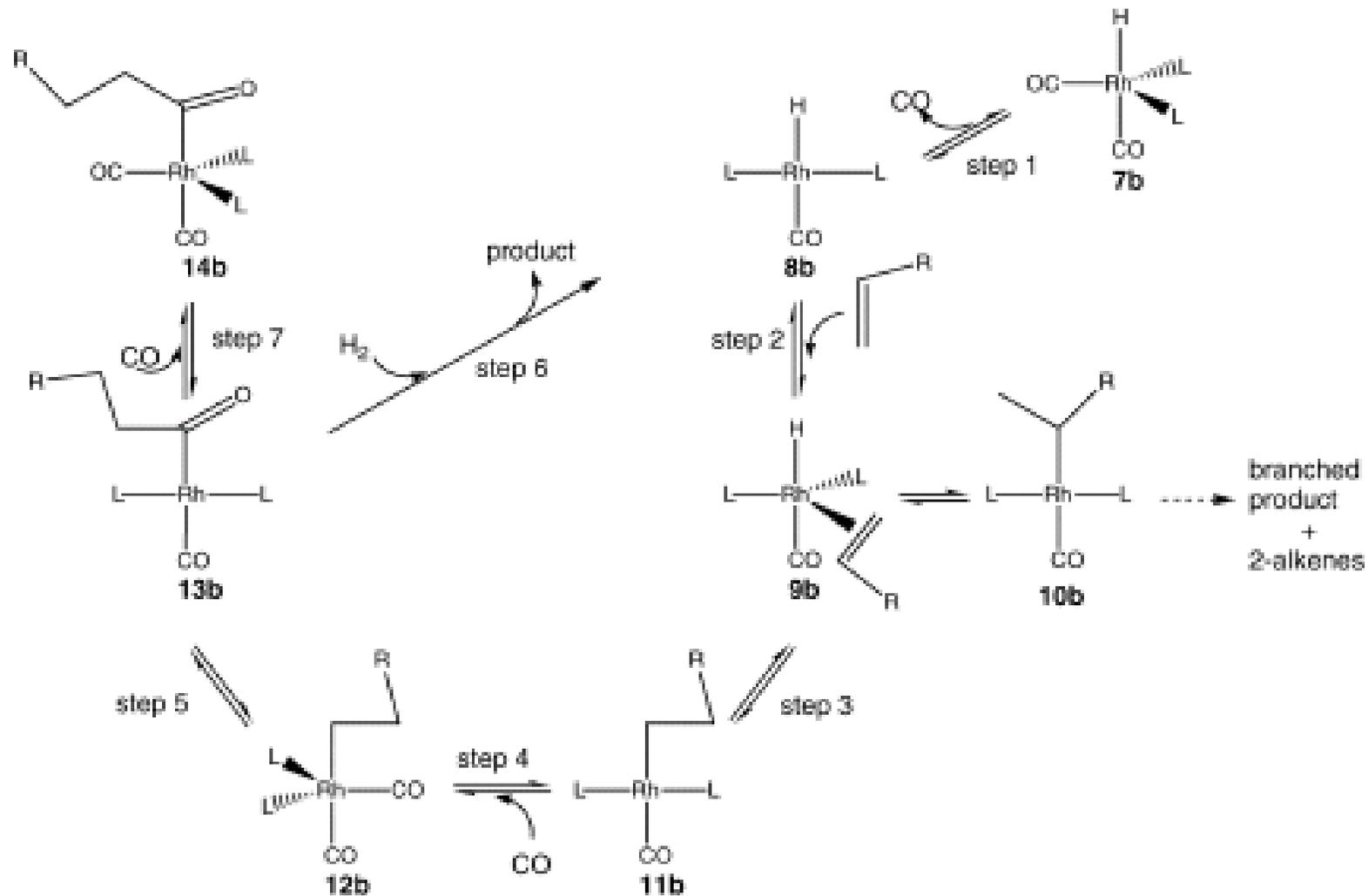


Hydroformylation of octene mixture

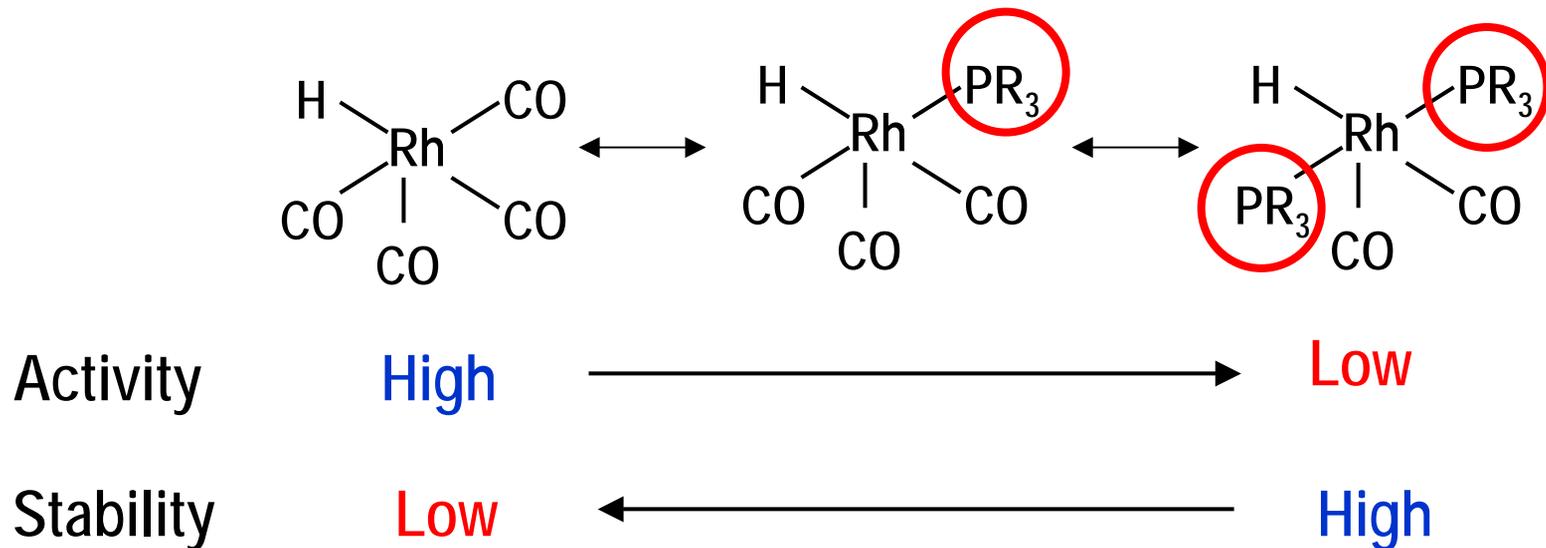


11.0 wt% of dimethylhexenes
 68.3 wt% of methylheptenes
 20.7 wt% of normal octenes

Reaction mechanism of hydroformylation by Rh



Effect of ligands on catalytic activity and stability of Rh catalyst

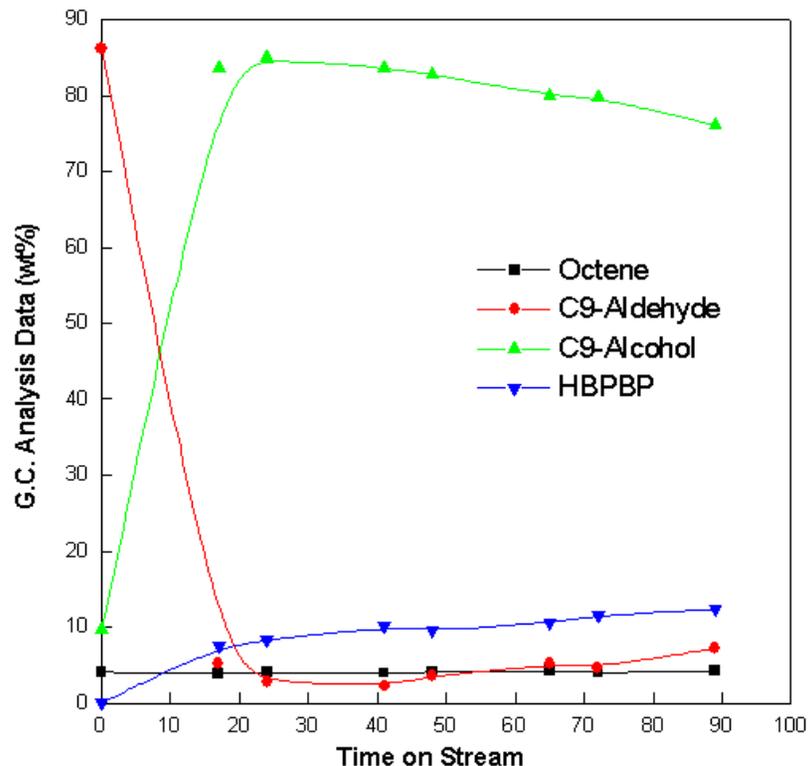
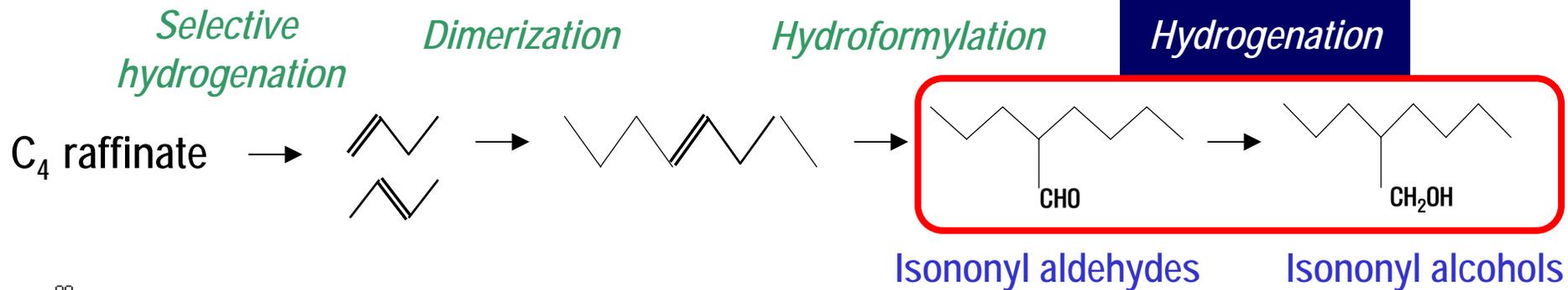


- Traditional catalyst containing the phosphine ligands exhibits a low activity in the hydroformylation of the mixture of internal and/or branched-olefin



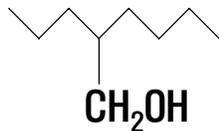
- To develop a new ligand to increase catalyst stability as well as to maximize activity and selectivity.

Hydrogenation of isonyl aldehydes



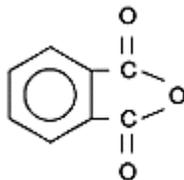
Hydrogenation of isonyl aldehydes to isonyl alcohols over Cu/ZnO (130 °C, 800 psi)

Synthesis of DINP from isononyl alcohol and phthalic anhydride



Isononyl alcohol

+



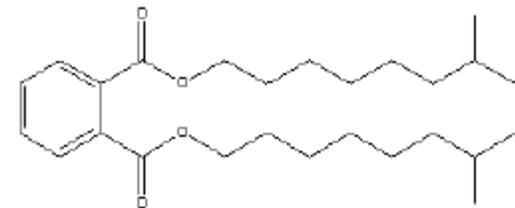
Phthalic anhydride

[1,3-isobenzofurandione]

p-toluensulfonic acid



160 °C,



Diisononyl phthalate, DINP

Environment-friendly plasticizer

