

무독성 안정제계에서 PVC의 열안정화에 관한 연구 : 제1보 Ether류에 의한 열안정화

김기엽* · 이동호** · 박종욱*** · 노익삼†

인하대학교 고분자공학과, *한국 원자력 연구소, **러키중앙 연구소, ***한국과학기술원 화학과
(1994년 6월 17일 접수)

Thermal Stabilization of PVC in Non-toxic Stabilizer Systems: (I) Thermal Stabilization by Ethers

Ki Yup Kim*, Dong Ho Lee**, Chongwook Park***, and Icksam Noh†

Dept. of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon, 402-751, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, Korea

**Petrochemical and Polymer Research Center, Lucky Co., Daejeon, Korea

***Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul, 130-650, Korea

(Received June 17, 1994)

요 약: PVC의 무독성 배합에 안정제로 흔히 사용되는 Zn 및 Ca의 stearate는 중금속 계열인 Cd, Ba, Pb, Sn계 안정제보다 안정화효과가 떨어진다. 본 연구에서는 zinc stearate와 calcium stearate의 2:1 복합안정제의 효과를 증진시키기 위해 ethylene oxide 단위를 가지는 polyether류를 안정조제로 사용하여 그효과를 검토하였다. 안정조제를 넣은 PVC sheet와 넣지않은 sheet를 가열하여 열화를 촉진시키고 열화에 의해 착색되는 시료의 백색도를 측정하여 비교하였다. 첨가제로는 ethylene oxide 단위를 함유하는 crown ether, poly(ethylene glycol), poly(propylene glycol) 등과 같은 polyether류를 사용하였으며, 이들을 Zn/Ca-stearate안정제에 첨가할때 PVC의 열안정성이 크게 향상되었다. 특히, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 의 반복단위가 3이상인 polyether류가 효과가 좋았으며 이는 Zn-stearate에서 생성된 ZnCl_2 가 polyether와 착물을 형성하여 제거되므로 Zinc burning을 방지할 수 있기 때문인 것으로 생각된다.

Abstract: The Zn/Ca stearate are non-toxic stabilizer for PVC, but the stabilization effect of these stabilizers is inferior to those of Cd, Ba, Pb, Sn stabilizer systems. In this study, polyethers were added to PVC sheets containing Zn/Ca stearate to improve the thermal stabilization effect. PVC sheets containing stabilizers and additives were heated, and then the degrees of coloration were measured. Thermal stabilization effects of Zn/Ca soap stabilizers were investigated under the adding with cyclic or linear polyethers containing ethylene oxide unit, such as crown ether, poly(ethylene glycol) and poly(propylene glycol). Thermal stabilization of PVC was markedly improved, especially when the linear polyethers containing more than 3 repeating units of ethylene oxide were used as co-stabilizers. The mechanism for the synergistic effects might be based on the complexing effects of polyethers with zinc chloride released from zinc stearate.

Keywords : PVC, thermal stabilization, PEG, costabilizer.

서 론

PVC에 배합하는 안정제는 오래동안 중금속 화합물을 많이 사용해왔고 이는 인체에 대한 유독성이 문제가 되어 최근에는 무독성배합이 보편화 되고 있고 독성이 없는 안정제로서는 Zn 및 Ca의 지방산 염이 많이 사용되어 왔다.

그러나 PVC에 대한 열안정화 효과는 종래 많이 사용되어온 Cd, Ba, Pb, Sn 화합물에 비해 Zn, Ca화합물의 효과가 적기 때문에 열안정화 효과를 향상시키는 안정화조제에대한 연구가 근래에 이루어 지고 있다.^{1~3}

Zn의 지방산염은 Ca의 지방산염에 비해 PVC에 대한 열안정화 효과가 크다. 그러나 Zn의 지방산염이 PVC와 작용하여 생성하는 $ZnCl_2$ 는 PVC의 탈염화수소 반응을 촉진시키며 동시에 탈염화수소반응으로 생성된 Polyene구조와 착물을 형성하여 착색을 돕게된다. 따라서 Zn/Ca의 복합안정제를 흔히 사용하는 이유는 생성된 $ZnCl_2$ 와 Ca의 지방산염이 반응하여 탈염화수소반응을 촉진하는 능력이 없는 $CaCl_2$ 와 Zn의 지방산염을 다시 재생하게 해줌으로서 복합안정제의 효과를 Zn의 단일 안정제보다 PVC에 대한 열안정화 효과가 훨씬크다.

따라서 Zn화합물을 사용하는 무독성배합에 있어서는 Zn지방산염에서 생성되는 $ZnCl_2$ 를 제거해 주어야 안정제의 효과를 높일 수가 있는 것이다. 이러한 목적으로 사용되는 안정화조제(costabilizer)에 대해서는 많은 연구가 되어 있지는 않지만 그동안 보고되어 있는 물질로는 epoxy 화합물, Phosphite 화합물, α -phenyl indole 화합물, β -diketone 화합물, β -amino crotonate 화합물, 다가알코올 등이 있다.^{2,4~7} 안정화조제도 안정제와 마찬가지로 독성이 문제가 되기때문에 무독성인 것을 요구하게 된다. 저독성인 다가알코올류로는 pentaerythritol, sorbitol, glycerol 등이 있으며 최근에 bisphenol A glycidyl ether의 pentaerythritol반응물, terephthalic acid의 pentaerythritol부분에스테르, pen-

taerythritol di(2-ethyl hexanoate)등도 알려져 있다.^{8,9} 그동안 실제로 많이 사용되어온 물질은 epoxy화 대두유를 비롯한 Epoxy화합물이다.

본 연구에서는 cyclic ether 또는 linear polyether와 같이 금속이온 특히 Zn^{++} 과 쉽게 착물을 형성할수 있는 물질을 costabilizer로 시도해 보았으며 그효과가 이전에 보고된 costabilizer에 비해 PVC에 대한 열안정화효과를 조사하였고 polyether류의 열안정화기구도 제안하였다. 또한 polyether류는 공업적으로 쉽게 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

실 험

시료 및 시약. 본 실험에 사용한 시료 및 시약은 다음과 같으며 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

1) PVC수지 : 럭키사 제품 LS-100 (중합도 1000)

2) 가소제 : 2-ethyl hexyl phthalate (DOP) : 럭키사, 공업용

3) 안정제 : zinc stearate: 일본 Wako사 (시약용) calcium stearate: 일본 Hayashi Pure Chemical사(시약용)

4) 안정화 조제

(a) 환상 에테르류; 12-Crown-4-ether: Aldrich사(98%), 15-Crown-5-ether: Aldrich사(98%), 18-Crown-6-ethe: Aldrich사(99%), 1,3,5-Trioxane: Fluka사(>99%).

(b) 폴리올 및 직쇄상 에테르류; ethylene glycol: Merck사 (99%)[이하 EG라 함], diethylene glycol: Merck사(98%)[이하DEG라 함], triethylene glycol: Merck사(98%)[이하TEG라 함], tetraethylene glycol: Merck사 (98%)[이하TTEG라 함], triethylene glycol monomethyl ether and higher homologs: Dow Chemical사 [이하TEGM라 함], triethylene glycol monoethyl ether and higher homologs: Dow Chemical사 [이하TEGE라 함], triethylene glycol monobutyl

ether and higher homologs : Dow Chemical사[이하TEGB라 함], dipropylene glycol[이하DPG라 함] : Aldrich사(99%), poly(ethylene glycol)[이하PEG라 함] : PEG 200, PEG 400, PEG 600, PEG 1000, PEG 1500, PEG 2000, PEG 4000, PEG 6000 : Merck사, poly(propylene glycol)[이하PPG라 함] : PPG 425, PPG 725:Aldrich사, poly(tetrahydrofuran)[이하PTHF라 함]:PTHF 650, PTHF 1000, PTHF 2000:Polysciences사

5) 기타시약

Zinc chloride : Wako 일급시약, Tetrahydrofuran : Merck사(99%).

PVC Film의 제작. THF를 용매로 하여 Solution casting방법으로 제작하였으며 $ZnCl_2$ 또는 PEG를 넣은 필름도 같은 방법으로 만들었다. 제조된 필름의 두께는 $0.04 \pm 0.005mm$ 였다.

PVC배합 및 Sheet제작. PVC에 DOP 20phr, Zn stearate 2phr, Ca stearate 1 phr, 안정화 조제 3phr를 고르게 분산, 배합하고 2-roll mill (80mm $\times$ 200mm)을 사용하여 $150 \pm 2^\circ C$ 에서 10분간 혼련하여 두께 약 1.2mm의 sheet를 만들었다.

이 sheet를 다시 hot press를 사용하여 aluminum spacer사이에서 2분간 예열하고 3분간 압축하여 두께 $0.35 \pm 0.02mm$ 의 sheet를 만들었다.

열안정성 시험. 필름 또는 sheet를 오븐속에 넣고 $120 \pm 2^\circ C$ 또는 $150 \pm 2^\circ C$ 에서 일정시간 가열한 후 착색정도를 색차계를 사용하여 측정하였다.

색도측정.¹ Nippon Denshoku Kogyo사의 model ND-1001 DP differential colormeter를 사용하여 색을 측정하였다. Sample bed의 지름은 10mm였으며 표준백색 평면판($Y=82.2, X=80.8, Z=90.2$)을 sample 뒤에 대고, 3자극치 X, Y, Z를 얻었으며 sample 네 곳을 측정한 값의 평균값을 사용하였다. 얻어진 3자극치에서 다음식에 의해 a, b, W(Lab), E를 계산하였다.

$$a = 17.5[(1.02X) - Y]/Y^{1/2}$$

$$b = 7.0[Y - (0.847Z)]/Y^{1/2}$$

$$L = 10Y^{1/2}$$

$$W(Lab) = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{1/2}$$

$$E = [(L)^2 + (a)^2 + (b)^2]^{1/2}$$

여기서 a는 redness, b는 yellowness, L은 lightness, W(Lab)는 whiteness, E는 color difference이다.

결과 및 고찰

무독성 안정제인 Zn-stearate/Ca-stearate 혼합안정제에서 Zn-stearate와 Ca-stearate의 혼합비는 공업적으로 흔히 사용되는 비율인 Zn/Ca-stearate=2/1(중량비)인 혼합안정제를 특별한 경우를 제외하고는 3phr 을 사용하였다. 가소제는 PVC에 가장 보편적으로 사용되며 가소화 효과가 좋은 2-ethylhexyl phthalate(DOP)를 선정하고 배합량은 20phr 로 고정하였다.

20phr로 고정한 이유는 PVC 배합 및 혼련 가공이 용이하고 시편 만들기가 쉽기 때문이다. 가소제인 DOP도 PVC의 탈염화수소 반응을 억제하는 작용이 있다는 것은 널리 알려진 사실이며 Milan¹⁰은 가소제의 종류에 따라 탈염화수소 속도가 최저로 되는 양이 존재한다고 하였으나 본 연구의 예비 실험결과 DOP 50phr 이하에서 최저점을 관찰할 수가 없었고 DOP 양의 증가에 따라 열 및 방사선 안정성이 향상되는 것은 관찰할 수가 있었다.

가소제의 PVC에 대한 안정화 작용은 PVC와 DOP의 극성기 사이의 상호작용과 생성되는 HCl에 의한 가소제의 가수분해로 보고있는 견해도 있다. 본 실험에서 채택한 DOP의 양 20phr에서는 DOP만에 의한 PVC의 안정화 효과가 별로 크지 않기 때문에 안정화 조제의 효과를 보기가 좋은 양으로 판단하여 모든 실험에서 20phr로 고정하였다.

우선 $ZnCl_2$ 가 PVC의 탈염화수소를 촉진시켜¹¹ 일시에 흑색으로 변하는 소위 "Zinc Burning"의 원인이 된다는 것을 재확인하기 위해 PVC에 $ZnCl_2$ 을 가입한(0.33phr, 0.64phr) film을 $120^\circ C$ 에서 60분 가열하여 필름의 백색도가 변하는 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 순수한 PVC 필름을 120℃에서 60분 동안 가열해도 착색되지 않는 반면 $ZnCl_2$ 을 첨가 했을 때는 백색도가 급격히 감소함을 볼 수 있었으며 $ZnCl_2$ 와 PEG400을 함께 첨가했을 때는 서서히 착색됨을 알 수 있다.

위와 같은 사실은 $ZnCl_2$ 가 PVC의 탈염화소소 반응을 촉진한다는 것을 알 수 있고 PEG400 존재 하에서 $ZnCl_2$ 가 탈염화소소 반응의 촉매 역할을 거의 못하는 이유는 PEG가 $ZnCl_2$ 와 어떤 형태로든 반응 또는 착물을 형성하여 $ZnCl_2$ 의 효과를 없앴다는 증거가 된다고 생각할 수 있다.

금속 이온들과 착물 형성을 쉽게하는 것 중에 cyclic ether 즉 Crown ether류가 있다.

PVC에 안정제로서 Zn/Ca(2/1)-stearate 3phr

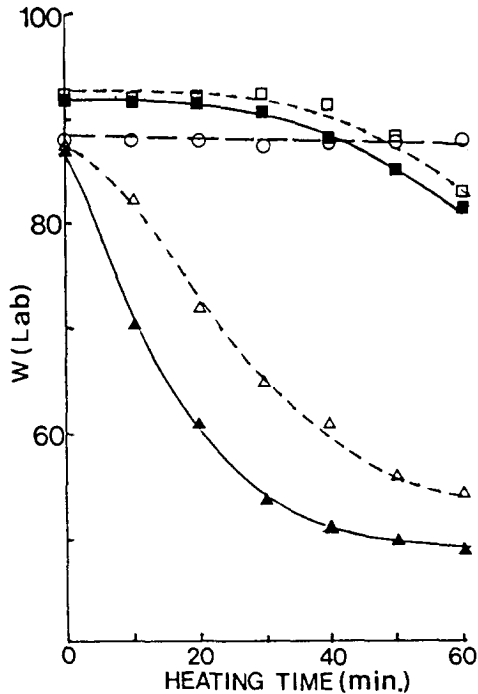


Fig. 1. Degradation of PVC film at 120℃ in the presence of PVC(10g), $ZnCl_2$ and polyethers ; PVC (○), PVC+ $ZnCl_2$ (0.47m mol)(▲), PVC+ $ZnCl_2$ (0.24m mol)(△), PVC+ $ZnCl_2$ (0.47m mol)+PEG 400 (0.75m mol)(■), and PVC+ $ZnCl_2$ (0.24m mol)+PEG 400(0.75m mol)(□).

과 DOP20phr를 배합해서 만든 sheet를 150℃에서 2시간 열처리 한 후 시편의 백색도 변화를 관찰 하였던 바(Table 1) co-stabilizer를 가하지 않고 Zn/Ca계복합 안정제만을 넣은 것은 열처리 전과 후의 백색도가 많이 감소함을 보여주고 있는데 Crown ether류를 첨가했을 때는 백색도의 감소가 극히 적다. 한편 Cyclic ether이지만 금속 이온과 착물 형성을 하지 않는 1,3,5,-Trioxane을 첨가했을 경우는 첨가제를 첨가하지 않은 경우와 동일하게 착색됨을 볼 수 있다.

이와 같이 Crown ether 류는 Zn/Ca안정제계에서 PVC의 열안정성 조제로서 우수한 성능을 가지고 있으나 취급이 까다롭고 고가의 제품이기 때문에 공업적인 가치는 없다고 본다.

한편 Crown ether류와 유사한 non-cyclic ether 및 PEG, PPG의 금속 이온과의 상호 작용 및 착물 형성에 대해서도 최근에 Yanagida 및 Okahara 등에 의해 상세히 보고된 것이 있다.¹²

따라서 본 실험에서는 우선 EG, DEG, TEG, TPEG 및 PEG 400을 사용하여 $-CH_2CH_2O-$ 를 증가시키면서 열처리 시간에 따른 백색도의 변화를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 첨가제를 가하지 않고 Zn/Ca-stearate 안정제만 넣은 시료는 90분에서 급격한 백색도의 감소를 나타냈으나 ethylene oxide unit가 증가할수록 시편의 색변화가 적은 것으로 나타났다.

Fig. 2에서 보면 150℃에서 120분간 가열할 때 첨가제의 열안정성 향상 효과가 분명히 구별되기 때문에 다음 시험은 주로 150℃에서 120분간 가열한 시편의 착색정도를 관찰하여 안정화 조제로서의 성능을 비교 평가하였다.

Table 2에 EO 단위가 다른 glycol류와 TEG의 ether류를 첨가한 시료를 150℃, 120분간 열처리 한 것의 열안정성 효과를 나타낸 것으로서 EO단위가 최소한 3번 이상 반복되어야 안정화 효과가 나타남을 보여주고 있다.

EO 단위가 다른 즉 분자량이 다른 여러 종류의 PEG 및 PPG, PTHF 를 사용하여 안정화 조제로

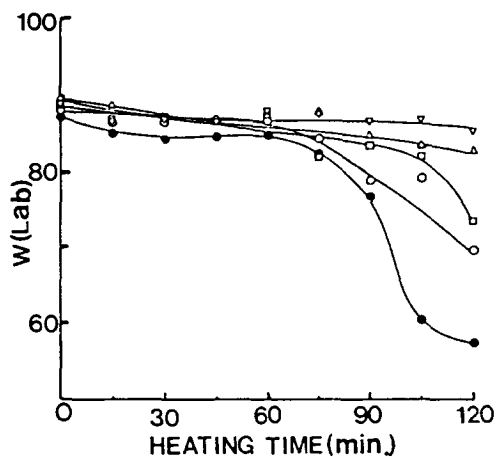


Fig. 2. Degradation of PVC compounded with DOP (20phr), Zn/Ca(2/1)-stearate(3phr) and diols (3phr) at 150°C ; none(●), EG(○), DEG(□), TEG(△), and TTEG(▽).

서의 효과를 보기 위한 실험 결과를 Table 3, Table 4, Table 5에 나타내었다.

PEG의 경우는 분자량이 1000 이상이 되면 안정화 효과가 적게 나타나며 PPG의 경우는 분자량이 1000 이상에서 전혀 안정화 효과를 나타내지 못하고 Polyether에서 methylene기가 4개 연결된 PTHF의 경우도 전혀 안정화 효과를 나타내지 못한다.

안정화 조제로서의 효과가 가장 큰 것은 PEG의 경우 분자량 200($n=4-5$)과 400($n=9-10$)인 것이며 PPG의 경우 분자량 425($n=7$)와 725($n=12$)인 것이다.

PEG나 PPG에 있어서 분자량이 1000 이상에서 안정화 효과를 나타내지 못하는데 대해서는 명확한 해석을 내리기 곤란하나 다음과 같이 추정할 수가 있다. 즉, PEG는 친수성 화합물로서 PVC나

Table 1. Stabilization Effect of Cyclic Ethers^a

Co-stabilizer ^b	Δa	Δb	W_o	W_s	$W_o - W_s$	ΔE^c
none	2.1	0.0	87.1	57.4	29.7	30.15
1,3,5-Trioxane	2.4	1.0	87.5	57.7	29.8	30.54
12-Crown-4-ether	1.7	1.1	88.2	86.9	1.2	2.30
15-Crown-5-ether	1.7	3.6	88.2	86.0	1.2	4.13
18-Crown-6-ether	1.9	3.2	87.2	86.7	0.5	3.73

^aHeated at 150°C for 120min.

^bEach sheet contained DOP(20 phr), Zn/Ca(2/1)-stearate(3 phr) and co-stabilizer(3 phr).

^c Δa : difference of redness; Δb : difference of yellowness; W_o : W(Lab) of unheated sheet; W_s : W(Lab) of heated sheet; ΔE : color difference.

Table 2. Stabilization Effect of Ethers^a

Co-stabilizer ^b	Δa	Δb	W_o	W_s	$W_o - W_s$	ΔE^c
none	2.1	0.0	87.1	57.4	29.7	30.15
EG	2.7	7.8	88.3	69.7	18.6	18.80
DEG	1.2	7.5	88.8	73.2	15.6	15.67
TEG	2.3	6.0	89.3	83.2	6.1	7.83
TTEG	3.6	4.8	89.0	85.1	3.9	6.95
TEGM	1.9	3.9	87.2	85.1	2.1	4.36
TEGE	1.8	3.0	85.3	84.9	0.4	3.56
TEGB	0.1	1.4	87.5	85.6	2.0	2.08

^aHeated at 150°C for 120min.

^bEach sheet contained DOP(20 phr), Zn/Ca(2/1)-stearate(3 phr) and co-stabilizer(3 phr).

^cDefinitions of abbreviations are same as in Table 1.

Table 3. Stabilization Effect of Poly(ethylene glycol)*

Co-stabilizer ^b	Δa	Δb	W_o	W_s	$W_o - W_s$	ΔE^c
none	2.1	0.0	87.1	57.4	29.7	30.15
PEG 200	1.5	0.7	91.0	87.7	3.3	3.32
PEG 400	0.1	0.9	89.4	86.1	3.3	3.49
PEG 600	1.7	8.3	90.8	84.9	5.9	8.81
PEG 1000	0.4	9.6	90.5	81.8	8.7	10.55
PEG 1500	1.5	13.9	89.9	77.9	11.9	14.54
PEG 2000	1.3	10.8	90.1	79.6	10.5	12.09
PEG 4000	3.0	14.2	91.4	78.2	13.3	15.46
PEG 6000	1.9	14.9	87.4	78.2	9.2	15.09

*Heated at 150°C for 120min.

^bEach sheet contained DOP(20 phr), Zn/Ca(2/1)-stearate(3 phr) and co-stabilizer(3 phr).

^cDefinitions of abbreviations are same as in Table 1.

Table 4. Stabilization Effect of Poly(propylene glycol)*

Co-stabilizer ^b	Δa	Δb	W_o	W_s	$W_o - W_s$	ΔE^c
none	2.1	0.0	87.1	57.4	29.7	30.15
DPG	2.7	9.2	90.4	67.3	23.1	23.15
PPG 425	1.8	1.6	88.8	87.4	1.3	2.47
PPG 725	0.0	4.8	88.8	86.3	2.5	4.77
PPG 1000	2.3	2.1	89.4	69.9	29.6	29.91
PPG 2000	9.0	8.4	92.6	62.1	30.5	30.86
PPG 3000	1.9	4.5	94.2	61.1	32.7	34.12
PPG 4000	4.5	3.5	94.2	60.5	33.7	34.97

*Heated at 150°C for 120min.

^bEach sheet contained DOP(20 phr), Zn/Ca(2/1)-stearate(3 phr) and co-stabilizer(3 phr).

^cDefinitions of abbreviations are same as in Table 1.

Table 5. Stabilization Effect of Polytetrahydrofurans*

Co-stabilizer ^b	Δa	Δb	W_o	W_s	$W_o - W_s$	ΔE^c
none	2.1	0.0	87.1	57.4	29.7	30.15
PTHF 650	1.0	1.2	87.5	58.7	28.8	29.69
PTHF 1000	4.2	0.2	86.4	56.8	29.6	29.92
PTHF 2000	4.0	0.6	89.1	56.8	32.2	32.79

*Heated at 150°C for 120min.

^bEach sheet contained DOP(20 phr), Zn/Ca(2/1)-stearate(3 phr) and co-stabilizer(3 phr).

^cDefinitions of abbreviations are same as in Table 1.

DOP와의 상용성이 좋지 못하다. 그러나 $-(CH_2CH_2O)_n-$ 은 친수, 친유의 균형때문에 비이온성 계면활성제의 원료로서 이용되고 있어 DOP에 혼합할 때 균일상 용액을 만들지는 않지만 균일한 분산액을 만들 수 있어 PVC 내에서 분산은 매우 좋은

편이다. 그러나 비교적 분자량이 적은 PEG는 점성이 적은 액상을 하고 있어 배합시 분산이 좋게 할 수 있으나 분자량이 큰 것은 점성이 큰 액체이어서 PVC배합시 분산이 잘 되지 않는다. 따라서 비교적 분자량이 적은 PEG 만이 안정제로서의 효

과를 나타내는 것이라고 설명할 수가 있다.

PEG 및 PPG는 안정화 조제로서 뚜렷한 성능이 확인 되었으므로 공업적인 실용성을 감안하여 첨가제의 양 및 안정제의 최저량을 구하기 위한 실험을 하여 Table 6, Table 7에 나타내었다. 이 결과에서 보면 Zn/Ca-stearate 3phr을 안정제로 사용할 때 PEG400은 0.5phr만 넣어도 효과를 발휘함을 볼 수 있었고 안정화 조제로서 PEG400을 3phr사용할 때 Zn/Ca-stearate의 첨가량은 통상 공업적으로 사용되는 양인 3phr보다 적은 1.5phr까지 넣어도 안정화 조제없이 안정제만 3phr 넣을 때보다 훨씬 열안정성 효과가 큼을 알 수 있다.

에테르류의 열안정화 기구. 무독성 안정제인 Zn/Ca-stearate 복합안정제계에서 Zn-stearate가 HCl을 포착하여 생성하는 $ZnCl_2$ 와 Ca-stearate와의 작용으로 Zn-stearate가 재생되고 $CaCl_2$ 가 생성된다는 것은 이미 널리 알려진 사실이다. 그리고 생성되는 $CaCl_2$ 는 탈염화수소 반응을 촉진시키

는 힘이 없으나 $ZnCl_2$ 는 탈염화수소 반응을 매우 촉진시킨다. 따라서 $ZnCl_2$ 의 제거는 곧 열안정화 작용의 증진을 가져올 수가 있다.

본 실험에서 12-crown-4-ether, 15-crown-5-ether, 18-crown-6-ether 모두 열안정화 작용을 한다는 것은 $ZnCl_2$ 와의 착물형성으로 생각할 수 있다.

한편 PPG의 경우도 친수성 화합물이면서도 PVC와의 상용성이 좋다. 따라서, 분자량425와 725의 PPG를 첨가한 PVC sheet는 비교적 투명성이 좋으며 열안정성 향상에 도움을 줄 수 있다.

Crown ether 중에서 12-crown-4-ether는 동공의 지름($1.5\text{\AA}$)이 Zn의 이온 지름($1.48\text{\AA}$)크기와 가장 비슷하여 이들의 상호작용이 큰 것으로 예상되나 동공의 지름이 약간 큰 15-crown-5-ether나 18-crown-6-ether도 비슷한 착색 억제 효과를 나타내고 있다. 이는 Yanagida¹³가 밝힌바와 같이 알칼리 금속의 이온 지름과 crown ether 동공의

Table 6. Stabilization Effect of Poly(ethylene glycol)^a

Co-stabilizer ^b (phr)		Δa	Δb	W _o	W _a	W _o -W _a	ΔE^c
PEG 400	0.5	2.0	2.6	86.5	83.2	3.3	4.19
	1.0	1.8	1.3	87.2	85.1	2.1	2.69
	1.5	3.8	1.3	88.1	85.9	2.2	4.73
	2.0	1.7	1.8	90.1	86.2	3.8	3.91
	2.5	0.5	3.1	91.0	88.2	2.7	3.69
	3.0	1.5	0.7	91.0	87.7	3.3	3.32

^aHeated at 150°C for 120min.

^bEach sheet contained DOP(20 phr), Zn/Ca(2/1)-stearate(3 phr) and co-stabilizer.

^cDefinitions of abbreviations are same as in Table 1.

Table 7. Stabilization Effect of Poly(ethylene glycol)^a

Co-stabilizer ^b	Stabilizer(phr)	Δa	Δb	W_o	W_s	$W_o - W_s$	ΔE^c
PEG 400	1.0	3.3	8.9	91.0	78.0	13.0	13.57
	1.5	5.3	4.8	92.4	84.6	7.9	9.62
	2.0	1.8	3.1	92.4	90.8	5.5	5.67
	2.5	3.8	5.0	90.4	84.7	5.7	8.04
	3.0	1.5	0.9	91.0	87.7	3.3	3.32

^aHeated at 150°C for 120min.

^bEach sheet contained DOP(20 phr), Co-stabilizer(3phr) and Zn/Ca(2/1)-stearate.

^cDefinitions of abbreviations are same as in Table 1.

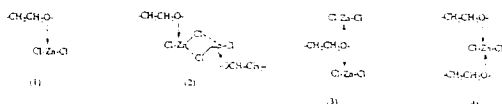
크기와 관계없이 상호작용하여 착물을 만들 수 있다는 사실로써 뒷받침된다.

환상에테르가 아닌 직쇄상에테르에서도 환상에테르와 같이 금속 이온과 착물을 형성한다는 것도 알려진 사실이다. Polyoxyethylene에서 oxyethylene의 반복단위수는 착물 형성에 중요하다. PEG와 금속 이온의 착물형성에 있어서 필요한 oxyethylene단위의 수는 경우에 따라 다르다는 것이 보고 되어 있다. 예를 들면 물 속에서 KSCN을 PEG로 추출하는데는 EO단위가 $n=23$ 이상이어야 한다고 보고되어 있고¹³ PEG dodecyl ether로 추출할때는 $n=7$ 이상에서 추출력이 있다 하였으며 methanol에서 Mg^{++} 와는 $n=4$ 일때 Ca^{++} 는 $n=6$ 일때 Sr^{++} 은 $n=7$ 일때 상호작용이 가장 큰 것으로 보고하고 있다.

그러나 본 실험 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 Ethylene glycol, diethylene glycol에서는 열안정성을 나타내지 않고 TEG(ether 산소 2개와 OH 산소 2개)에서 약간의 열안정효과를 나타내고 TTEG(ether산소 3개와 OH산소 2개)와 TEG monoalkyl ether(ether산소 3개와 OH산소 1개)에서 매우 좋은 열안정성 효과를 나타낸다. 다시 말하면 $ZnCl_2$ 와의 착물형성에는 PEG200, PEG 400등과 같이 최소한 ether산소를 4개 이상 가지고 있거나 ether 산소 3개와 OH 산소 1개는 있어야 된다는 것이다.

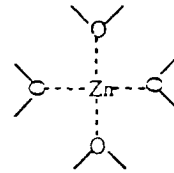
TEG와 같이 ether 산소 2개와 OH 산소 2개만으로는 착물형성이 약하거나 적게 이루어 진다고 볼 수 있다.

따라서 다른 금속착물에서 볼 수 있는 다음과 같은 1:1, 1:2, 2:1의 착물형성은 불가능하다고 본다.



그리고, (5)의 경우와 같이 4:1의 착물형성도

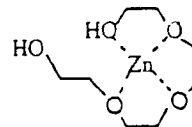
불가능하다는 것은 DEG가 열안정성 효과를 나타내지 않는 것으로 추정할 수가 있다.



(5)

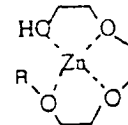
가장 가능성이 있다고 보는 착물형성의 방식은 다음 (6), (7), (8)의 경우로 볼 수가 있다.

(6) TTEG의 경우



(6)

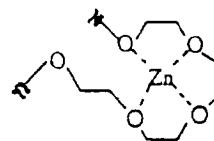
(7) TEG monoalkyl ether의 경우



R = alkyl

(7)

(8) $n=5$ 이상인 PEG 및 PPG



(8)

즉 EO가 4개 이상 반복되어 있거나 EO가 3개 이지만 하측 말단이 ether 결합을 하고 있는 경우에 Zn^{++} 과의 착물 형성이 용이하게 이루어짐을 확인할 수가 있다.

결 론

1. PVC에 대한 무독성 Zn/Ca복합 안정제계에 지금까지 실용화 되거나 알려진바 없는 새로운 안정화 조제로서 oxyethylene 또는 oxypropylene의 중합체를 사용할 수 있음을 발견하고 현재 실용화 되어 있는 Zn/Ca계 복합 안정제의 효과를 월등히 향상시킬 수 있고 이는 가격면 또는 공정상 쉽게 실용화 시킬 수 있다.

2. Oxyethylene 또는 oxypropylene 중합체가 안정화 효과를 나타내는 것은 oxyethylene 또는 oxypropylene의 반복단위수가 4이상이라야 하며 안정화 기구는 Zn/Ca계 안정제에서 발생하는 $ZnCl_2$ 와 oxyethylene 단위 구조가 착물을 형성하는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. T. Iida and K. Goto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 887 (1980).

2. T. Iida, J. Kawato, K. Maruyama, and K. Goto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2355 (1987).
3. T. Iida, H. Ikeda, Y. Yamashita, and K. Goto, *Kobunshi Ronbunshu*, **50**, 65 (1993).
4. T. V. Hoang, A. Michel, Q. T. Pham, and A. Guyot, *European Polymer Journal*, **11**, 475 (1975).
5. T. Iida and K. Goto, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **12**, 389 (1978).
6. T. Iida N. Kataoka, N. Ueki, and K. Goto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2041 (1977).
7. G. Briggs and N. F. Wood, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 25 (1971).
8. T. V. Hoang and A. Guyot, "Polymer Degradation and Stability", p. 29, Elsevier Applied Science Publishers, England, 1985.
9. 丸山一茂, 後藤邦夫, 日本化学會誌, **10**, 1515 (1983).
10. Jerzy Wypych, "Poly(vinyl chloride) Stabilization", p. 23, Elsevier Science Publishing Company, New York, 1986.
11. H. O. Wirth and H. Andreas, *Pure and Appl. Chem.*, **49**, 627 (1977).
12. S. Yanagida and M. Okahara, "The Chemistry of Crown Ether", p.149, Kagakudojin, Kyoto, 1978.
13. S. Yanagida, K. Takahashi, and M. Okahara, *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, **50**, 1386 (1977).