

무독성 안정제계에서 PVC의 열안정화에 관한 연구 제 3 보 Octanol/PEG Phthalate Coester Plasticizer

박 중 욱* · 노 익 삼†

인하대학교 고분자공학과, *한국과학기술원 화학과

(1994년 10월 26일 접수)

Thermal Stabilization of PVC in Non-toxic Stabilizer Systems.(Ⅲ) Octanol/PEG Phthalate Coester Plasticizer

Chongwook Park* and Icksam Noh†

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

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

(Received October 26, 1994)

요 약 : PVC에 사용되는 무독성 열안정제인 Zn 및 Ca stearate계에서는 생성되는 $ZnCl_2$ 로 인해 안정화 효과가 떨어진다는 것은 널리 알려진 사실이다. 이의 효과를 증진시키기 위해 oxyethylene 단위를 함유한 poly(ethylene glycol) 및 그 유도체를 안정화 조제로서 첨가하는 방법이 알려져 있다. 본 연구에서는 PVC에 가장 널리 사용되는 가소제인 di(2-ethylhexyl) phthalate (DOP) 에 oxyethylene unit를 도입하여 가소제와 안정화 조제의 역할을 겸하는 새로운 가소제를 합성하여 그 성능을 검토하였다. 본 연구에서 합성한 가소제는 DOP에 poly(ethylene glycol) monoalkyl ether를 transesterification하여 합성하였으며, 이 가소제를 첨가하면 Zn/Ca비누 안정제계에서 PVC의 열안정성이 2-3배 향상되었고, 가소제로서도 DOP와 비교하여 충분히 실용화될 수 있음을 확인하였다.

Abstract : A new multi-purpose plasticizer for PVC was synthesized and evaluated. Three to eight oxyethylene repeating units were introduced to di(2-ethylhexyl) phthalate (DOP) by transesterification of DOP with triethylene glycol monobutyl ether or poly(ethylene glycol) monomethyl ether. The new plasticizer, phthalic acid octanol/poly(ethylene glycol) phthalate coester, acts as not only a plasticizer for PVC but also a costabilizer in the Zn/Ca stearate stabilizer system. It was shown that coester plasticizers in the Zn/Ca soap system were two to three times more effective in the thermal stabilization of PVC than DOP plasticizer in the same stabilizer system.

Keywords : PVC, thermal stabilization, costabilizer, plasticizer, octanol/PEG phthalate.

서 론

PVC는 내부의 구조적 결함으로 열안정성에 있어 취약하여 열이나 빛에 의해서 쉽게 분해하여 탈염화수소반응을 일으키며 탈염화수소반응에 의해서 생긴 염화수소는 PVC의 분해를 촉진시킨다. 따라서 분해반응이 진행될수록 분해는 가속화되어 주쇄내에 긴 polyene sequence가 생기게 되어 착색이 된다. PVC가 가지고 있는 불안정한 구조로는 탈염화수소반응으로 생긴 불포화기 옆의 알릴염소원자와 연쇄이동으로 생긴 3차 염소원자, 머리-머리 구조등을 들 수 있으며 이들구조가 열분해과정의 개시점이 됨이 밝혀졌다.¹

이에 Frye,^{2,3} Guyot,^{4,5} Michel⁶ 등은 PVC내의 불안정한 염소원자를 보다 안정한 기로 치환함으로써 안정화를 꾀할 수 있다고 발표하였으며 이런 역할을 하는 안정제로서 금속비누류를 제시하였다. 즉, Zn/Ca 비누 안정제를 첨가하면 Zn 비누는 PVC의 불안정한 염소원자와 치환반응을 일으켜 PVC주쇄내에 에스테르기가 도입되며 이 에스테르기는 긴 polyene sequence의 형성을 감소시킨다. 이때 PVC의 열분해를 촉진시키는 $ZnCl_2$ 가 생성되는데 Ca 비누는 $ZnCl_2$ 와 리간드 교환반응을 일으켜 $ZnCl_2$ 의 생성을 지연시킨다.⁷⁻⁹ 그러나 금속비누의 사용량은 한정된 것임으로 calcium stearate의 $ZnCl_2$ 와의 작용은 한계가 있어서 여러가지 안정화조제를 연구개발하여 사용하고 있다. 전보^{10,11}에서는 무독성 안정화조제로서 poly(ethylene glycol)(이하 PEG라함) 및 이의 유도체를 첨가하여 안정제에서 생성되는 $ZnCl_2$ 와 착물을 형성케해서 $ZnCl_2$ 의 열분해 촉진과 PVC내에 생성된 polyene과의 착물형성을 막을 수 있었고 이로 인해 Zn/Ca 복합안정제의 효과를 증진시킬 수 있었으며 이때 사용되는 oxyethylene의 반복단위는 4이상이어야 함을 보고한 바 있다.

본 연구에서는 PVC 배합에 가장 널리 사용되고 있는 가소제인 di(2-ethylhexyl)phthalate (이하 DOP라 함) 중 일부분의 2-ethylhexyl group을

oxyethylene 반복단위가 4이상인 polyoxyethylene으로 치환하여 가소제로서의 역할은 물론 안정화조제를 첨가하지 않고서도 안정화조제의 역할을 할 수 있는 새로운 가소제를 제조하였다. 즉 octanol/PEG phthalate coester를 합성하여 oxyethylene함량에 따르는 가소제로서의 성능과 안정화조제로서의 성능을 비교시험하였다.

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) 기타시약
Triethylene glycol monobutyl ether and Higher (이하 TBH라함) : Dow Chemical사(시약용)
Poly(ethylene glycol) 350 monomethyl ether (이하 PEG350 ME라함) : Fluka사(시약용)
Titanium(IV) butoxide : Aldrich사(99%)
Silicone oil : Shin-etsu사(점도 : 1000cs)
Sodium sulfate : 동양화학 1급시약을 50℃에서 12시간 가열후 사용

Coester의 합성. Mechanical stirrer가 장치된 silicone oil bath의 온도를 184℃(생성되는 2-ethyl hexanol의 끓는 온도)로 유지되도록 하고 온도계, 교반기, 질소 가스도입관, 냉각기가 장치된 1L들이 둥근 바닥 플라스크에 DOP 200 g(0.512moles)과 triethylene glycol monobutyl ether 105.5 g(0.456 moles) 또는 DOP 150g (0.384moles)과 PEG 350 monomethyl ether 147.5 g(0.405moles)을 넣은 다음 $Ti(OBu)_4$ 0.1 g(2.94×10^{-4} moles)을 주입하여 일정시간 반응시켰다. 반응이 끝난 혼합물은

냉수로 실온까지 냉각하고, 분별깔때기를 사용하여 미반응 PEG제거를 위해 NaCl water solution (10wt%)으로 세척하고난 다음 생성물을 4배(부피)의 아세톤으로 희석한다. 여기에 수분제거를 위해 무수 Na_2SO_4 를 넣고 24시간 방치한 후 여과하고 아세톤을 감압증발시켜 생성물을 얻었다.

합성물 분석. N.M.R. 분석기기는 JEOL PMX-60 SI NMR spectrometer이었고 용매는 CCl_4 를 사용하였으며 적외선 분광분석기기는 Jasco Model A-102를 사용하였다.

PVC배합 및 Sheet제작. 전보^{10,11}와 같음.

탈염화수소량 측정. Fig. 1에 나타난 바와 같이 160°C로 유지된 기름중탕용기내에 열분해관(지름 30 mm, 길이 300 mm)을 담그고, 정확히 무게를 측정한 PVC쉬이트(PVC로 환산하여 0.5 g)를 aluminum접시에 담아 열분해관에 넣고 밑으로부터 예열된 질소가스를 주입하였다.

PVC가 분해되어 발생하는 염화수소가 fritted glass를 통해 올라오는 질소가스와 함께 유리관을 통하여 100 mL 증류수가 담긴 삼각플라스크에 포집되어 pH의 변화를 가져오고 이를 Fisher Accumet model 235 pH meter를 사용하여 10분간격으로 측정하였다.

합성가소제의 산가측정. 시료를 약 1 g정도 정확히 달아 100 mL 삼각플라스크에 취하고, 20 mL의 에탄올에 용해한다. 다음 phenolphthalein 지시약을 넣고, 0.1N alcoholic KOH solution으로 적

정하며, 미홍색이 30초 이상 유지되는 점을 종말점으로 한다. 별도로 시료만을 제거한 바탕 실험을 하여 다음 식에 의거, 산가를 산출한다.¹²

$$A = (V_1 - V_2) \times f \times 5.6 / S$$

여기서 A: 산가, V_1 : 본 실험에 사용한 0.1N 수산화칼륨 알코올 용액의 소비량(mL), V_2 : 바탕 실험에 사용한 0.1N 수산화칼륨 알코올 용액의 소비량(mL), f: 0.1N 수산화 칼륨 알코올 용액의 농도계수, S: 시료의 무게(g).

결과 및 고찰

Coester Plasticizer의 합성. 전보^{10,11}에서 PEG 및 이의 유도체는 oxyethylene 단위가 4이상 일 때 Zn/Ca 비누안정제계에서 PVC의 열안정화 조제로서 효과가 있음을 밝힌 바 있다.

따라서 oxyethylene 단위 4개 이상을 DOP에 도입한다면 별도의 첨가제를 가하지 않고도 안정화 조제의 역할을 할 수가 있을 것이다.

본 연구에서는 PVC에 대해 가소화능력이 좋고 가장 흔하게 사용되는 DOP에 oxyethylene 단위를 4개 이상 함유한 알코올류를 가해 에스테르 교환반응을 이용하여 coester plasticizer를 합성하였다 (Scheme I.).

이와같은 화합물을 합성함에 있어서는 여러가지 방법이 있을 수 있으나 반응물의 산가를 효율적으로 낮추고 2-ethyl hexyl phthalate와 PEG의 성분량을 용이하게 조절하며 미반응물을 제거할 필요가 없는 점등의 비용이 가장 적게 드는 방법으로서 이와같은 방법을 채택하였다.

생성된 coester의 확인을 위해 N.M.R.분석을 실시하여 그 스펙트럼을 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 7.5 ppm에서 페닐의 양성자와, 4.2 ppm에서 에스테르기에 인접한 메틸렌의 양성자, 0.9-1.6 ppm에서는 여타 알킬 그룹의 양성자가 확인되었으며 3.6 ppm에서 에테르결합에 인접한 메틸렌의 양성

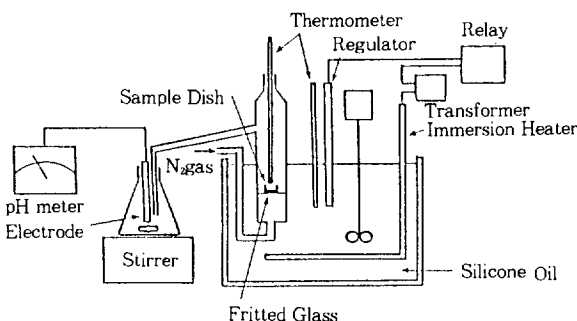
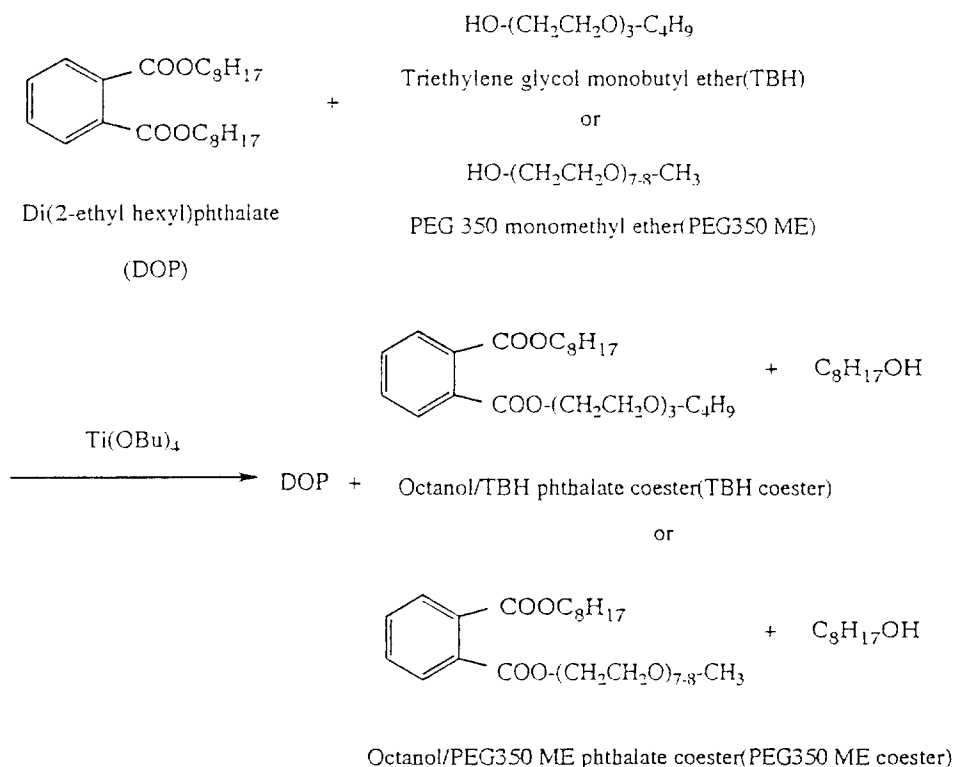


Fig. 1. Apparatus for thermal dehydrochlorination of compounded PVC.



Scheme 1

자 피이크가 확인되었다. TBH coester와 PEG350 ME coester 모두 에테르결합에 인접한 메틸렌의 양성자 피이크가 3.6 ppm에 나타나있고 Fig. 3에서는 Fig. 2와는 별도로 PEG350 monomethyl ether의 메톡시 말단그룹이 3.3 ppm에서 확인됨으로서, oxyethylene 단위가 DOP에 도입되었음을 재차 확인하였다.

Fig. 4는 PEG350 ME coester의 IR 스펙트럼이다. 에틸렌옥사이드의 고유 피이크 중 850 cm^{-1} 에서 나타나는 작은 피이크가 합성물에서 나타나고 그 외에는 DOP의 스펙트럼과 거의 동일하다. OH 피이크(3400 cm^{-1})가 나타나지 않는 것으로 보아 미반응의 poly(ethylene glycol) monoalkyl ether나 반응중 생성되는 2-ethyl hexanol은 반응과 정제과정중 제거되었음을 확인하였다.

전보에서 밝힌 바와 같이 PEG 및 그 유도체가

ZnCl_2 와 착물을 형성하여 ZnCl_2 의 탈염화소촉진 작용을 억제하는데는 3 phr의 양이면 충분한 효과를 발현하였다. 따라서 본 실험에서는 DOP의 transesterification반응 conversion을 시간에 따라 조절하여 부분적으로 치환된 coester들을 합성하였다. TBH coester와 PEG350 ME coester의 conversion을 N.M.R.로 정량분석하여 Table 1과 2에 실었다.

Table 1과 2에서는 반응시간에 따라 conversion이 증가함을 알 수 있었다. 여기에서 conversion이란 2-ethyl hexanol과 PEG monoalkyl ether가 1:1 mole비로 phthalate에 모두 에스테르화 된 것을 100%로 기준한 것이다.

한편 DOP와 합성 coester plasticizer류의 산가도 측정하였으나 모두 0에 가까운 값을 나타내고 있어 합성과정에서 DOP의 가수분해는 전혀 일어나지 않는 것으로 본다.

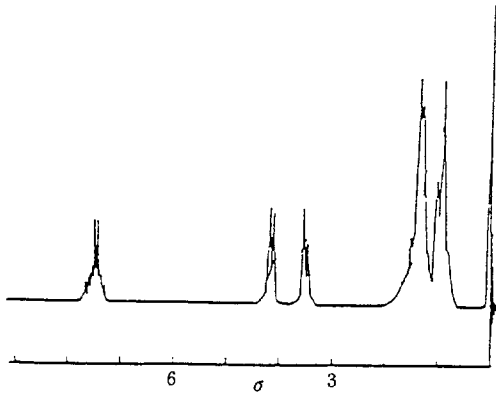


Fig. 2. ^1H -NMR spectrum of octanol/TBH phthalate coester.

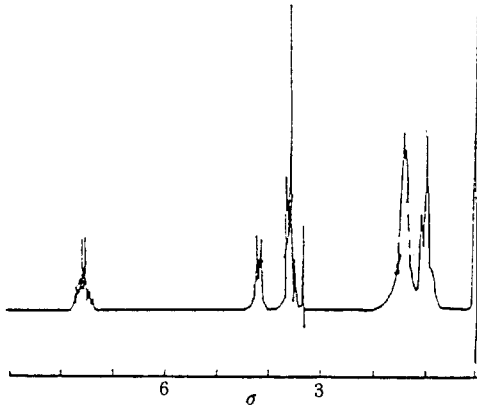


Fig. 3. ^1H -NMR spectrum of octanol/PEG350 ME phthalate coester.

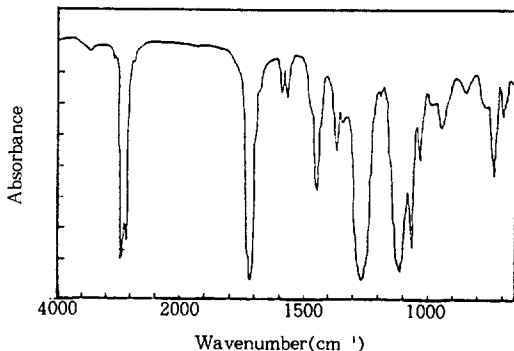


Fig. 4. IR spectrum of octanol/PEG350 ME phthalate coester.

합성 Coester Plasticizer의 PVC에 대한 열안정효과. 현재까지의 PVC 열안정성은 다음과 같은 방법으로 평가되어왔다.

1) PVC의 열분해시 발생하는 탈염화수소량 측정,¹³ 2) 열분해된 PVC의 적외선흡수도의 UV 분석,¹⁴ 3) 열분해된 PVC의 이중결합을 ozonolysis하여 분석,¹⁵ 4) 열분해된 PVC의 착색 정도를 색 측정으로 분석.⁹

본 연구에서는 탈염화수소량의 측정방법을 채택하여 합성한 coester plasticizer의 PVC에 대한 열안정 효과를 측정하였다. 질소분위기에서 PVC (0.5 g 기준)의 열 분해시 시간에 따라 방출되는 HCl의 양을 Fig. 5와 Fig. 6에 표시하였다.

Fig. 5는 oxyethylene의 반복 단위가 3-4인 triethylene glycol monobutyl ether를 도입한 coester plasticizer를 DOP대신 PVC에 배합한 경우로서 DOP의 경우를 보면 PVC를 가열하여 염화수소가

Table 1. Synthesis of Octanol/TBH Phthalate Coester Plasticizer

Sample No.	Reaction Time (min.)	Conversion (mole%)*
TBH Coester-1	30	6.25
TBH Coester-2	50	8.33
TBH Coester-3	70	16.67
TBH Coester-4	90	18.75
TBH Coester-5	120	27.08
TBH Coester-6	150	29.17

Reaction Temperature : 184°C.

*Conversion(ester interchanged) to 1:1 coester.

Table 2. Synthesis of Octanol/PEG350 ME Phthalate Coester Plasticizer

Sample No.	Reaction Time (min.)	Conversion (mole%)*
PEG350 ME Coester-1	30	3.33
PEG350 ME Coester-2	60	9.63
PEG350 ME Coester-3	90	16.84
PEG350 ME Coester-4	120	21.05
PEG350 ME Coester-5	150	31.37

Reaction Temperature : 184°C.

*Conversion(ester interchanged) to 1:1 coester.

발생하기 시작하는 시간, 즉, 유발 기간 이 70분이
며 70분후 부터는 시간에 비례하여 일정기울기를
가지고 직선적으로 HCl이 발생되었다. 그러나
coester plasticizer는 DOP를 배합한 PVC와 기울
기는 비슷하지만 유발 기간이 150분임을 나타내고
있다.

이와 같은 현상은 DOP를 사용한 PVC에서 Zn
-stearate가 안정제 역할을 함과 동시에 생성되는
ZnCl₂를 Ca-stearate가 Zn-stearate로 전환시킴
으로 해서 70분동안 HCl의 발생을 억제하고 급극
적으로 생성되는 ZnCl₂를 제거할 수 없기 때문에
그 이후부터는 HCl이 급격히 발생하게 된다. 그러
나 coester plasticizer를 사용한 PVC의 경우는
생성된 ZnCl₂를 coester plasticizer가 착물을 형
성함으로써 ZnCl₂의 작용을 보다 더 억제한다고
생각할 수 있다. 또한 합성물의 반응시간이 증가할
수록 즉, oxyethylene의 함량이 증가할수록 기울기
가 약간씩 작아지는 현상을 보이고 있다.

그러나 이때 치환된 triethylene glycol monobu-
tyl ether의 mole수가 증가해도 유발 기간은 거의
동일함을 보여주고 있다.

Fig. 6는 oxyethylene의 반복 단위가 7-8인
PEG350 monomethyl ether를 도입한 coester pl-
asticizer를 배합한 PVC의 탈염화수소 커브이다. 이
경우에도 DOP를 사용했을 때 70분인 유발 기간이
coester plasticizer 사용시 약 200분으로 연장되었
고, 유발기간 후의 기울기도 DOP를 사용했을 때의
기울기보다 적음을 알 수 있었다. 이 coester plasti-
cizer는 oxyethylene의 반복 단위가 7-8로서 반응
conversion과는 관계없이 ZnCl₂와 착물을 형성함으
로서 ZnCl₂를 제거한다고 생각할 수 있으며 여기서도
유발 기간은 치환된 oxyethylene의 양에 무관하게
거의 비슷하였다. oxyethylene의 반복 단위가 3-4
인 coester와 7-8인 coester의 PVC에 대한 열안정
화 효과가 상이한 것은 전보에서 밝힌 바와 같이
oxyethylene이 Zn⁺⁺과 착물을 형성하려면 반복단
위가 4이상이어야 충분히 이루어지고 3일때는 착물
을 형성하되 불충분하다는 것과 일치하고 있다.

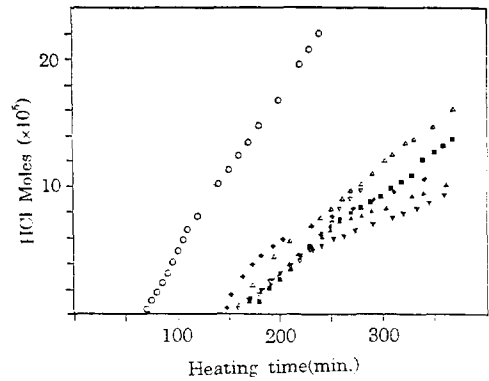


Fig. 5. The dehydrochlorination of PVC compound with octanol/TBH phthalate coester plasticizer (20phr) and Zn/Ca(2/1)-stearate(3phr) at 160°C DOP(○), TBH coester-1(▽), TBH coester-2(□), TBH coester-3(△), TBH coester-4(▲), TBH coester-5(▼), and TBH coester-6(◆).

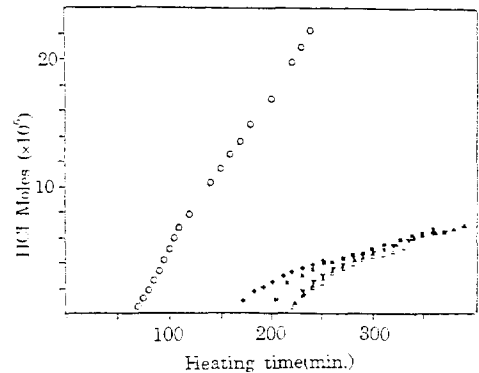


Fig. 6. The dehydrochlorination of PVC compound with octanol/PEG350 ME phthalate coester plasticizer(20phr) and Zn/Ca(2/1)-stearate(3phr) at 160°C DOP(○), PEG350 ME coester-1(△), PEG350 ME coester-2(▲), PEG350 ME coester-3(▼), PEG350 ME coester-4(■), and PEG350 ME coester-5(◆).

결 론

Zn/Ca 비누를 사용한 무독성 안정제제에서 PVC에 대한 가소제의 역할과 열안정화조제의 역할을 동시에 할 수 있는 octanol/poly(ethylene glycol) phthalate coester plasticizer를 합성하였

으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. DOP plasticizer의 transesterification으로 만든 oxyethylene을 함유하는 coester plasticizer는 무독성 안정제인 Zn/Ca-stearate계에서 PVC의 열안정 효과를 2-3배 이상 향상시킨다.

2. Coester plasticizer에 함유된 oxyethylene 반복단위는 최소 $n=3$ 이상 (ether 산소 3개 및 ester 산소 1개)이면 열안정성 향상 효과를 나타내고 $n=7-8$ 인 것은 효과가 더욱 좋다.

3. 합성 coester plasticizer는 단순 plasticizer가 아니라 plasticizer와 costabilizer의 역할을 동시에 하는 새로운 multi-purpose plasticizer이다.

참 고 문 헌

1. G. S. Park and C. L. Skene, *J. Polym. Sci.*, C-33, 269(1971).
2. A. H. Frye and R. W. Horst, *J. Polym. Sci.*, 45, 1 (1960).
3. A. H. Frye, R. W. Horst, and M. A. Paliobagis, *J. Polym. Sci.*, A2, 1801 (1964).
4. T. V. Hoang, A. Michel, C. Pichot, and A. Guyot, *Eur. Polym. J.*, 11, 469-475 (1975).
5. T. V. Hoang, A. Michel, and A. Guyot, *Eur. Polym. J.*, 12, 337-347 (1976).
6. A. Michel, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A12(3), 361 (1978).
7. M. Onozuka, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 5, 2229 (1967).
8. G. Briggs and N. F. Wood, *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 25 (1971).
9. T. Iida, M. Nakanish, and K. Goto, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 235, 243 (1975).
10. 김기엽, 이동호, 박종욱, 노익삼, *Polymer (Korea)*, 18, 1021 (1994).
11. 김기엽, 이동호, 박종욱, 노익삼, *Polymer (Korea)*, 18, 1030 (1994).
12. KS M 3003 프탈산에스테르 시험방법.
13. M. K. Naqvi, P. A. Unnikrishnan, Y. N. Sharma, and I. S. Bhardwaj, *Eur. Polym. J.*, 20(1), 95 (1984).
14. V. D. Daniels and N. H. Rees, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 12, 2115 (1974).
15. B. Ivan and J. P. Kenney, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 21, 2177 (1983).