

무독성 안정제계에서 PVC의 열안정화에 관한 연구 : 제 2 보 PEG 유도체에 의한 열안정화

김기엽* · 이동호** · 박종욱*** · 노 익 삼†

인하대학교 고분자공학과, *한국 원자력 연구소, **러키중앙 연구소, ***한국과학기술원 화학과
(1994년 9월 6일 접수)

Thermal Stabilization of PVC in Non-toxic Stabilizer Systems: (II) Thermal Stabilization by PEG Derivatives.

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

Dept. of Polymer Science and Engineering, Inha University, Inchon, 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 September 6, 1994)

요 약: PVC에 대한 무독성복합안정제인 Zn/Ca stearate 안정제의 효과를 증진시키기 위해서 전보에서 안정화조제로서 oxyethylene구조의 환상 및 선형화합물을 PVC에 첨가하여 열안정화 효과를 증진시켰다. 본 연구에서는 열안정화효과가 우수한 Poly(ethylene glycol)이 PVC나 DOP와 상용성이 좋지 못하므로 여러가지 Poly(ethylene glycol) 유도체 등을 열안정화조제로 사용하여 PVC의 열안정화효과를 총색차 및 백색도의 색차를 측정하여 검토하였다. Poly(ethylene glycol) 유도체를 통해서는 Poly(ethylene glycol) distearate와 Poly(ethylene glycol) alkyl phenyl ether류가 상용성이 좋았으며 열안정화효과도 우수하였다. 특히 Poly(ethylene glycol) alkyl phenyl ether는 가소제로서도 사용가능하여 실용성이 매우 큰 것으로 평가된다.

Abstract: To improve the stabilization effect of PVC in non-toxic stabilizer system, zinc stearate and calcium stearate, co-stabilizers such as cyclic and noncyclic oxyethylene compounds were purposely added into PVC compounds in our previous paper, and thermal stabilization of PVC was markedly improved. In this study, the thermal stabilization effects of poly(ethylene glycol)(PEG) derivatives were investigated by measuring the degrees of coloration. The thermal stabilization effects of PEG distearates and PEG alkyl phenyl ether, which is more compatible with PVC and DOP, among PEG derivatives were superior to the others. It was also shown that PEG alkyl phenyl ether can be commercially used as not only a costabilizer for PVC but also a plasticizer in the Zn/Ca stearate stabilizer system.

Keywords: PVC, thermal stabilization, PEG derivatives, costabilizer.

서 론

PVC는 다른 일반중합체와는 달리 내부의 구조적 결함으로 열 또는 일광에 의하여 급격한 변색을

일으키며 물성의 저하를 야기시키므로 안정제의 첨가없이 가공 및 상업적으로 사용될수 없는 중합체이다.¹⁻³ 이들 안정제로는 오랫동안 중금속 화합물을 많이 사용해왔고 이들의 유독성문제로 인하여

무독성배합인 Zn 및 Ca의 지방산염을 중심으로 많이 사용되고 있으나 중금속화합물에 비해 Zn, Ca 화합물의 효과가 적기때문에 열안정화효과를 향상시키는 무독성 안정화조제에 관한 연구가 최근에 이루어지고있다.^{4~6}

전보⁷에서는 Zn/Ca stearate계 안정제에 새로운 안정화조제로서 poly(ethylene glycol)(이하 PEG 라함)류 및 poly(propylene glycol)류를 첨가하여 안정제에서 생성되는 $ZnCl_2$ 와 착물을 형성케해서 $ZnCl_2$ 의 열분해촉진과 PVC내에 생성된 poly-ene과의 착물형성을 막을수 있었고 이로인해 Zn/Ca 복합안정제의 효과를 증진시킬수 있었으며 이때 사용되는 oxyethylene의 반복단위는 4이상이어야함을 보고한 바 있다.

본연구에서는 열안정화조제로서 우수한 효과가 있는 PEG가 친수성 화합물로서 PVC나 DOP와 상용성이 좋지못하므로 PEG의 ester류, 또는 alkyl 및 alkyl phenyl ether류등과 같은 PEG유도체에 의한 PVC의 착색억제효과가 치환기의 조성 및 성분과 PEG의 반복단위수의 변화에따라 어떻게 되는지를 시료를 열처리하기 전후의 총색차 및 백색도의 색차를 측정하여 검토하였으며 PEG 유도체가 PEG와 마찬가지로 Zn/Ca stearate 안정제계에 안정화조제로 매우 유용하게 사용될 수 있음을 밝혔다.

실 험

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

1. PVC수지:럭키사 제품 LS-100(중합도1000)
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
PEG200 distearate: Polyscience사, PEG400

distearate:Polyscience사, PEG1540 distearate: Polyscience사, PEG900 sorbitan monolaurate (Tween 20): Aldrich사, PEG900 sorbitan monopalmitate(Tween 40):Aldrich사, PEG900 sorbitan monostearate(Tween 60): Aldrich사, PEG200 lauryl ether(Brij 30): Aldrich사, PEG1000 lauryl ether(Brij 35): Aldrich사, PEG900 cetyl ether(Brij 58): Aldrich사, PEG900 stearyl ether(Brij 78): Aldrich사, PEG900 oleyl ether(Brij 99): Aldrich사, PEG150 t-octyl phenyl ether(Triton X35): Rhom and Haas사, PEG200 t-octyl phenyl ether(Triton X45): Fluka사, PEG400 t-octyl phenyl ether(Triton X100): Fluka사, PEG500 t-octyl phenyl ether(Triton X114): Fluka사, PEG1800 t-octyl phenyl ether(Triton X405): Fluka사.

PVC배합 및 Sheet제작. 전보⁷와 같음.

열안정성 시험. 전보⁷와 같음.

색도측정. 전보⁷와 같음.

가소제에 대한 안정화조제의 상용성측정. 가소제에대한 안정화조제의 상용성측정은 가소제와 안정화조제를 중량비 1:1로 혼합하여 100℃에서 2분간 가열하고 잘흔들어 준후 냉각시켜 용액의 상이 균일상과 불균일상으로 나타내는것을 육안으로 구분하였다.

결과 및 고찰

PEG는 친수성화합물로서 PVC나 DOP와의 상용성이 좋지 못하다. 그러나 $(CH_2CH_2O)_n$ 은 친수, 친유의 균형때문에 비이온성 계면활성제의 성분으로 이용되고 있어 DOP에 혼합할때 균일상 용액을 만들지는 않지만 균일한 분산액을 만들수 있어 PVC내에서의 분산은 매우 좋은 편이다. 이것은 PEG유도체를 배합하여 만든 PVC 시편의 투명성에서 찾아볼 수 있다. 즉, PVC에 DOP만을

배합하여 만든 시편은 투명하지만 PEG를 첨가하면 약간의 유백색을 띠게 된다. 그러나 PEG의 한 쪽 또는 양쪽에 친유성기를 도입한다면 DOP나 PVC에 쉽게 혼화되어 PVC의 열안정화 작용을 증진시킬 수가 있을 것이다.

이와 같은 관점에서 몇종의 PEG유도체를 선택하여 검토하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 PEG의 ester는 모두 열안정성이 좋은 결과를 얻을 수 있었다. Sorbitan계열의 PEG유도체는 PEG distearate에 비해서 열안정성 효과가 좋지는 않지만 분명히 효과를 나타내고 있으며 PEG distearate류는 PEG부분의 분자량이 적을수록 우수한 열안정성 작용을 하고 있다.

이는 안정화 조제와 DOP와의 상용성으로 설명할 수 있는데 Table 2에 나타난 바와 같이 PEG 200 distearate와 PEG 400 distearate는 DOP와 상용성이 좋은 반면, 그 이상의 oxyethylene 반복단위인 경우는 DOP와 상용성이 좋지 않기 때문에 PEG distearate류에서 oxyethylene의 반복단위가 적을수록 열안정성 효과도 좋을 것으로 생각된다.

Table 3에 나타난 PEG alkyl ether류에 대해서는 PEG200 lauryl ether가 열안정화 효과가 좋은데 이 결과 역시 안정화조제와 DOP와의 상용성을 조사해보면 PEG200 lauryl ether가 상용성이 좋아 상용성이 좋지 않은 다른 ether류와 열안정화

효과도 차이가 남을 관찰하였다.

Table 4에서 보는 바와 같이 PEG t-octyl phenyl ether류는 PEG의 분자량에 무관하게 열안정화 효과가 매우 우수하다. 이는 Table 2의 상용성 시험결과에서 나타난 바와 같이 DOP와의 상용성이 좋기때문에 열안정화 효과가 큰 것으로 볼수 있다. PEG400 distearate의 경우 열안정성과 투명성이 우수하므로 공업적인 실용성을 감안하여 첨가제의 양 및 안정제의 양을 변화시켜 열안정성 효과를 나타낼수 있는 결과를 Table 5와 Table 6에 나타내었다.

Table 5에서 Zn/Ca stearate 안정제의 양을 3phr로 고정시키고 PEG400 distearate의 양을 1phr에서 3phr까지 변화시켰을 경우 1.5phr 이상에서 열안정화 효과가 발현되었는데 이는 oxyethylene의 함량이 PEG400 distearate에서는 41%이므로 전보⁷에서 같은 조건의 경우 PEG400이 0.5phr일때 열안정화효과가 있는 것과 비교하면 대

Table 2. The Miscibility of PEG Derivatieves to Plasticizer (DOP)^a

PEG derivatives	Miscibility ^b
PEG 200~6000	I
PEG 200 distearate	M
PEG 400 distearate	M
PEG 1540 disteare	I
PEG 900 Sorbitan monolaurate	M
PEG 900 Sorbitan monostearate	M
PEG 900 Sorbitan monostearate	M
PEG 200 lauryl ether	M
PEG 1000 lauryl ether	I
PEG 900 cetyl ether	I
PEG 150 t-octyl phenyl ether	M
PEG 200 t-octyl phenyl ether	M
PEG 400 t-octyl phenyl ether	M
PEG 500 t-octyl phenyl ether	M
PEG 1800 t-octyl phenyl ether	I

a The miscibility of the mixture of DOP/additive (weight ratio =1:1) was checked at room temp. after heating 2 min. at 100°C.

b I:Immiscible M:Miscible.

Table 1. Stabilization Effect of Poly(ethylene glycol) Distearates^a

Co-stabilizer ^b	△ a	△ b	△ W	△ E ^c
none	2.1	0.0	29.7	30.1
PEG 200 distearate	1.7	0.9	1.1	2.4
PEG 400 distearate	1.5	0.7	3.3	3.3
PEG 1540 distearate	3.5	4.5	4.7	6.7
PEG 900 Sorbitan monolaurate	0.0	7.4	7.9	5.8
PEG 900 Sorbitan monopalmitate	0.0	7.1	7.9	6.2
PEG 900 Sorbitan monostearate	0.0	3.0	3.1	2.2

a Heated at 150°C for 120min.

b Each sheet contained DOP(20 phr), Zn/Ca(2/1)-stearate(3 phr) and costabilizer (3 phr).

c △ a : difference of redness; △ b : difference of yellowness; △ W : difference of whiteness; △ E : color difference.

략 일치한다고 볼수 있다.

Table 6에서는 PEG400 distearate의 양을 3phr로 고정시키고 안정제의 양을 1phr에서 3phr

Table 3. Stabilization Effect of Poly(ethylene glycol)-alkyl ethers^a

Co-stabilizer ^b	Δa	Δb	ΔW	ΔE^c
none	2.1	0.0	29.7	30.1
PEG 200 lauryl ether	0.0	0.0	0.0	0.0
PEG 1000 lauryl ether	0.0	8.7	6.8	8.9
PEG 900 cetyl ether	0.0	8.7	6.8	8.9
PEG 900 stearyl ether	0.0	4.4	1.9	4.4
PEG 900 oleyl ether	0.0	6.4	4.5	6.7

a Heated at 150°C for 120min.

b Each sheet contained DOP(20 phr), Zn/Ca(2/1)-stearate(3 phr) and costabilizer (3 phr).

c Definitions of abbreviations are the same as in Table 1.

Table 4. Stabilization Effect of Poly(ethylene glycol)-alkyl phenyl ethers^a

Co-stabilizer ^b	Δa	Δb	ΔW	ΔE^c
none	2.1	0.0	29.7	30.1
PEG 150 t-octyl phenyl ether	1.6	1.6	0.8	2.4
PEG 200 t-octyl phenyl ether	0.0	1.6	0.9	1.6
PEG 400 t-octyl phenyl ether	1.8	1.1	0.1	2.1
PEG 500 t-octyl phenyl ether	3.5	1.4	1.2	4.0
PEG 1800 t-octyl phenyl ether	1.8	3.5	1.0	3.9

a Heated at 150°C for 120 min.

b Each sheet contained DOP(20 phr), Zn/Ca(2/1)-stearate(3 phr) and costabilizer (3 phr).

c Definitions of abbreviations are the same as in Table 1.

Table 5. Stabilization Effect of Poly(ethylene glycol) Distearates^a

Co-stabilizer ^b	(phr)	Δa	Δb	ΔW	ΔE^c
PEG 400 distearate	1.0	6.6	8.8	23.3	23.8
	1.5	1.9	2.7	2.4	3.6
	2.0	1.9	4.6	2.9	5.1
	2.5	5.4	3.0	2.2	6.3
	3.0	1.5	0.7	3.3	3.3

a Heated at 150°C for 120min.

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

c Definitions of abbreviations are the same as in Table 1.

까지 변화 시킨 결과이다. 이 결과에서 보면 안정제의 양을 2phr만 넣어도 효과가 우수하였는데 이것은 전보⁷에서 같은조건에서 PEG400의 경우 안정제를 3phr넣은 경우의 결과와 같은 효과로서 PEG400 distearate가 보다 우수한 안정화조제임을 알 수 있다.

본 실험에서 사용한 alkyl phenyl ether류는 DOP 및 PVC와의 상용성이 좋을뿐만 아니라 분자량도 크기때문에 PVC의 가소제로서 충분히 사용할수 있을것으로 기대된다. PVC에 DOP를 넣지않고 PEG t-octyl phenyl ether를 DOP대신 20phr 가하고 Zn/Ca stearate안정제 3phr를 넣어 배합한 PVC배합물의 열안정성 시험결과를 Table 7에 나타냈다. 여기서 PEG1800 t-octyl phenyl ether를 제외하고는 모두 열안정성이 매우 좋은 것

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

Co-stabilizer ^b	Stabilizer (phr)	Δa	Δb	ΔW	ΔE^c
PEG 400 distearate	1.0	8.3	2.5	26.7	27.3
	1.5	1.6	8.9	15.2	15.7
	2.0	1.9	3.4	1.7	4.0
	2.5	3.6	0.5	2.3	4.8
	3.0	1.5	0.7	3.3	3.3

a Heated at 150°C for 120min.

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

c Definitions of abbreviations are the same as in Table 1.

Table 7. Stabilization Effect of Poly(ethylene glycol) -alkyl phenyl ether used as a Plasticizer^a

Plasticizer ^b	Δa	Δb	ΔW	ΔE^c
DOP	2.1	0.0	29.7	30.1
PEG 150 t-octyl phenyl ether	1.7	2.0	0.4	3.0
PEG 200 t-octyl phenyl ether	0.0	1.1	0.4	1.1
PEG 500 t-octyl phenyl ether	0.4	1.5	1.1	1.7
PEG 1800 t-octyl phenyl ether	7.3	1.8	28.9	42.7

a Heated at 150°C for 120 min.

b PVC compounds contained PEG-t-octyl phenyl ether (20 phr), Zn/Ca (2/1) -stearate (3 phr).

c Definitions of abbreviations are the same as in Table 1.

으로 나타나고 있다. 그러나 PEG의 분자량이 큰 PEG1800 t-octyl phenyl ether의 경우 전혀 열안정성을 나타내지 못하는 것은 Table 2의 상용성결과에서 보듯이 DOP와의 상용성이 좋지않아 결국 PVC와도 상용성이 없는 것으로 생각된다. 실제로 PVC배합시(roll mixing) 150℃에서 PVC의 gelation이 일어나지 않는 것으로 보아 PVC와 서로 섞이지 않기 때문에 열안정성이 없는 것으로 본다. 그러나 Table 4에서 보는바와 같이 PEG1800 t-octyl phenyl ether를 3phr만 DOP 20 phr에 대해 첨가할때는 DOP에 의해 PVC가 가소화가 된후 서로 인위적으로 섞이기 때문에 열안정성이 좋은 결과를 나타내고 있다고 볼 수 있다.

결 론

1. PVC에 대한 무독성 Zn/Ca 복합 안정제계의 안정화 조제로서 실용면에서는 PEG보다 DOP 및 PVC와 상용성이 좋은 PEG alkyl ester, alkyl ether, alkyl aryl ether류를 사용하는 것이 좋다.

2. PEG t-octyl phenyl ether는 PVC배합시에 가소제로서의 역할도 하며 동시에 안정화 조제의 효과도 있다.

참 고 문 헌

1. T. V. Hoang, A. Michel, Q. T. Pham, and A. Guyot, *European Polymer Journal*, **11**, 475 (1975).
2. T. V. Hoang and A. Guyot, "Polymer Degradation and Stability", p. 29, Elsevier Applied Science Publishers, England, 1985.
3. A. Michel, *J. Macromol. Sci.*, **A12**, 361 (1978).
4. T. Iida and K. Goto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 887 (1980).
5. T. Iida, J. Kawato, K. Maruyama, and K. Goto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2355 (1987).
6. T. Iida, H. Ikeda, Y. Yamashita, and K. Goto, *Kobunshi Ronbunshu*, **50**, 65 (1993).
7. 김기엽, 이동호, 박종욱, 노익삼, *Polymer(Korea)*, **18**(6), 1021 (1994).