Appl. Chem. Eng., Vol. 27, No. 3, June 2016, 259-264
http://dx.doi.org/10.14478/ace.2016.1022

Article

Norbornene Dialkyl Ester가 첨가된 Isoprene Rubber의 가공성 및 물성에 관한 연구

정혜인 · 조남철 · 우제완†

상명대학교 화공신소재학과
(2016년 3월 3일 접수, 2016년 3월 25일 심사, 2016년 4월 8일 채택)

A Study on Processing and Physical Properties of Isoprene Rubber Involving Norbornene Dialkyl Ester

Hye-in Jeong, Nam-chol Jo, and Je-Wan Woo†

Department of Chemical Engineering and Materials Science, Sangmyung University, Honggi-Dong 7, Jongno-Gu, Seoul 03016, Republic of Korea
(Received March 3, 2016; Revised March 25, 2016; Accepted April 8, 2016)

초 록

본 연구에서는 norbonene dialkyl ester 6종을 isoprene rubber에 적용하여 내분비계 교란물질인 DEHP에 대한 대체 가능성을 평가하였다. IR 시편은 isoprene rubber (IR)와 norbonene dialkyl ester, 가황제 등을 배합하여 제작하였으며, 토크 값, 스코치 시간, 최적가황시간, 무니점도를 측정하여 가공성을 평가하였고, 경도, 인장강도, 100% modulus, 신율 등 물성을 평가하여 이를 DEHP를 적용한 경우와 비교하였다. 그 결과 토크 값의 경우 최저토크, 최대토크 모두 DEHP보다 낮거나 유사한 값을 나타내었고, 스코치 시간, 최적가황시간은 DEHP보다 같거나 길게 측정되었다. 무니점도는 DEHN이 낮은 값을 나타내어 DEHP를 첨가한 경우보다 가공성이 우수함을 확인하였다. 경도와 열적 특성의 경우 norbornene계 화합물이 DEHP와 같거나 유사한 경향을 보였다. 인장특성의 경우 선형의 알킬기를 가진 norbornene계 화합물을 적용한 경우가 우수함을 확인하였다.

Abstract

In this study, we applied six different norbornene dialkyl esters as a plasticizer to an isoprene rubber (IR) and evaluated replaceability of DEHP which is an endocrine disruptor. IR test sheets were prepared by blending IR, norbornene dialkyl ester, vulcanizing agent, etc. and processing properties of the IR were evaluated by measuring Toque, scorch time, cure time and mooney viscosity. Mechanical properties of IR test sheet including hardness, tensile strength, 100% modulus and elongation were also measured and the physical properties of norbornene dialkyl ester applied as a plasticizer were compared to those using DEHN. Both the maximum and minimum toque for the norbornene dialkyl ester as a plasticizer were similar to those of using DEHP. In addition, the scorch and cure time of the former were slightly longer than those of the latter. The mooney viscosity for the case of DEHN was slightly lower than that of the latter. DEHN was also superior to DEHP in terms of processing. The hardness and thermal properties of all IR test sheets were measured to be similar to each other. The linear alkyl chain of norbornene compounds also exhibited good tensile characteristics.

Keywords: *norbornene dialkyl ester, plasticizers, isoprene Rubber (IR), processing, physical properties*

1. 서 론

가소제는 플라스틱이나 고무 등의 고분자 물질의 제조 및 성형 시 T_g를 낮춰 유연성과 탄성을 부여하여 가공성을 향상시키는 첨가제로 완구, 유아용품, 식품용기, 의료용품, 바닥재 등에 광범위하게 사용되고 있다[1]. 가소제는 각종 플라스틱에 가장 많이 사용되고 있기 때문에 플라스틱에 다양한 가소제를 적용 후 물성을 관찰하거나, 비프탈레이트계 가소제를 첨가한 소재의 의료용품이 살균되는 환경에 노출시킨 뒤 물성의 저하를 살펴보는 연구 등 관련 연구가 활발히 진행되고 있다[2]. 현재 상용화된 가소제 중 프탈레이트계 가소제는 전체 가소제 생산의 80% 이상을 차지하고 있으며 대표적으로 DOP (dioctyl phthalate), DINP (diisononyl phthalate) DIDP (diisodecyl phthalate)가 프탈레이트계 가소제의 90% 이상을 차지하고 있다[3-6]. 그러나 1990년대 말 프탈레이트계 가소제가 환경호르몬 의심물질로 생식 및 유전독성으로 인한 유전자 변형 가능성이 있다는 연구결과가 발표됨에 따라 EU나 미국을 시작으로 점차 사용이 규제되는 추세이다[7-8]. 미국 연방은 프탈레이트계 가소제 중 DEHP, BBP, DBP 3종을 완구와 육아용품에 사용 시 총 함유량을 0.1% 이하로 제한하고 있다. 또한 국내에

† Corresponding Author: Sangmyung University,
Department of Chemical Engineering and Materials Science, Honggi-Dong 7, Jongno-Gu, Seoul 03016, Republic of Korea
Tel: +82-2-2287-5301 e-mail: jwwoo@smu.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2016 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

Table 1. Compounding Ratio of IR Test Sheets

Materials	Amount (phr)	Function
Isoprene rubber	100	raw rubber
Sulfur	2.25	vulcanizing agent
ZnO	5	vulcanizing adjuvant
CZ	0.7	vulcanization accelerator
Stearic acid	2	dispersing agent
SRF	35	filler (carbon black)
Plasticizer	3	plasticizer (synthesized compounds or DEHP)

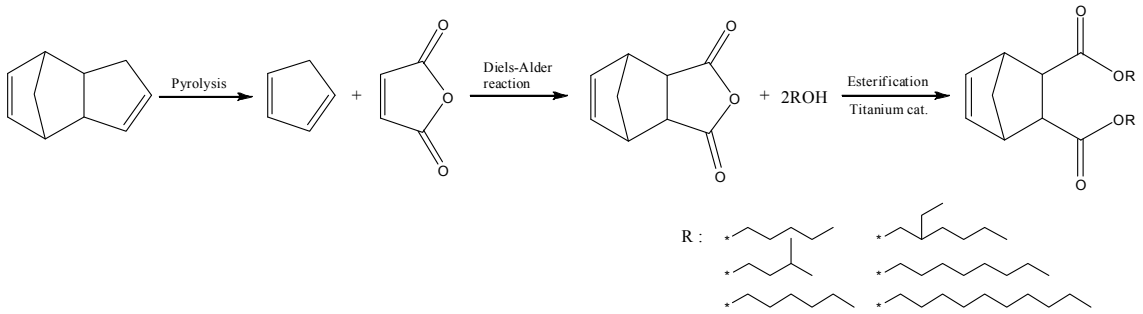

Figure 1. Synthetic scheme of norbornene dialkyl esters.

서도 2013년 1월부터 '품질경영 및 공산품 안전관리법'에서 관리하는 모든 어린이용품에 대해 프탈레이트계 가소제의 총 함유량을 0.1% 이하로 제한하고 있다[9]. 이처럼 프탈레이트계 가소제에 대한 규제가 전 세계적으로 확산됨에 따라 프탈레이트계 가소제를 대체하기 위하여 친환경 가소제의 연구가 활발히 진행되고 있으며, 비프탈레이트계 가소제의 수요가 지속적으로 증가하고 있다. 기존의 가소제들이 가진 독성문제를 해결하기 위해 콩기름을 1차 가소제로써 PVC에 적용 후 열안정성을 살펴본 연구[10], 비프탈레이트계 물질을 기존의 프탈레이트계 가소제와 비교하여 가소제로서의 활용가능성을 살펴본 연구 사례도 있다[11]. 나프타 분해공정에서 생산되는 부산물 중 하나인 C5 유분은 현재 단순 연료용으로 사용되는 실정이며, C5 유분에 15~20% 정도로 포함된 CPD (cyclopentadiene), DCPD (dicyclopentadiene)는 norbornene 유도체의 원료로 사용될 수 있다. 또한 CPD, DCPD를 고부가가치화하기 위해 합성한 norbornene dialkyl ester 화합물의 친환경 가소제로서 활용가능성이 발표되었다[12-17]. 프탈레이트계 가소제를 대체하기 위한 친환경 가소제로는 DINCH, TOTM, ATBC 등이 있다. 이들 가소제는 안전성이 확보되어있는 것으로 판단되어지지만 높은 가격과 프탈레이트계 가소제 대비 낮은 성능을 단점으로 가지고 있기 때문에 프탈레이트계 가소제를 완전히 대체하기는 어려운 상황이다. 고무를 가공함에 있어서 여러 첨가물이 배합되고, 배합조건에 따라 고무의 물성이 현저하게 달라지는 결과를 갖는다. 이에 따라 가황제, 가황촉진제, 보강재, 충전제, 가소제 등의 첨가물을 첨가한 후 스코치, 가황시간의 상관관계, 고무의 기계적 물성에 미치는 영향 등 여러 배합조건에 관련된 연구들이 꾸준히 발표되었다[18-23]. 고무에 가소제 첨가 시 가공성 측면에서 토크 값, 스코치시간, 최적가황시간, 무니점도 등이 달라지고, 물성 측면에서는 경도, 신율, 인장강도, 열분해온도 등이 달라진다. Norbornene dialkyl ester가 친환경 가소제로서 상용화되기 위해서는 프탈레이트계 가소제를 대체할만한 경제성과 성능 및 안전성이 확인되어야 한다. 본 연구에서는 norbornene dialkyl ester 6종의 제품적용가능성을 살펴보기 위해 IR (isoprene rubber)에 적용 후 이를 DEHP를 첨가한 경우와 비교하여 IR 시편에 대한 물성의 변화와 가공성 향상 가능성을 살펴보았다.

2. 실 험

2.1. 시료 및 시약

2.1.1. 재료 및 시편 제작

IR에 첨가된 norbonene dialkyl ester는 2.2.의 방법으로 DPN (Dipentyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate), DIPN (Diisopentyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate), DHN (Dihexyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate), DEHN (Di-(2-ethylhexyl)-5-norbornene-2,3-dicarboxylate), DON (Dioctyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate), DDN (Didecyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate) 등 6종을 합성하였다. Isoprene rubber는 Kraton사의 제품을 사용하였고, 그 밖에 첨가제로는 가황제는 Sulfur ((주)삼원켐), 가황보조제는 ZnO ((주)피제이켐텍), 가황촉진제는 CZ ((주)삼원텍), 분산제는 Stearic acid (LG생활건강), 충진제는 SRF (Soild refuse fuel, 코리아카본블랙)을 사용하였다. 첨가제 배합 방법은 원료 IR을 5 inch open roll에서 5 min 간 소련 작업 후 Table 1에 나타낸 비율로 5 min 간 혼련 작업을 진행하였다. IR sheet는 ASTM 3403 standard methods for rubber-evaluation or IR (Isoprene Rubber)에 의거하여 제작하였다.

2.2. Norbornene dialkyl ester의 합성

IR sheet에 첨가된 norbornene dialkyl ester는 titanium alkoxide process에 따라 합성하였다. Dicyclopentadiene (DCPD)을 사용직전 열분해하여 cyclopnetadiene (CPD)을 얻고, 이를 maleic anhydride와 diels-alder 반응으로 5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride (NDA)를 합성하였다. 그 후 NDA와 대응하는 alcohol을 투입하고, titanium alkoxide 촉매 하에서 esterification 반응을 통해 최종적으로 norbornene

Table 2. ^{1}H-NMR Chemical Shift, Yield and Purity of Synthesized Norbornene Dialkyl Esters

Name	Chemical shift (ppm)	Yield (%)	Purity (%)
DPN	0.86-0.91 (m, 6H), 1.21-1.32 (m, 10H), 1.51-1.62 (m, 4H), 3.87-4.19 (m, 4H), 6.19-6.22 (m, 2H)	97.50	99.99
DIPN	0.84-0.89 (m, 12H), 1.38-1.46 (m, 4H), 1.56-1.64 (m, 2H), 3.09 (s, 2H), 3.21 (s, 2H), 3.90-4.03 (m, 4H), 6.14-6.19 (m, 2H)	95.00	98.98
DHN	0.85-0.91 (m, 6H), 1.94-1.38 (m, 12H), 1.49-1.69 (m, 6H), 3.23 (s, 2H), 3.27 (s, 2H), 3.88-4.20 (m, 4H), 6.19-6.21 (m, 2H)	95.00	99.23
DEHN	0.86-0.91 (m, 12H), 1.18-1.62 (m, 20H), 3.06-3.28 (m, 4H), 3.76-4.02 (m, 4H), 6.20-6.24 (m, 2H)	96.02	98.69
DON	0.84-0.89 (m, 6H), 1.27-1.32 (m, 21H), 1.43-1.59 (m, 5H), 3.13 (s, 2H), 3.26 (s, 2H), 3.90-4.06 (m, 4H), 6.19-6.26 (m, 2H)	97.29	99.64
DDN	0.85 (t, 6H), 1.24-1.30 (m, 30H), 1.52-1.57 (m, 4H), 3.12 (s, 2H), 3.24 (s, 2H), 3.89-4.05 (m, 4H), 6.17-6.22 (m, 2H)	90.46	98.72

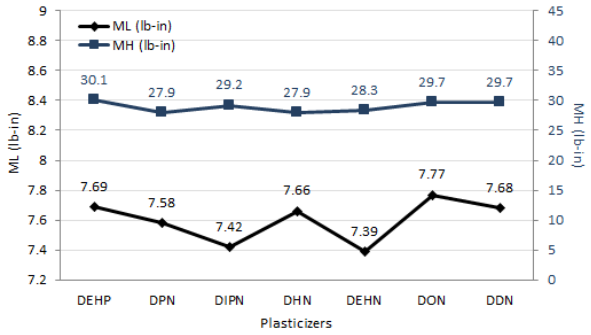

Figure 2. Torque of IR tset sheets included various norbornene dialkyl ester and DEHP as plasticizers.

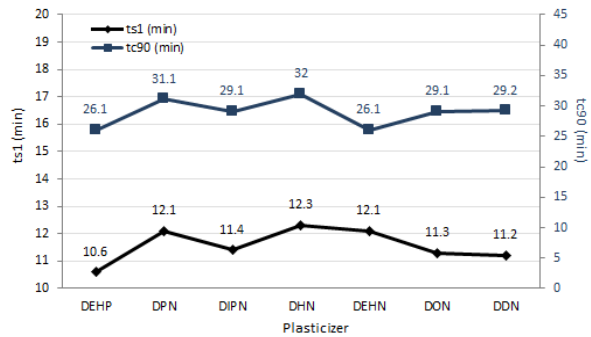

Figure 3. Scorch time and cure time of IR test sheets included various norbornene dialkyl ester and DEHP as plasticizers.

dialkyl ester를 얻었다. 합성한 화합물은 ^{1}H-NMR로 확인하였고, 이에 대한 chemical shift, 수율 및 순도는 Table 2에 정리하였다[12-17].

2.3. 물성평가

스코치시간과 최적가황시간은 Rheometer (명지테크, M.D.R-2020)을 이용하여 150 ℃에서 60 min 간 측정하여 얻었으며, 무니점도는 Mooney viscometer (명지테크, MV-2000)을 이용하여 100 ℃에서 4 min 간 측정하였다.

기계적 물성 측정에 이용된 시험편은 rheometer로 측정한 최적가황시간의 1.5배의 시간 동안 시편금형을 이용하여 제작하였다. 경도는 제작된 시험편을 이용하여 경도 시험기(Teclock, GS-709N type A)로 측정하였다. 인장강도, 연신율, 100% modulus는 만능시험기(명지테크, UTM-2020)로 측정하였다.

IR sheet의 열분해온도(TGA) 측정은 TGA-Q50 (TA Instrument LTD.)을 이용하여 질소분위기(100 mL/min)에서 10 ℃/min의 승온속도로 측정하였다. 상온에서 600 ℃까지 온도를 상승시키면서 분석시편이 5, 10 50% 분해될 때의 온도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가공성 평가

3.1.1. 토크 값

토크 값은 가공 시 걸리는 저항을 나타내는 척도가 되며, 가소제를 첨가할 경우 토크 값이 낮아지게 되고 고무가 유연하고 가공하기 편리하게 된다. 최소토크는 고무가 경화되기 전 상태의 물성을 측정하는 것이고, 최대토크는 고무가 완전히 경화된 후의 물성을 측정하여 고무의 가소화 효과를 판단할 수 있다[17]. DEHP와 norbornene dialkyl ester 화합물을 적용한 IR sheet의 토크 값 측정 결과는 Figure 2에 그래프로 나타내었다. Norbornene dialkyl ester를 적용한 IR sheet의 최저토크는 7.39~7.77 lb-in로 DON을 제외한 나머지 화합물에 대해서는 DEHP를 적용했을 때의 값인 7.69 lb-in보다 낮은 값을 나타내었다. 최대토크의 경우 norbornene 화합물을 적용했을 때 27.9~29.7 lb-in의 값을 나타내어 DEHP를 적용한 IR sheet의 최대토크인 30.1 lb-in보다 모두 낮은 값을 나타내었다. 이는 동일 조건에서 norbornene 화합물을 첨가했을 때 DEHP보다 우수한 가소화 효과를 내는 것으로 판단된다.

3.1.2. 스코치시간, 최적가황시간

Figure 3에는 DEHP와 norbornene dialkyl ester를 적용한 IR sheet의 스코치시간과 최적가황시간을 나타내었다. 스코치시간(ts1)은 고무가 열에 의해 부분적으로 가황이 1% 진행될 때까지 소요된 시간을 나타내며, 최적가황시간(tc90)은 가황이 90% 진행될 때까지 걸린 시간으로 이 시간이 초과하게 될 경우 더 이상 고무의 가공이 불가능해진다. 스코치시간과 최적가황시간이 길수록 고무의 가황공정 조절 및 성형이 용이한 것으로 알려져 있다. 하지만 스코치시간과 최적가황시간이 너무 길어지면 경화시간이 늦어져 생산성의 저하를 초래할 수 있으므로 적절한 값이 요구된다[19]. DEHP의 스코치시간과 최적가황시간은 각각 10.6 min과 26.1 min으로 측정되었다. Norbornene dialkyl ester의 경우 DEHP를 적용한 IR test sheet 대비 더 길거나 유사하게 측정된 것으로 보아 norbornene 유도체가 적절한 가소화 효과를 가지며, IR sheet의 가공 시 부하가 적어 에너지 효율이 좋고 가황공정의 조절이 더 용이할 것으로 예상된다.

Table 3. Hardness of IR Test Sheets Included Various Norbornene Dialkyl Ester and DEHP as Plasticizers

Name	Hardness (Shore A)
DEHP	40
DPN	37
DIPN	38
DHN	38
DEHN	40
DON	40
DDN	39

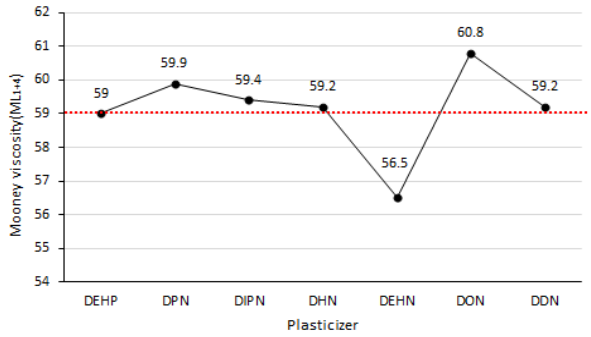

Figure 4. Mooney viscosity of IR test sheets included various norbornene dialkyl ester and DEHP as plasticizers.

3.1.3. 무니점도

무니점도는 고무의 점도를 나타내는 값으로 고무의 가공성과 가황 후 고무의 물성에 영향을 준다. 일반적으로 고무에 가소제가 첨가되면 고무 사이의 free volume을 증가시켜 유연성을 부여하고 무니점도는 낮아져 가공 시 에너지가 적게 소요되며 가공성이 높아지는 이점이 있다. Figure 4에는 IR test sheet의 무니점도를 측정한 결과를 나타내었다. DEHN을 제외한 norbornene dialkyl ester를 첨가한 IR test sheet의 무니점도는 DEHP를 적용한 경우와 유사한 값을 나타내었다. DEHN을 적용한 IR sheet의 무니점도는 56.5로 상대적으로 낮게 측정되었는데, 이는 가지달린 알킬기를 가진 DEHN의 복잡한 구조가 IR과 소수성 첨가제들이 IR분자에 고르게 분산되도록 영향을 주어 낮은 점도를 나타내는 것으로 판단되며, 이로 인해 가공성이 좋을 것으로 예상된다[22]. Norbornene dialkyl ester 화합물들을 첨가한 IR test sheet의 무니점도가 대체적으로 낮으므로 고무에 적용 시 가공성이 향상되는 것으로 판단된다.

3.2. 물성평가

3.2.1. 경도

경도는 제품의 단단한 정도를 나타내는 척도로 마모, 긁힘 등에 대한 저항성을 나타내는 척도이다. 일반적으로 플라스틱이나 고무에 가소제, 충격보강제 등 연성을 높여주는 첨가제가 포함되면 경도가 낮아지고, 보강재가 첨가되면 경도가 상승하게 된다[1]. DEHP와 norbornene dialkyl ester를 첨가한 IR test sheet의 경도 값을 Table 3에 나타내었다. DEHP를 첨가한 IR test sheet의 경우 경도는 40이었고, norbornene dialkyl ester를 첨가한 IR test sheet의 경우 경도 값은 각각 37~40으로 DEHP를 첨가한 경우와 유사하거나 낮은 값을 보였다.

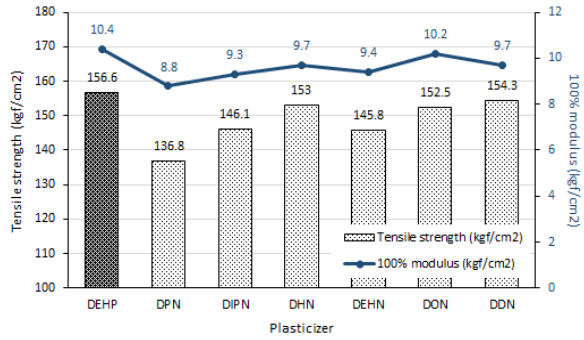

Figure 5. Tensile properties of IR test sheets included various norbornene dialkyl ester and DEHP as plasticizers.

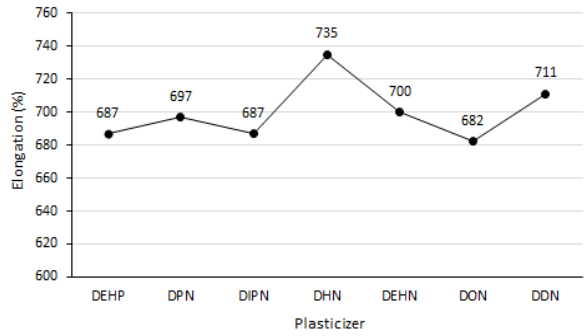

Figure 6. Elongation of IR test sheets included various norbornene dialkyl ester and DEHP as plasticizers.

3.2.2. 인장특성

인장강도는 재료가 파단이 일어날 때까지 인장 하중을 주어 측정하는 물성이다. 하중이 가장 높은 지점의 응력이 그 재료의 인장강도가 된다. 100% modulus는 시편을 100% 신장 시의 인장응력으로 가소제가 첨가되었을 시 탄성의 정도를 평가할 수 있는 척도이다. 이에 대한 결과는 Figure 5에 그래프로 나타내었다. 신율은 재료가 인장 하중에 의해 파단될 때 최대로 늘어난 길이를 말한다. 측정한 신율의 값은 Figure 6에 그래프로 나타내었다. 일반적으로 고무에 가소제가 첨가되면 가소제가 고무의 가교반응을 방해하는 역할을 하여 인장강도, 100% modulus는 감소하고 신율은 증가하는 경향을 보인다[23]. 따라서 고무에 가소제를 첨가할 경우 적절한 인장강도, 100% modulus와 신율이 유지될 수 있도록 첨가량을 결정하여야 한다. Norbornene dialkyl ester를 적용한 IR test sheet의 인장강도는 최소 136.8 kgf/cm^2, 최대 154.3 kgf/cm^{2}의 값으로 측정되었고, DEHP를 적용한 IR sheet의 인장강도인 156.6 kgf/cm^{2}보다 모두 낮은 값을 나타내었다. 특히 사슬길이가 짧거나 가지형인 DPN, DIPN, DEHN을 첨가한 IR test sheet의 인장강도가 선형의 긴 알킬기를 가진 DHN, DON, DDN을 첨가한 IR test sheet에 비해 낮은 경향을 보였다. 이는 짧거나 가지형의 알킬기를 가진 화합물이 IR test sheet에 첨가되었을 때 상대적으로 가교된 고무와의 접촉 면적이 작아 결정화 정도가 낮아져 인장강도가 감소한 것으로 판단된다. 100% modulus의 경우 인장강도와 같은 경향을 보였다. Norbornene dialkyl ester 화합물을 첨가한 IR test sheet는 8.8~10.2 kgf/cm^{2}로 DEHP를 첨가한 IR test sheet의 100% modulus 값인 10.4 kgf/cm^{2}보다 모두 낮은 값을 나타내었다. 특히 짧은 선형이나 가지형 알킬기를 가진 DPN, DIPN, DEHN을 첨가한 IR test sheet의 100% modulus는 선형의 긴 알킬기를 가진 DHN, DON, DDN을 첨가한 IR test sheet에 비해 낮은 경향을 보였다. DON의 경우 100% mod

Table 4. Decomposition Temperature (T_d) of IR Test Sheets Included Various Norbornene Dialkyl Ester and DEHP as Plasticizers

Weight Loss	DEHP	DPN	DIPN	DHN	DEHN	DON	DDN
5% (℃)	334.6	321.6	330.6	322.9	325.5	330.8	333.1
10% (℃)	351.7	345.4	349.7	344.9	348.5	350.1	351.2
50% (℃)	411.5	397.7	399.5	393.6	405.8	400.0	399.5

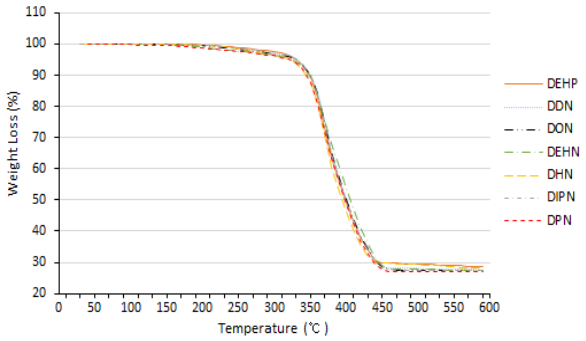

Figure 7. Termogravimetric curves of IR test sheets included various norbornene dialkyl ester and DEHP as plasticizers.

ulus가 10.2 kgf/cm^{2}로 DEHP를 첨가되었을 때인 10.4 kgf/cm^{2}와 매우 유사한 결과를 보여주었다.

Norbornene dialkyl ester를 적용한 IR test sheet의 신율은 최소 682%, 최대 735%로 나타났다. DEHP를 적용한 IR test sheet의 신율인 687%보다 유사하거나 높은 값으로 이는 DEHP에 비해 벌크한 norbornene의 분자구조로 인해 norbornene dialkyl ester의 부피가 커져 가교 시 IR test sheet 사이의 공간을 확보하기가 유리하기 때문으로 판단된다[17]. 결과적으로 IR test sheet에 norbornene계 화합물을 적용 시 DEHP와 비교하여 유사한 강도와 향상된 유연성을 부여할 수 있을 것으로 생각된다. 특히 선형의 긴 알킬체인을 가진 DHN, DDN은 DEHP 대비 뛰어난 강도와 유연성을 보일 것으로 판단된다.

3.2.3. 열분해온도

Norbornene dialkyl ester가 첨가된 IR sheet의 열안정성을 평가하기 위하여 TGA를 사용하여 5, 10, 50% 분해 시 온도(T_d)를 측정하였다. 그 결과를 Table 4에 나타내었고, Figure 7에 온도에 따른 질량감소율을 나타내었다. Norbornene dialkyl ester가 첨가된 IR test sheet의 열분해온도는 DEHP 대비 유사하거나 낮은 경향을 보였다. Norbornene계 화합물은 벌크한 norbornene의 methylene bridge를 가지고 있어 분자 크기가 DEHP에 비해 크다. 상대적으로 분자 크기가 작은 DEHP는 IR test sheet 사이에 안정적으로 존재하는데 유리하여 미미하지만 열안정성이 높은 것으로 판단된다. 선형 사슬을 가진 norborene계 화합물은 알킬체인이 길어짐에 따라 열분해온도가 높아지는 경향을 보이는데 이는 norbornene계 화합물의 비극성부인 알킬기와 IR의 가교부 및 분자사슬과의 결합이 반데르발스 힘 등에 의해 열안정성이 증가되어 나타나는 경향으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 DEHP를 대조군으로 하여 norbornene dialkyl ester 6종을 IR에 적용 후 가공성과 물성을 살펴보았다. 가공성은 토크 값, 스코치시간, 최적가황시간, 무니점도를 통해 평가하였고, 그 결과 norbornene계 화합물을 적용한 경우가 DEHP를 적용한 경우보다 대체적으로 우수한 가공성을 갖는 것을 확인하였다. 물리적 특성을 평가하기 위하여 경도, 인장강도, 100% 인장응력, 신율을 측정하였다. 경도는 DEHP 적용 시 40, norbornene계 화합물 적용 시 37~40으로 DEHP를 적용한 경우와 유사한 경도를 가짐을 알 수 있었다. 인장강도와 100% modulus는 DEHP를 적용한 경우 각각 156.6, 10.4 kgf/cm^{2}이었고, norbornene계 화합물은 각각 136.8~154.3, 8.8~10.2 kgf/cm^{2}로 DEHP를 적용한 경우보다 낮은 값을 보였다. 신율은 norbornene계 화합물을 포함한 IR test sheet가 682~735%로 687%로 측정된 DEHP를 포함한 IR test sheet의 신율값보다 유사하거나 높은 값을 나타내었다. 물리적 특성 측정 결과 norbornene계 화합물을 IR test sheet에 적용 시 DEHP 대비 유사한 강도와 향상된 유연성을 부여할 것으로 판단된다. 특히 선형의 긴 알킬체인을 가진 DHN, DON, DDN이 DEHP에 비해 우수한 물성을 갖는 것으로 확인하였다. 열적 특성은 TGA 분석을 통해 확인한 결과 norbornene dialkyl ester를 적용한 IR test sheet의 열분해온도는 DEHP 대비 비슷하거나 조금 낮은 온도에서 측정되었다. Norbornene 구조의 벌크한 methylene bridge가 IR 분자와의 결합에서의 안정성 저하에 영향을 주는 것으로 판단된다. 하지만 그 정도가 미미하기 때문에 DEHP와 비교하였을 때 비슷한 열안정성을 갖으며 물성에 특별한 저하사항이 발생하지 않을 것으로 생각된다. 결론적으로 고무가공성과 물성 측면에서 norbornene dialkyl ester 화합물은 환경호르몬 발생이 의심되는 DEHP를 대체할 수 있는 친환경 가소제로서 충분한 가능성이 있다고 보인다.

감 사

본 연구는 2015학년도 상명대학교의 연구비 지원으로 수행되었고 이에 감사드립니다. 또한 isoprene rubber의 가공성, 물성 평가에 도움을 준 이스켐(주)에 감사드립니다.

References

1. D. H. Oh, D. J. Kim, and K. H. Seo, Effect of plasticizers on mechnical properties of PVC compounds, *Elastomer*, **34**(4), 391-398 (1999).
2. N. Burgos and A. Jiménez, Degradation of poly (vinyl chloride) plasticized with non-phthalate plasticizers under sterilization conditions, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**(9), 1473-1478 (2009).
3. S. H. Choi, M. S. Cho, D. J. Kim, D. H. Lee, S. J. Shim, J. D. Nam, and Y. K. Lee, Nanocomposite of ethyl cellulose using environment-friendly plasticizer, *Polymer(Korea)*, **29**(4), 399-402 (2005).
4. M. Ghisari and E. C. Bonefeld-Jorgensen, Effects of plasticizers and their mixtures on estrogen receptor and thyroid hormone functions, *Toxicol. Lett.*, **189**(1), 67-77 (2009).
5. J. Kastner, D. G. Cooper, M. Marić, P. Dodd, and V. Yargeau, Aqueous leaching of di-2-ethylhexyl phthalate and “green” plasti-

cizers from poly (vinyl chloride), *Sci. Total Environ.*, **432**, 357-364 (2012).
6. J. S. Lee, Y. J. Yun, G. W. Chung, Y. C. Myoung, and S. Y. Lee, Analysis of phthalate esters in plastic products, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(5), 609-615 (2003).
7. Y. Ou, X. Ding, and L. Zhang, Synthesis and application of an alternative plasticizer Di (2 Ethylhexyl) 1, 2 cyclohexane dicarboxylate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**(2), (2014).
8. S. C. Rastog, Gas chromatographic analysis of phthalate esters in plastic toys, *Chromatographia*, **47**(11-12), 724-726 (1998).
9. S. Genay, C. Luciani, B. Decaudin, N. Kambia, T. Dine, N. Azaroual, P. D. Martino, C. Barthelemy, and P. Odou, Experimental study on infusion devices containing polyvinyl chloride: To what extent are they di(2-ethylhexyl)phthalate-free?, *Int. J. Pharm.*, **412**, 47-51 (2011).
10. P. Karmalm, T. Hjertberg, A. Jansson, and R. Dahl, Thermal stability of poly (vinyl chloride) with epoxidised soybean oil as primary plasticizer, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**(12), 2275-2281 (2009).
11. A. Lindström and M. Hakkarainen, Environmentally friendly plasticizers for poly (vinyl chloride)-Improved mechanical properties and compatibility by using branched poly (butylene adipate) as a polymeric plasticizer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**(3), 2180-2188 (2006).
12. J. S. Park and J. W. Woo, Eco-friendly esterification of dicarboxylic acid using recovered boric acid, *Appl. Chem. Eng.*, **24**(1), 72-76 (2013).
13. Y. W. Jin, J. S. Park, Y. S. Park, and J. W. Woo, The synthesis and characterization of nadic dialkyl-ester derivatives with trialkyl borate, *Adv. Mater. Res.*, **415-417**, 1849-1852 (2012).
14. S. H. Park, J. S. Park, T. W. Ko, Y. S. Park, and J. W. Woo, Esterification of 5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride under titanium catalyst, *Adv. Mater. Res.*, **634-638**, 642-646 (2013).
15. J. S. Park, D. H. Yun, T. W. Ko, Y. S. Park, and J. W. Woo, Kinetic study of the Diels-Alder reaction of cyclopentadiene with bis(2-ethylhexyl) maleate, *Adv. Mater. Res.*, **634-638**, 541-545 (2013).
16. J. S. Park, H. C. Oh, Y. S. Park, and J. W. Woo, Synthesis of norbornene derivative using Diels-Alder reaction, *Adv. Mater. Res.*, **421**, 136-139 (2012).
17. D. H. Yun, T. W. Ko, and J. W. Woo, Study on Physical properties of PVC involving norbornene dialkyl ester, *Appl. Chem. Eng.*, **25**(6), 602-606 (2014).
18. H. W. Lee, D. S. Lee, and S. P. Hong, Vulcanization and mechanical properties of natural rubber/Liquid polyisoprene rubber blends, *Polymer(Korea)*, **22**(6), 966-971 (1998).
19. S. Lee and N. C. Nam, The Effects of cure system on vulcanization reaction constant and physical properties of rubber compounds, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**(3), 419-426 (1999).
20. J. H. Ryou, C. H. Kim, and T. S. Oh, Study of the scorch/cure time relationships, *Elastom. Compos.*, **31**(1), 33-42 (1996).
21. P. H. McKinstry and R. R. Barnhart, Elastomeric composition having reduced Mooney viscosity, *US Patent* US4192790 A (1976).
22. S. H. Jang, W. S. Kim, Y. G. Kang, M. H. Han, and S. M. Chang, Study on mixing condition of the rubber composite containing functionalized S-SBR, silica and silane; Ⅱ. Effect of mixing temperature and time, *Elastom. Compos.*, **48**(2), 103-113 (2013).
23. B. K. Min, D. R. Park, and W. S. Ahn, A study on Effects of vulcanization systems on cross-linking and degradation reactions of NR/CR blends using dynamic DSC and TGA, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(2), 169-173 (2009).