Journal of the Korean Chemical Society
2004, *Vol. 48, No. 2*
Printed in the Republic of Korea

LPG용 고압고무호스에서 가소제 추출특성

김 영 구*
한국가스안전공사 가스안전시험연구원
(2003. 12. 1 접수)

Extraction Property of Plasticizer in LPG High Pressure Rubber Hose

Young-Gu Kim*
Institute of Gas Safety technology Korea Gas Safety Corporation, Kyunggi-Do 429-712, Korea
(Received December 1, 2003)

요 약. LPG용 고압고무호스의 가소제 추출률에 대하여 연구하였다. 가소제 추출을 위한 침지용 용매는 프로판, *n*-부탄, *n*-펜탄, *n*-헥산, *n*-헵탄이며, 프로필렌, 1,3-부타디엔, 1-펜텐, 1-헥센, 에탄티올, t-부탄티올, 황화에틸메틸, 황화이메틸으로 조성되어 있다. 다중회귀분석으로 가소제 추출량과 침지용매의 설명인자사이의 상관관계를 다음과 같이 얻을 수 있었다. PE(wt%)=7.5193(±0.2466) - 0.585000(±0.05437)Carbon# + 2.3294(±0.1967)DB + 2364(±896.2)SH (N = 13, F = 24.135, R^2 = 0.8894, $R_{adj}{}^2$ = 0.8526, Variance = 7.588) 증기압이 높고 극성도가 높은 조성의 LPG에 의하여 가소제는 많이 용출되었다. LPG에서 티올계 황화합물과 프로필렌이나 부타디엔 등의 불포화 탄화수소의 함량이 높아질수록 추출되는 가소제량은 증가한다. 반면에 큰 탄화수소일수록 고무로부터 추출된 가소제량은 적었다.

주제어: 가소제, 고무, 액화석유가스, 다중회귀분석

ABSTRACT. The extraction rates of plasticizer of LPG high pressure rubber are studied. Submerging solvents are composed of propane, *n*-butane, *n*-pentane, *n*-hexane, n-heptane, propylene, 1,3-butadiene, 1-pentene, 1-hexene, ethanethiol, t-butanethiol, dimethyl sulfide, methyl ethyl sulfide. The relationship between the extraction rate of plasticizer and the descriptors of submerging solvent by using multiple linear regression is as follows; PE(wt%) = 7.5193 - 0.58500Carbon# + 2.3294DB + 2364SH, (N = 13, F = 24.135, R^2 = 0.8894, $R_{adj}{}^2$ = 0.8526, Variance = 7.588) Plasticizer is well extracted by LPG composed of the high vapour pressure and polarity compounds. The mass of extracted plasticizer becomes increasing in proportion to the contents of thiol sulfur compound and unsaturated hydrocarbon such as propylene and 1,3-butadiene in LPG. While the heavier hydrocarbons are, the less the quantities of plasticizer extracted from rubber are.

Keywords: Plasticizer, Rubber, Liquefied Petroleum Gas, Multiple Linear Regression

서 론

열대지방의 고무 나무로부터 생산된 천연고무 폴리머는 급격한 고무수요 증가로 합성고무의 출현을 가져왔으며 현재 아크리로니트릴부타디엔 고무(NBR), 스틸렌부타디엔고무(SBR), 염화프렌고무(CR), 에틸렌프로필렌디엔고무(EPDM), 우레탄, 실리콘 고무 등을 비롯하여 많은 종류의 고무폴리머가 개발되어 사용되고 있다. 고무폴리머 자체는 물성이 나쁘기 때문에 고무폴리머에 가교제, 촉진활성제, 가소제 및 많은 다른 첨가제를 혼합하여 고무제품을 만든다.

첨가제의 화학적 조성 및 함량에 따라 고무의 물성은 변화한다.[1] 20C에 석유산업과 더불어 발달하기 시작한 국내 LPG 산업은 1980년대 이후 꾸준한 성장을 보이

다가 1990년대 중반 이후 천연가스 산업에 밀려 그 성장이 주춤하였으나 LPG용 자동차의 도래로 그 사용량이 꾸준히 증가하고 있다.[2]

또한 LPG는 물성상 상온에서 낮은 압력에도 쉽게 액화되어 저장·운반이 용이하여 천연가스 공급이 힘든 산간, 도서지역, 농촌 등의 주 연료로 사용되고 있다. LPG 시설에 내유성 및 내가스성이 우수한 NBR 고무가 많이 사용되고 있다. NBR 폴리머에 사용되는 가소제는 상온 상압에서 고비점, 고점도를 나타내고 있으며 일반적으로 프탈산 또는 아디프산 에스테르 등이며, 그 중에 많이 사용하고 있는 가소제는 di-octyl phthalate (DOP)와 di-octyl adiphate(DOA)가 있다.[2-4] 가소제는 일반적으로 고분자물질과 혼화성이 좋고 불휘발성, 적은 이행성 및 화학적 안정성이 높아야 한다. LPG용 가스기기에는 고무가 많이 사용되고 있는데 그 중에 고무링, 고무 호스, 압력조정기와 가스미터의 다이아프램에 많이 사용되고 있다. 고무제품에 적당량의 가소제가 존재하면 고무는 좋은 물성을 가지지만 가소제 성분이 너무 적거나 많으면 물성이 악화되어 기능을 상실하게된다. 1990년 이후로 국내에 LPG 체적거래제가 보급되어 용기에서 자동절체식 압력조정기까지 연결 배관으로 약 1 m의 고압고무호스 사용이 보편화되었다. 고무가 주성분인 고무호스와 압력조정기의 다이아프램은 적절한 첨가제가 있어야 가스레인지 등의 사용시설에 가스를 안전하게 공급할 수 있다. 그러나 압력조정기 관련한 가스사고가 2003년 10월까지 6건에 이르고 있다.[5] 그 사고원인으로 압력조정기의 다이아프램에 문제가 생긴 것이며 주로 다이아프램이 팽윤되어 발생한 사고로 추정된다. 고압의 프로판에 의하여 고압고무호스로부터 추출된 가소제는 압력조정기의 다이아프램을 팽윤시켜 다이아프램의 인장강도 신장율의 악화를 가져온다.[6]

이러한 가소제 추출현상은 고무원재의 함량 및 가소제 함량과 관계되며 사용하는 LPG내의 탄화수소 조성에 의하여도 영향을 받는다. 본 연구에서는 LPG 화학 조성에 따라 고압고무호스에서 추출되는 가소제 추출특성을 파악하여 가스기기의 안전성을 향상시키고자 하였다.

실 험

시약의 구입 및 표준 검정선 작성

Di-octyl phthalate(순도99.9%이상), di-octyl adiphate (순도99.9%이상), 1-pentene(순도99.9%이상), 1-hexene (순도99.9%이상), *n*-pentane(순도 99.9%이상), *n*-hexane (순도 99.9%이상), *n*-heptane(순도 99.9%이상)은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 프로판이 주성분인 무취 LPG는 한국표준과학연구원에서, 악취성 물질인 Vigileak7030 (tertiary butyl mercaptan/dimethyl sulfide: 30/70 wt%)은 프랑스의 Atofina에서, ethyl mercaptan(순도 97%)은 일본의 화광약품에서, 액화 프로필렌(순도 99.9% 이상), 액화 1,3-부타디엔(순도 99.9% 이상)은 프렉스에어코리아에서 각각 구입하였다. 부취제 CP630(dimethyl sulfide 3%, tertiary butyl mercaptan 13%, ethyl mehyl sulfide 5%, n-pentane+n-hexane이 79 wt%)는 실험실에서 제조하였다. di-octyl adiphate 및 di-octyl phthalate 등의 가소제를 *n*-heptane에 1.5%, 3.0%, 10% 농도로 만들어 검정선을 작성하였다.

고압고무호스의 준비 및 가소제 추출 방법

국내에서 유통되고 있는 고압고무호스의 종류는 국내산 1종류와 국외산 3 종류가 있으나 현재 가장 많은 사용을 보이고 있는 LPG용 고압고무호스를 구입하여 실험에 사용하였다.

고압고무호스는 안층고무와 바깥층 고무로 구성되어 있으며 안층 고무는 내가스성과 가스투과성이 우수하여야 하며[7] 바깥층 고무는 외부 충격이나 햇빛, 내한성, 내오존성을 높일 수 있는 물질을 첨가하여 제조한다. 주로 가소제는 안층 고무에서 추출되므로 안층고무만을 호스에서 분리하였다. 분리된 고무를 *Fig*. 1과 같이 고압에 견딜 수 있는 스테인레스 재질의 양구식 용기에 넣은 후 침지용 LPG를 60-80 g정도를 충전하였다. 액화 *n*-부탄과 같이 저압인 경우에는 고압용투명용기에 침지용 시료를 넣어 40 °C에 보관하였다.

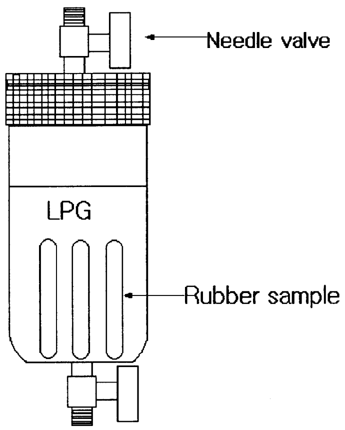

Fig. 1. Plasticizer extraction system from LPG high pressure rubber hose.

Table 1. Composition of inner rubber in LPG high pressure hose

Polymer (NBR)	Plasticizer		Carbon black	Ash
	Di-octyl adiphate (DOA)	Di-octyl phthalate (DOP)		
45.51%	3.34%	6.69%	41.96 %	2.42%

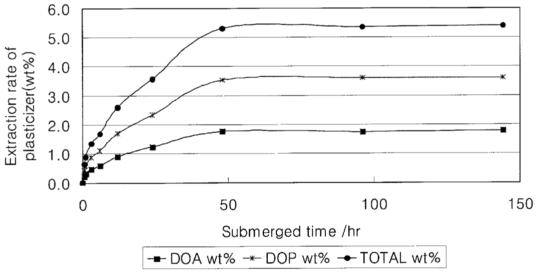

Fig. 2. Extracton rate of plasticizer in rubber as submerging time goes by.

가소제 적정 추출 시간 설정

가소제 DOA/DOP비율이 약 1:2(wt/wt)로 조성된 고압고무호스 안층 고무 약 2 g을 소수점 2자리까지 정확히 측정하여 스테인레스용기에 넣고 액화프로판 60 g-70 g을 충전하여 40 °C에서 10분, 1시간, 3시간, 6시간, 12시간, 24시간, 48시간, 96시간, 144시간 보관한다. 각 용기의 액화프로판을 1.0 g/min의 속도로 천천히 기화시킨 후에 헵탄 3 cc를 넣고 1분간 흔들어 주어 추출된 가소제를 완전 용해시킨다. 용해된 시료를 1.5 cc 바이알 용기에 옮긴다. 이 시료를 가스크로마토그래피/FID에 마이크로 주사기로 GC에 주입하여 분석한다. 그 결과를 *Fig*. 2에 나타내었다.

이 결과에 의하면 2일(48시간)이 경과하면 92.7%의 가소제가 추출되었다. 그리하여 탄소수가 3인 프로판에서부터 탄소수가 6인 헵탄까지의 용매로 추출하였을 때, 적정 추출시간은 5일(120시간)이었다.

분석장비 및 분석 조건

분석장비는 Hewlett Packard 6890 GC/FID이었으며, 분석 조건은 다음과 같았다. 분리관 온도는, 300 °C(40분간유지), 시료 주입구 온도는 280 °C, 검출기의 온도는 330 °C, 분리관은 SPB-1 Supleco Sulfur™(컬럼 길이 30 m, 컬럼 ID=0.32 mm, 필름두께 4.0 μm)이며 시료 주입은 마이크로시린지로 1.0 μl을 취하여 시료주입구에 주입하였다.

결과 및 고찰

내층고무의 가소제 추출량 분석

추출용 침지 용매 종류에 따라 고무 속에 있는 가소제 추출량을 분석한 결과를 *Table* 3와 *Fig*. 3에 나타내었다. 고무호스로부터 추출된 가소제 성분의 비율을 보면 DOA와 DOP의 비율이 거의 1:2에 가까운 값을 가지고 있으며 표준편차도 매우 작은 값을 가진다.

평균(DOP/DOA) 비율은 1.998±0.0628 wt.%임(95% 신뢰도)

이중결합이 많은 용매에서 DOP/DOA 추출비율이 2.11~2.16까지이나 극성도가 거의 없는 *n*-C5~*n*-C7 용매에서는 1.90~2.00까지 약간 작은 값을 보여준다. 방향족작용기를 가지는 DOP는 전자 밀도가 높고 DOA보다 구형에 가까운 구조를 가져 극성 용매에 더 잘 용출될 것으로 추정된다.

SAS에 의한 다변량 회귀분석

가소제 추출에 영향을 주는 요소로는 고무의 조성(NBR 함량, 가소제 종류 및 함량, 기타 첨가제의 종류와 함량)과 침지용 LPG등의 탄화수소 성분, 침지 온도,

Table 2. Domestic consumption of LPG (unit: 1,000 ton)

Use \ Year	96	97	98	99	00	01
House · commerce	2,378	2,378	2,122	2,345	2,359	2,456
City gas	950	635	337	363	257	138
Vehicle	1,581	1,685	1,820	2,318	3,074	3,558
Industry	496	654	520	631	617	459
Industrial raw materials	356	683	963	895	953	787
Total	5,761	6,035	5,762	6,552	7,260	7,398

Table 3. Extraction rate of plasticizer in inner rubber

Sample Name	Submerging condition	DOA content (wt %)	DOP content (wt %)	Total content of plasticizer (wt%)
C5(1-en)	1-pentene 99.9%	2.31	5.01	7.32
C4(dien)	Propane 94.6% +1,3-butadiene 5.4%	2.26	4.44	6.71
C3(en)	Propane 67% + propylene33%	2.17	4.38	6.56
EM(C3)	Propane 95% + butane 5%(ethanethiol 300 ppm)	2.27	4.20	6.48
T/D(C3)	Propane 95% + butane 5%(t-butanethiol/dimethyl sulfide 300 ppm)	2.09	4.02	6.11
C6(1-en)	1-hexene 99.9%	1.88	3.98	5.86
C(C3)	Propane 95% + butane 5%(CP630 410 ppm)	1.88	3.79	5.67
C3	Propane 95% + butane 5%	1.98	3.63	5.61
EM(*n*-C4)	*n*-butane(ethanethiol 21.8 ppm)	1.66	3.61	5.27
n-C4	*n*-butane	1.49	3.08	4.57
n-C5	*n*-pentane	1.43	2.86	4.28
n-C6	*n*-hexane	1.42	2.79	4.21
n-C7	*n*-heptane	1.29	2.45	3.74

The composition of CP630 is t-butanethiol(13%), dimethyl sulfide(3%), ethyl methyl sulfide(5%) and C5+C6(79%).

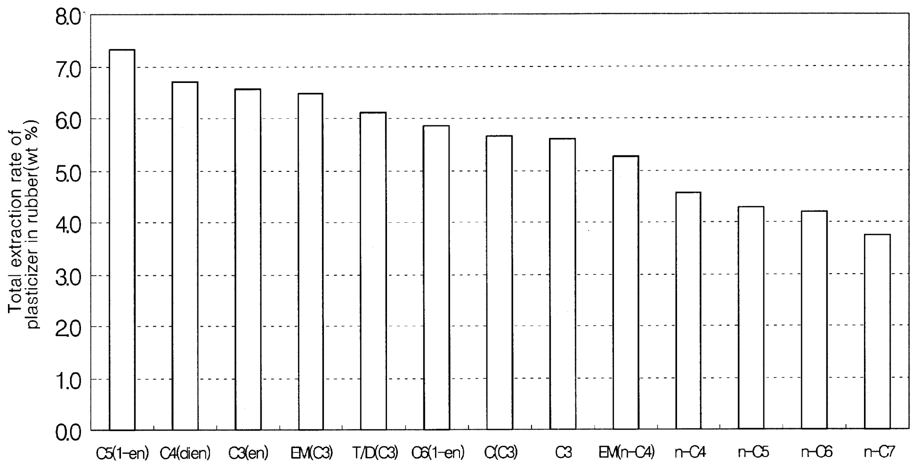

Fig. 3. Extraction rate of plasticizer in ruber.

증기압 등 여러 요소에 의하여 영향을 받을 수 있다. 이번 실험에서는 고무의 조성과 침지 조건(40 ℃, 120시간)을 일정하게 한 후 LPG, 탄화수소 및 황화합물의 조성을 변화시키면서 추출되는 가소제량을 정량하였다. 그리하여 가능한 설명인자로서 탄화수소에서 사슬의 길이 및 증기압과 연관된 탄소수, 침지용매의 극성도를 나타낼 수 있는 분자당 평균 이중 결합 수, 쌍극자모멘트가 있으면서 분자 활성도가 높은 -SH분자의 농도, disulfide의 농도 등 여러 설명인자를 넣어 가소제추출량과 상관관계를 분석하여 보았다. 그 결과 *Table* 4에 있는 3가지 설명인자만이 가소제 추출량과 상관관계가 존재하여 이들 만을 가지고 다변량 회귀분석에 사용하였다.

Table 4. Physical meaning for descriptors

Descriptors	Physical meaning
Carbon#	average carbon number of hydrocarbon in LPG
DB	double bond rate in LPG
SH	thiol concentration in LPG

이 결과에 의하면 탄화수소의 사슬 길이가 커지면 가소제 추출 정도가 작았으며, 불포화탄화수소의 조성이 높으면 가소제 추출 또한 증가한다.[6] 부취제로 사용되고 있는 티올 함량을 300~400 ppm을 넣어 분석한 결과 CP-630의 경우를 제외하곤 순수프로판 침지 시험한 것보다 8.9%~15.5% 많이 추출됨을 알 수 있었다. 동일

Table 5. Statistical parameters in multiple linear regression of extraction rate in rubber

Statistical parameters	Values of statistical parameters	Partial R^2
Intercept	7.51929(±0.2466)	-
Carbon #	-0.58500(±0.05437)	0.3328
DB	2.3294(±0.1967)	0.5293
SH	2364(±896.2)	0.0273
F	24.135,	-
R^2	0.8894,	-
R_{adj}^2	0.8526	-
N	13	-

침지조건(40°C, 120시간)이며 탄소수가 작은 프로판의 증기압이 높아, 고무 속으로 프로판 분자가 쉽게 들어가 가소제를 용출시킬 수 있고, 또한 긴 사슬보다 용매의 극성이 높으므로 극성도가 높은 가소제 성분의 추출량이 높은 것으로 생각된다. 또한 이중 결합성을 가지는 분자들은 극성도가 높아 가소제 추출을 증대시킬 것으로 추정된다.

이러한 용매의 불포화도 황함량 및 탄화수소의 사슬길이에 따른 가소제 추출경향을 SAS를 사용하여 다변량 회귀분석을 하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있었다.

PE(wt%)=7.5193(±0.2466) - 0.585000(±0.05437) Carbon# + 2.3294(±0.1967)DB + 2364(±896.2)SH

F=24.135, N=13, R^2=0.8894, R_{adj}^2=0.8526, 95% 신뢰도

※PE: 단위 고무 무게당 추출되는 가소제 추출율

Carbon#: 침지용매 분자당 평균 탄소수

DB: 추출용매 분자당 평균 이중결합수

SH: LPG중의 Thiol(-SH)의 농도

본 연구 결과를 요약하면 다음과 같다. 증기압이 높고 분자의 극성도가 높은 LPG 조성에 의하여 극성물질인 가소제는 쉽게 용출될 수 있으며 특히 불포화 탄화수소 프로필렌이나 부타디엔 등의 불포화 탄화수소의 함량이 높아질수록 추출되는 가소제는 크게 증가한다. 또한 부취제로 사용하고 있는 티올계 황화합물에 의하여도 약간의 영향을 줄 수 있다. 포화탄화수소의 사슬길이가 증가할수록 가소제 추출량은 감소하는 경향을 보여주고 있다.

인 용 문 헌

1. Stullen F.; Meier L. *Kenest. Rdsh* 19, **1972**, 118(가소제 물성).
2. 한국가스안전공사, *LPG잔류물질이 가스제품에 미치는 영향 연구*, 2002.
3. 한국가스안전공사, *LPG잔류물질의 성분 및 생성원인에 관한 연구*, 2001.
4. Cano J.M.; Marin M.L.; Sanchez A.; Hernadis V. Journal of Chromatogaphy A 963 2002, p. 401.
5. 한국가스안전공사, *사고조사자료*, 2003년.
6. 한국가스안전공사, *일본 LPG시설사고예방연구집*, 1998.
7. 한국가스안전공사, *LPG미량성분이 고무제품에 미치는 영향 연구*, 2003.