

지방유에 의한 가소제 제조

김영태·안정수
-^방업화학과

$\langle \text{요} \quad \text{요} \rangle$

불포화 지방유를 사용하여 가소제를 합성하였다. Oxirane oxygen content는 4% 정도이고 Iodine Value도 낮았다. 촉매로서 Ion Exchanger를 사용하여 peracid로서 합성하였다.

Synthesis of Plasticizer with Unsaturated Hydrocarbon Oil

Kim, Young Tae and Ahn, Jeong Soo

Dept. of Industrial Chemistry

<Abstract>

Unsaturated oil is epoxidized with preformed peracetic acid by ion exchanger catalyst. To use plasticizer for the P.V.C, it is synthesized and tested with oxirane oxygen percent and iodine value.

I. 서 론

현재 문현에 의하면 수천종류의 P.V.C. 가소제가 연구되어 왔다.

그중에서 백여 종류만이 상품으로 생산되고 있다.
주로 가소제는 D.O.P가 사용되나 공해등의 이유로
D.O.P 이의의 가소제에 대해서 염가로 공급하는
문제에 고심하고 있다.

가소제는 P.V.C에 대해서 30%정도 혼합되어 사용되며 permanent flexibility, toughness, flow properties를 부여하기 때문에 있어서는 않된다. 본 연구에서는 여러가지 물질중에서 불포화지방을 가지고 이온교환수지를 사용하여 Epoxidation시켜서 가소제를 합성코자 한다. 특히 Epoxy기는 P.V.C의 유리염소를 정량적으로 흡수하여 열안정화로서 도중요한 역할을 하고 있다.

Hesch의 여러 가지 지방산에 대한 열안정성에 대해서 보고한 바에 의하면 내후성이 약간 떨어지는 것

으로 알려져 있다. 그러나 D.O.P.와 기타 가소제와 혼용시 P.V.C.에 대한 가소제의 상용성은 크다 고 본다.

II. 실험

1. Oxirane oxygen의 실험

A. J. Durbekaki가 개발한 Hydrogen Bromide 방울을 사용하였다.

이 방법은 Acetic Acid 용액에서 가소제를 넣고 HBr로서 epoxy 化合物의 oxirane oxygen을 직접 출지하는 방법이 있다.

특히 carboxylic acid, aldehydes, ethers, esters, peroxide 등의 잔渣를 전연 받지 않으므로 epoxy 化合物의 oxirane oxygen 축정에 적합하다. CCl_4 를 가하여 용해 시킨 다음 ICl 용액을 정확히 25ml 취하여 가하고 임소에 50min 방치한다. 다음에 KI 용액 15ml와 중류수를 400ml 加하고 교반하고 0.1

N-Na₂S₂O₃ 용액으로 starch indicator를 써서 적정 한다.

— 시 약 —

Acetic Acid—analytical reagent grade

Benzene—analytical reagent grade

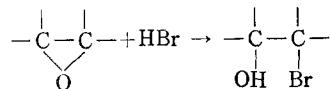
Chlorobenzene—analytical reagent grade

Crystal violet indicator—0.1% crystal in HAc solution

0.1N Hydrogenbromide—분석용 시약을 desicator에 전조후 0.1 N이 되도록 Acetic acid 용액으로 조제 후 crystal violet을 indicator로서 sodium carbonate 용액으로 표정 한다.

— 방 법 —

50ml-Erlenmeyer Flask에 0.3~0.6gr의 시료를 신호하 담고 Chloro-benzene이나 Benzene으로 용해한 다음 약간의 crystal violet을 가한後 magnetic stirer로 써서 교반시키면서 HBr용액으로 적정 한다.

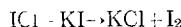
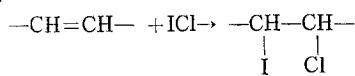


2. Iodine Value 측정

wijs 방법을 사용하였다.

요도가는 지방중의 불포화 지방산의 함량 또는 불포화도를 표시하는 것이다.

이 것은 지방의 이중결합에 Halogen 원자가 부가되고 과정의 Halogen化 옥소을 I₂로 바꾸어 I₂직강법으로 정량하는 방법이다. 그러나 wijs 법은 풍에 2중결합(conjugated diene)이나 3중결합(triple bond)을 갖고 있는 지방은 이는치 보다 적은 요도가 주나 실제로 지방에 있어서 별로 문제는 되지 않는다.



— 시 약 —

ICl은 —ICl 8.4g을 Acetic Acid을 가하면 시 water Bath에서 녹인다. Acetic Acid을 50ml 될 때 까지 가한다.

10% KI용액 : Analytical Reagent Grade

0.1N—Na₂S₂O₃용액 : Analytical Reagent Grade

Starch Indicator : 3%용액

CCl₄ : Aralytical Reagent grade

3. 산가(Acid Value)

산가는 유지종의 유리 지방산의 함량을 표시하는 것이다. 시료 1gr에 핵유되어 있는 유리 지방산을 중화하는데 필요한 KOH mg수로 표시 한다.

이것은 유지의 특성치는 아니고 보존시 난폐에 의하여 변화된 변수로서 유지 품질 판별에 사용된다.

— 시 약 —

0.1N-KOH: Analytical reagent Grade

용액 : ether-ethanol 혼합액(1:1부피)

Phenolphthalein Indicator

— 방 법 —

시료 5~10g을 정화히 달아 삼각 Flask에 넣고 ether—ethanol 용액에 용해시키고 P.P. 지시약으로 KOH 용액을 사용하여 적정 한다.

4. 가소제 제조 실험

(a) 지방유 준비

일반적으로 유지의 95%는 triglyceride와 지방산으로 되어있으며 나머지는 부정분으로 탄화수소, stearin, 고급지방, 알콜, 비타민, 색소, 항산화물질 인지질 등으로 되어있다. 특히 지방산은 유지성상에 중요한 영향을 끼치는 것으로 Glyceride 상대로 거의 존재하나 일부는 유리 산으로도 존재하는 것이다. 본 실험에서는 불포화지방산이 문제되므로 낙화생유의 경우 oleic acid가 많으며, 大豆油의 경우는 linolic acid가 많고 아마린유의 경우 linolenic acid가 많다.

그러므로 비교적 I.V.가 높은 향일채유로서 실험했다.

향일채유 성질

Acid value 0.25

Iodine value 115

Saponification 193

이과자른 사용하이 이과후 시료로서 사용된다.

증류 상태는 B.P.가 높아(380°C) 곤난하다.

(b) Ion-Exchanger의 준비

Allasion 1350

Functional group-SO₃Na.

Particle size—03—1.2mm

Operating PH range—0~14

Specific Gravity—1.28(Na Form)

Moisture—43~46% (Na Form)

(a) H_2O_2 의 농축

분석 시약용은 H_2O_2 의 농도가 25~30% 이므로 전공 종류로서 35% 정도 농축시킨다.

(b) 제조실험

500-ml-three-neck flask에 온도계와 reflux condenser를 장치하고, 교반기를 부착시킨 후 준비된 이온교환 수지를 적량 한쪽 구멍으로 넣고 Acetic Acid를 넣고 지방유를 넣으며 온도를 60°C 정도로 가열하면서 교반기의 rpm을 150정도로 조정한 후 measuring funnel을 한쪽 hole에 장치하고 여기에 H_2O_2 를 서서히 가한다. H_2O_2 의 양이 많으면 폭발하므로 천천히 가했다.

약 5시간후에 여과지에서 Resin을 여과하고 separating funnel로서 물 및 Acetic Acid 및 H_2O_2 와 epoxidized oil과 분리한 후 이 시료로서 oxirane oxygen은 측정했다.

반응조건은 다음과 같다.

반응온도 60°~65°C

교반기 150rpm 정도로

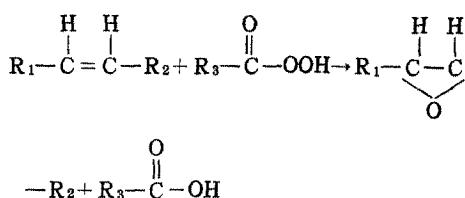
H_2O_2 (35%) : 1.5mole per unsaturated mole

CH_3COOH (90%) : mole per unsaturated mole

catalyst : 20% per oil weight

III. 결과 및 고찰

Epoxy 가소제는 불포화 triglyceride와 organic peracid 사이에 다음과 같이 반응된다.



여기서 oxirane-ring은 반응성이 커서 P.V.C.가 분해서 HCl과 반응하여 중화시키므로 P.V.C.의 열화방지의 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 그러므로 이것은 Vinylic Resin의 光 및 热에 대한 안정제로서 역할도 한다. 지방유 가소제는 순도, oxirane oxygen content, 낮은 Iodine Value에 따라 compatibility와 안정성이 좌우된다. 과산화수소와 유기 산이 반응하여 organic peracid가 되며 다음과 같다.



또한 원료로서 지방유를 사용했기 때문에 열가설성이 증가되고 유연성이 좋아지고 지방유이므로 B.P.가 높아 증발현상이 없어 좋다.

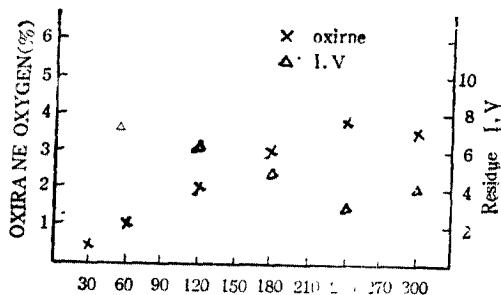


Fig. 1 Effect of catalyst Time(min)

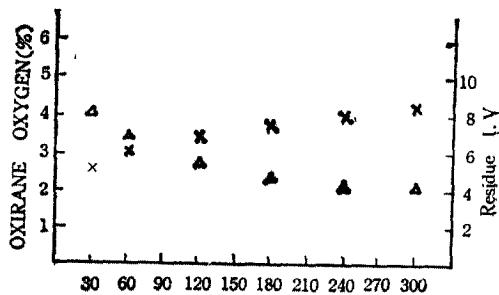


Fig. 2 Effect of H_2SO_4 Time(min)

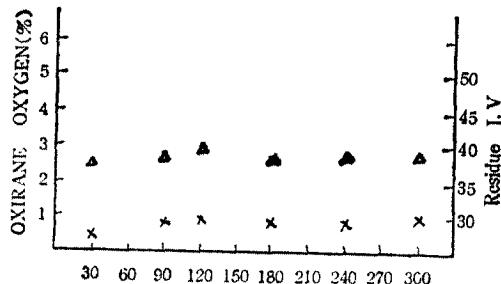


Fig. 3 No catalyst Time(min)

그림에서 보는 바와 같이 촉매 사용시에는 oxirane oxygen이 약 4% 정도로서 나타난다. 그리고 H_2SO_4 사용시도 같으며 무촉매시에는 반응이 잘 안된다. 그러므로 이온교환수지가 촉매로서 사용될수 있으며 종래의 방법인 황산법과 비슷한 결과를 얻었다. oxirane oxygen percent가 4% 정도이나 이는 Unsaturated hydrocarbon의 양에 관계되는 것으로 생각되며 지방유의 종류에 따라 높일수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. DURBETAKI, A., Anal. Chem. 28, 2024 (1956).
2. GALL, R.J., GREENSPAN, F.P., Ind. Eng. Chem. 47, 147(1955)
3. GREENSPAN, F.P., GALL, R.J.(Food Ma- chinery and Chemical Corp.), U.S. Patent 2,810,732(Oct. 22, 1957).
4. TERRY, D.E., and WhEELER, D.H., U.S. Patent 2,458,484(1949).
5. JAIME WISNIAK, Ind. Eng. Chem 9, 33(1970)
6. RICHARD A. Ind. Eng. Chem. R.D 14.36 (1975)