

무독성 안정제계에서 PVC의 열안정화에 관한 연구 제 4 보 PEG와 Epoxidized Soybean Oil계의 열안정화

이 재 형 · 박 중 욱* · 노 익 삼†

인하대학교 고분자공학과, *한국과학기술원 화학과
(1995년 3월 10일 접수)

Thermal Stabilization of PVC in Non-toxic Stabilizer Systems(IV) Thermal Stabilization by PEG and Epoxidized Soybean Oil System

Jae Hyung Lee, 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 March 10, 1995)

요 약 : PVC의 열안정제로서 사용되는 Zn 및 Ca-stearate계에서는 안정화작용 이후 생성되는 $ZnCl_2$ 로 인해 분해가 일시에 가속화될 수 있다는 사실이 널리 알려져 있다. 본 연구에서는 $ZnCl_2$ 와 착물을 형성할 수 있는 oxyethylene기를 가진 poly(ethylene glycol)(이하 PEG)과 epoxidized soybean oil(이하 ESO) 및, oxyethylene기와 에폭시기를 한 분자내에 모두 가지고 있는 합성안정화조제와 PEG/ESO혼합계 안정화조제의 효과를 비교 검토하였으며 효과의 비교는 탈리되어 나오는 HCl의 양을 측정하여 검토하였다. PEG중 가장 큰 안정화효과를 가지는 PEG400은 ESO보다 안정화효과가 뛰어났으며, 염화수소가 나올 때까지의 시간, 즉, 유발기간(induction period, 이하 IP)가 안정제만 넣고 안정화조제를 첨가하지 않은 PVC 시이트보다 5배 내지 6배 향상되었다. 또한 PEG/ESO혼합계의 안정화조제를 도입함으로써 열안정화 효과의 감소없이 안정화조제의 사용량을 줄일 수 있었다.

Abstract : It was well known that the degradation is accelerated by $ZnCl_2$ produced from the Zn/Ca-stearate stabilizer system in PVC compounds. In this study, the thermal stabilization effects of Poly(ethylene glycol)(PEG) containing oxyethylene units, epoxidized soybean oil (ESO), synthesized costabilizers containing both oxyethylene units and epoxy rings in a molecule and PEG/ESO mixed costabilizer system were investigated. The thermal stabilization effects were determined by measuring the amounts of HCl evolved from PVC. The stabilization effect of PEG400 which had the best thermal stabilization effect among PEG series was superior to that of ESO and the induction period(time to onset of HCl breaking away from PVC) was increased five to six times than that of PVC sheet containing only Zn/Ca-stearate stabilizers. The amounts of costabilizers were decreased by using PEG/ESO mixed costabilizer system without the reduction of the stabilization effect.

Keywords : PVC, thermal stabilization, PEG, epoxidized soybean oil, costabilizer.

서 론

무독성 안정제인 Zn/Ca 복합안정제계에서 우수한 효과를 발휘하는 안정화조제에 관한 일련의 연구에 있어서 제1보¹에서는 oxyethylene단위를 함유하는 poly(ethylene glycol)(이하 PEG라 함) 및 poly(propylene glycol)이 안정화조제로서 효과가 매우 크다는 것을 밝혔으며 제2보²에서는 PEG의 유도체에 대해, 제3보³에서는 octanol/PEG phthalate coester plasticizer를 합성하여, 이것이 PVC의 Zn/Ca 복합안정제계에서 가소제의 역할 뿐만 아니라 안정화조제로서의 효과가 크며 실용화의 가능성을 제시한 바 있다.

본 연구에서는 $ZnCl_2$ 와 착물을 형성할 수 있는 oxyethylene기를 가진 PEG와 에폭시화 soybean oil(이하 ESO라 함) 및 oxyethylene기와 에폭시기를 한분자내에 모두 가지고 있는 안정화조제를 합성하고 이것과 PEG/ESO 혼합계 안정화조제의 효과를 비교 검토하였다.

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
Dibutylhexyl oxide : Aldrich사(98%)
Epoxidized soybean oil(ESO) : 에폭시당량 = 258g/당량, 송원산업
과산화수소(30%) : 동양화학 (시약 1급)
Oleic acid : Showa Chemical사 (1급)
Poly(ethylene glycol)200 (PEG200),

PEG400, PEG600, PEG1000, PEG1500 :
Merck사

Triethylene glycol monobutylether and higher(이하 TBH) : Dow Chemical사
Triethylene glycol monomethylether and higher(이하 TMH) : Dow Chemical사

Peracetic Acid의 제조.⁴ 250 mL 3구 플라스 크에 acetic anhydride 90 g(0.8824 mol)을 넣고 항온조에서 35-40℃로 온도를 올려 유지한 후 용액을 교반하면서 dropping funnel을 사용하여 30%의 과산화수소 30 g을 서서히 가하였다. 과산화수소의 첨가가 끝난 후 4시간 동안 온도를 40℃로 유지하였다. 반응이 끝나고 난 후 실온에서 하룻밤 방치한 후 4-5℃로 조절된 냉장고에 보관하였다. 이렇게 제조된 용액을 48시간 내에 사용하였다.

PEG200 Dioleate 및 Triethylene Glycol Monobutyl Ether Oleate(TBH Oleate)의 합성. 교반기가 장치된 기름증탕 용기내의 온도를 $167 \pm 1^\circ\text{C}$ 가 유지되도록 하고 질소분위기하에 oleic acid 50 g(0.177 mol)과 TBH 61.41 g(0.266 mol) 또는 oleic acid 80 g(0.283 mol)과 PEG200 22.6 g(0.113 mol)을 넣은 다음 dibutyltin oxide 0.05 g 또는 0.08 g을 넣어 산가가 0에 가까워 질 때까지 반응시켰다. 반응이 끝난 화합물은 계속 질소가스를 주입하면서 실온까지 서서히 냉각시킨 후 분별깔때기를 사용하여 미반응 PEG 제거를 위해 염화나트륨 수용액(10 wt%)으로 4회 세척하고 난 다음 생성물을 4배(부피)의 아세톤으로 희석했다. 여기에 수분제거를 위해 무수황산나트륨을 넣고 24시간 방치한 후 여과하고 아세톤을 감압 증발시켜 생성물을 얻었다.

PEG200 Dioleate 및 Triethylene Glycol Monobutyl Ether Oleate(TBH Oleate)의 Epoxidation.⁴ 앞에서 제조한 145 mL(또는 97 mL)의 peracetic acid용액을 20℃로 유지하면서 자력교반기를 사용하여 충분히 교반시키고 여기

에 위에서 합성한 에스테르를 각각 27.58 g(0.036 mol) 또는 24.82 g(0.0485 mol)을 dropping funnel을 사용하여 서서히 가한 후 온도를 25°C로 유지시켰다. 반응 종결 후 반응물을 약 800 mL의 찬물이 들어있는 분별깔때기로 옮기고 하강액이 중성이 될 때까지 세척하였다. 하강액이 중성이 되면 합성물을 4배(부피)의 아세톤으로 희석하고 여기에 수분제거를 위해 무수황산나트륨을 넣고 24시간 방치한 후 여과하고 아세톤을 감압증발시켜 최종생성물을 얻었다.

PEG200 Dioleate 및 TBH Oleate의 산가 측정. 전보³와 같음.

합성안정화조제의 Epoxy당량 측정. 시료 약 1 g의 무게를 정확히 달아 용량 100 mL의 마개달린 플라스크에 넣고 20-30 mL의 염산-dioxane용액(진한 염산 1-1.5 mL를 dioxane에 녹인 용액)에 용해하였다. 시료를 용해한 용액을 10분간 방치한 후 중성의 에탄올을 가하고 페놀프탈레인 지시약을 넣은 후 과잉의 염산을 0.1 N 수산화칼륨 알코올용액으로 적정하였다. 별도로 바탕실험을 하고 시료가 산성일 경우에는 시료 1 g을 0.1 N 수산화칼륨 알코올 용액으로 미리 적정해서 중화하는데 필요한 수산화칼륨 알코올용액의 mL수를 측정하고 아래 식에 의해서 에폭시당량을 측정하였다.

$$\text{에폭시 당량} = \frac{10000 \times W}{f(B + AW - T)}$$

W: 시료의 무게(g)

A: 시료 1g을 중화하는데 필요한 0.1 N 수산화칼륨 용액의 mL 수

B: 바탕실험에 필요한 0.1N 수산화칼륨 용액의 mL 수

T: 역적정에 사용한 0.1N 수산화칼륨 용액의 mL 수

PVC배합 및 쉬이트의 제조. 전보¹⁻³와 같음.

PVC배합물의 열분해. 전보³와 같음.

PVC쉬이트의 내수성 실험. 두께 0.28 mm $\pm$ 0.01

mm의 PVC 쉬이트를 가로 35 mm 세로 40 mm 정도로 잘라 정확히 무게(W_1)를 재어 50 $\pm$ 0.02°C로 유지된 물속에 담그었으며 이때 쉬이트가 비이커의 벽면에 닿지 않도록 하였다. 24시간 후에 여과지로 표면에 있는 물기를 닦아내고 무게(W_2)를 잰 후 진공건조기에서 시료에 흡수된 수분이 완전히 제거될 때까지 건조한 다음, 다시 무게(W_3)을 재어 다음 식에 의하여 추출율과 흡수율을 구하였다.⁵

$$\text{추출율}(\%) = 100 \times (W_1 - W_3) / W_1$$

$$\text{흡수율}(\%) = 100 \times (W_2 - W_3) / W_1$$

결과 및 고찰

PEG의 안정화작용. PVC의 열안정성을 측정하는 방법으로는 PVC의 열분해시 발생하는 염화수소량의 측정,⁶ 열분해 PVC에 존재하는 짝이중결합의 UV분석,⁷ 열분해된 PVC의 이중결합을 가오존분해하여 분석하는 방법,⁸ 열분해된 PVC의 착색정도를 색측정으로 분석하는 방법⁹ 등이 있으며, 본 연구에서는 전보와 같이 열분해시 발생하는 염화수소의 양을 pH meter를 사용하여 직접 측정하여 탈리된 염화수소의 양을 구하는 방법을 택하였다.

전보¹에 의하면 oxyethylene의 반복단위가 4-5개인 PEG200과 8-9개인 PEG400을 안정화조제로 사용한 PVC쉬이트의 열분해 후 착색정도가 가장 낮은 것으로 보고된 바 있다.

그러나 160°C에서의 시간에 따른 염화수소의 발생량과 안정화조제의 양에 따른 유발기간(HCl이 발생하기 시작하는 시간, IP)를 나타낸 Fig. 1, Fig. 2 및 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 연구에서의 탈염화수소 실험결과 oxyethylene의 반복단위가 4-5인 PEG200보다는 oxyethylene의 반복단위가 8-9인 PEG400의 안정화효과가 더 크며 oxyethylene의 반복단위가 13-14인 PEG600에서부터 분자량이 커짐에 따라 안정화효과가 감소

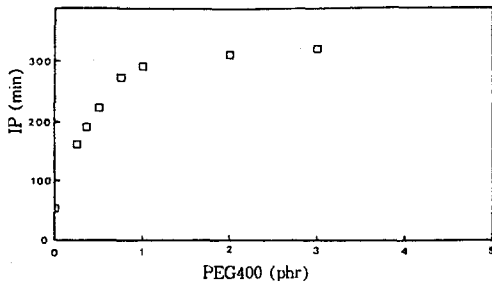


Fig. 1. The induction period of PVC compounded with DOP(20 phr), Zn/Ca(2/1)-stearate (3 phr), and PEG 400 at 160°C.

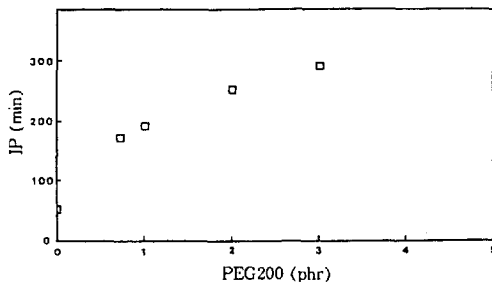


Fig. 2. The induction period of PVC compounded with DOP(20 phr), Zn/Ca(2/1)-stearate (3 phr), and PEG 200 at 160°C.

하는 것을 알 수 있었다. PEG200보다 PEG400의 열안정화효과가 더 큰 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉 PEG200은 제조시 oxyethylene의 반복단위가 4개와 5개의 것을 주성분으로 한 혼합물이며 반복단위가 5인 경우는 에테르결합 산소 4개와 -OH 산소 두개로 되어있고 반복단위가 4인 경우는 에테르결합 산소 3개와 -OH 산소 두개로 되어있다. Zn^{++} 과 착물형성을 하는데는 에테르결합 산소가 우선한다고 보면 반복단위가 5인 PEG가 반복단위가 4인 PEG보다 착물형성이 용이할 것으로 생각된다. 따라서 PEG400의 착물형성능력과 안정화효과는 PEG200보다 우수하리라 생각된다. Fig. 1에서 보면, 안정화조제로서 PEG400을 가할 때 IP는 첨가량이 1-1.5 phr에서 거의 한계값에 도달하고 그 이상 첨가할 때 IP는 거의 변화가 없다. Zinc stearate를 2 phr 첨가했으므로 여

Table 1. Induction Periods of PVC^a Compounded with PEG at 160°C

Costabilizers	Amount(phr)	IP(min)
none		45-50
PEG 200	2	250
PEG 400	2	310
PEG 600	2	190
PEG1000	2	190
PEG1500	2	140
TTEG	3	180
TBH	3	130
TMH	3	110

^a DOP : 20 phr, Zn/Ca(2/1)-stearate ; 3 phr at 150°C.

기서 발생하는 $ZnCl_2$ 한 분자와 PEG400 한 분자가 작용하여 착물을 형성한다고 가정하면 모든 $ZnCl_2$ 와 작용하기 위해서는 1.27 phr의 PEG400만 있으면 된다는 계산이 나오는데 이는 실험결과와 거의 일치한다. 따라서 PEG400은 $ZnCl_2$ 한 분자에 PEG 400 한분자가 작용한다는 결론을 얻을 수 있다. Table 1로부터 PEG600보다 큰 분자량의 PEG는 IP가 계속 떨어지고 있으며 안정화조제로서의 역할이 점점 줄어들을 알 수 있다.

이에 대해서는 다음과 같이 설명할 수 있다. 첫째는 전보^{1,2}에서 언급한 바와 같이 PVC나 DOP와의 상용성문제이고 둘째는 Tadokoro¹⁰ 및 Takahashi¹¹에 의하면 PEG는 분자량이 커짐에 따라서 (7/2) helix의 분자구조를 나타낸다. 이는 분자량이 어느정도 커질 때 일어나며 분자량이 작은 PEG200, PEG400에서는 불가능할 것이다. 분자량이 커질수록 결정구조가 잘 형성될 것이므로 분자량이 커지면 $ZnCl_2$ 와의 착물형성은 점점 어려워질 것으로 생각된다.

PEG외의 에테르로는 tetraethylene glycol(TTEG), TBH, TMH 각각 3 phr을 안정화조제로 사용해 보았으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 전보^{1,2}에서 이들은 Zn/Ca-stearate 안정제계에서 안정화조제의 역할을 한다고 보고하고 있으나 PEG400에 비해 그 효과가 훨씬 적다. 전술한 바와 같이 에테르결합 산소 4개 이상과 -OH결합 산

소 1개이상 또는 에테르결합 산소 5개이상일 때 $ZnCl_2$ 와 착물을 형성한다면 TTEG의 경우 3개의 에테르결합 산소와 두개의 -OH 산소, TMH, TBH의 경우 3개의 에테르결합 산소와 1개의 -OH 산소를 가지고 있으므로 $ZnCl_2$ 와의 착물형성능력이 약하다고 보아야 할 것이다.

합성안정화조제의 안정화작용. ESO는 오래전부터 PVC에 대한 안정제 또는 안정화조제로 사용되어 왔다. 보통 ESO를 안정화조제로 공업적으로 사용할 경우에는 3-5 phr을 사용하고 있다. 160℃에서의 시간에 따른 염화수소의 발생량과 안정화조제의 양에 따른 IP를 나타낸 Fig. 3에서 보는 바와 같이 본 실험에서 3 phr일 때의 IP가 280분, 5 phr일 때의 IP가 270분으로 3 phr이상에서부터 안정화효과가 거의 같은 것으로 나타나고 있으며, 3 phr까지는 ESO의 첨가량에 IP가 비례하고 있다. 또한 ESO의 안정화효과는 Figs. 1-2 및 Table 1을 참조해 볼때 PEG200의 안정화효과와 비슷하거나 약간 낮으며, PEG400보다는 훨씬 낮지만 TMH, TBH, TTEG, PEG600, PEG1000, PEG1500보다는 높은 것으로 나타났다.

에폭시화합물에 의한 안정화작용은 탈리되어 나온 염화수소와의 반응에 의한 chlorohydrin의 형성, 불안정한 염소와의 치환반응에 의한 에테르형성, 안정제의 안정화작용 이후 발생하는 금속염화물과의 착물형성, PVC주쇄에서 탈리된 염화수소의 안정제로의 전달 등을 들 수 있다.^{12,13} 따라서 본 연구에서는 $ZnCl_2$ 와 착물을 형성할 수 있는 oxyethylene기와 에폭시기를 동시에 가지고 있는 epoxidized TBH oleate(에폭시당량=687.28 g/당량)와 epoxidized PEG200 dioleate(에폭시당량=487.53 g/당량)를 합성하여 이것을 안정화조제로 사용해 보았다. 이들 합성물의 산가는 모두 0에 가까운 값이었다. Epoxidized TBH oleate 3 phr을 가했을 때 oxyethylene부분인 TBH는 1.34 phr에 해당하며, 에폭시부분은 에폭시당량으로 계산할 때 ESO 1 phr에 해당되므로 이들 각각에 대해서 IP를 측정하여 합성안정화조제 3 phr의 IP와 비교하

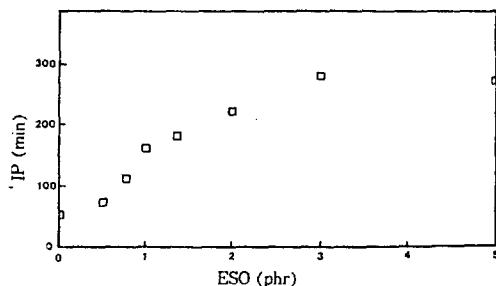


Fig. 3. The induction period of PVC compounded with DOP(20 phr), Zn/Ca(2/1)-stearate (3 phr), and ESO at 160℃.

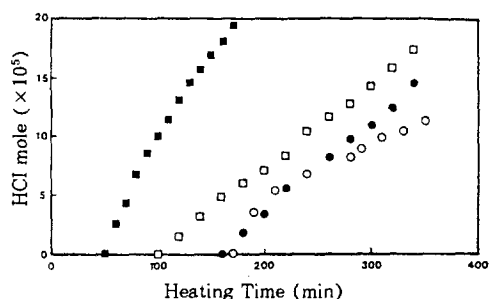


Fig. 4. The dehydrochlorination of PVC compounded with DOP (20hpr), Zn/Ca(2/1)-stearate (3phr), and costabilizer at 160℃ (■: none, □: TBH 1.34 phr, ●: ESO 1 hpr, ○: Epoxidized TBH oleate 3 phr).

였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

이때 합성안정화조제 3 phr의 IP는 170분으로서 TBH 3 phr의 IP 130분에 비하면 40분이 연장된 것이지만 본 연구에서 가장 긴 IP를 가지는 PEG400 3 phr이나 ESO 3 phr에 비하면 상당히 낮은 값이다. 또한 TBH 1.34 phr의 IP는 100분, ESO 1 phr의 IP는 160분이었다.

이것은 TBH를 기준으로 보면 도입된 에폭시기에 의해서 IP가 70분 증가된 것이지만 ESO를 기준으로 보면 도입된 oxyethylene기에 의한 IP의 증가는 10분에 불과하다. 이것은 전술한 바와 같이 TBH가 $ZnCl_2$ 와 완전한 착물을 형성하지 못하여 안정화효과면에서 ESO에 비해 상대적으로 낮기 때문이다.

안정화조제로 쓰이는 에폭시화합물은 보통 200-

300정도의 에폭시당량을 가지고 있으므로 oxyethylene과 에폭시를 공유하는 합성안정화조제의 에폭시양을 높이기 위해서 monoalcohol의 TBH대신 디올인 PEG를 사용하는 것이 바람직 하다. 따라서 디올중 비교적 분자량이 작고 oxyethylene 단위의 안정화효과를 기대할 수 있는 PEG200을 TBH대신 사용하여 다시 합성안정화조제를 합성하였으며 이것을 안정화조제로 사용하였을 경우의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 합성안정화조제 즉, epoxidized PEG 200 dioleate(에폭시당량 = 487.53 g/당량) 3 phr에 대한 IP는 250분이었으며, PEG200 0.718 phr에 대한 IP는 170분, ESO 1.588 phr에 대한 IP는 200분이었다. 여기서 PEG200 0.718 phr은 합성안정화조제 3 phr중의 oxyethylene 부분의 양이며, ESO 1.588 phr은 합성안정화조제 3 phr중의 에폭시양에 해당된다.

PEG200을 기준으로 보면 도입된 에폭시기에 의해서 IP가 80분 증가하였으며, ESO를 기준으로 보면 도입된 oxyethylene기에 의해서 IP가 50분 증가하였다. 이것은 앞의 epoxidized TBH oleate의 경우보다 더 큰 IP의 증가이다. Epoxidized PEG200 dioleate 3 phr 중의 PEG200 부분은 0.718 phr로서 epoxidized TBH oleate 3 phr 중의 TBH부분(1.34 phr)보다 양은 적지만 PEG200의 IP가 70분이 더 길다. 이것은 앞에서도 논의된 바와 같이 PEG200이 TBH보다는 $ZnCl_2$ 와 더 잘 착물을 이룰 수 있다는 사실에 기인된 것이다. 또한 monoester대신 diester로하여 분자내에 더 많은 에폭시 그룹을 도입할 수 있었으며, 따라서 에폭시 그룹에 의한 안정화효과도 epoxidized TBH oleate보다 증가되었다.

PEG400/ESO 혼합계 안정화조제의 안정화작용. ESO를 1 phr로 고정시키고 PEG400의 첨가량을 0.357 phr, 0.5 phr, 0.75 phr, 1 phr로 변화시켜가면서 IP를 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 IP는 PEG 400의 첨가량이 증가함에 따라서 직선적으로 증가하며 ESO 1 phr/PEG400 0.75 phr의 IP는 300

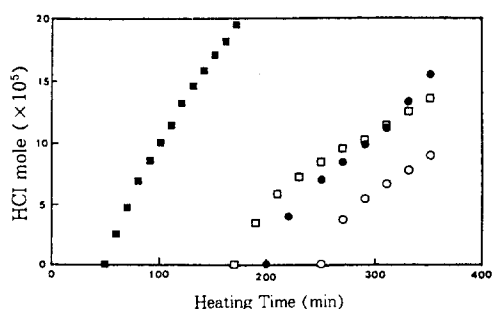


Fig. 5. The dehydrochlorination of PVC compound with DOP (20phr), Zn/Ca(2/1)-stearate (3phr), and costabilizer at 160°C (■: none, □: PEG200 0.718 phr, ●: ESO 1.59 phr, ○: Epoxidized PEG200 dioleate 3 phr).

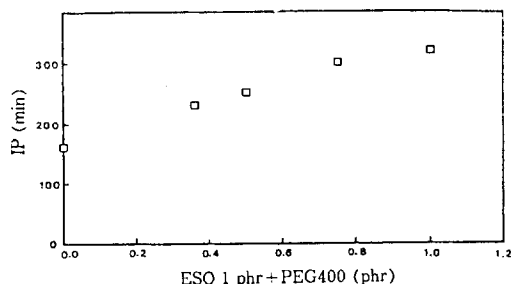


Fig. 6. The induction period of PVC compounded with DOP(20 phr), Zn/Ca(2/1)-stearate (3 phr), and ESO 1 phr/PEG400 at 160°C.

분으로 ESO 3 phr만을 단독으로 사용했을 때보다 더 긴 IP를 나타내었다.

ESO는 안정화조제외에 가소제, 혼련을 위한 윤활제등의 역할도 하므로 공업적으로는 5 phr까지 쓰이고 있으며¹⁴ 이러한 특별한 목적은 별도로 하고 ESO가 단지 열안정화조제로서만 쓰인다면 3 phr에서 가장 긴 IP를 가짐을 앞의 실험을 통해서 알았다. 그러나 ESO/PEG400 혼합계의 안정화조제를 도입하면 보다 좋은 열안정성을 나타내면서도 ESO의 양을 오히려 1 phr로 줄일 수 있다. 또한 PEG400을 안정화조제로서 단독 사용할 경우, PEG계의 안정화조제는 수용성 고분자이므로 안정화조제가 수분을 흡수하거나 물에 용출될 가능성도 있기 때문에 내수성이 요구되는 곳에는 사용

Table 2. Water Resistance^a of PVC Sheets^b

Co-stabilizers	Percent absorbed(%)	Percent loss(%)
none	0.396	0.042
ESO 0.5 phr	0.376	0.000
ESO 1 phr	0.466	0.078
ESO 2 phr	0.561	0.000
ESO 3 phr	0.567	0.052
ESO 1 phr+PEG400 0.36 phr	1.202	0.041
ESO 1 phr+PEG400 0.5 phr	1.705	0.307
ESO 1 phr+PEG400 0.75 phr	1.915	0.220
ESO 1 phr+PEG400 1 phr	2.458	0.281
PEG400 0.25 phr	1.073	0.260
PEG400 0.5 phr	1.547	0.148
PEG400 0.75 phr	2.109	0.321
PEG400 1 phr	2.238	0.239
PEG400 2 phr	3.571	0.481
PEG400 3 phr	4.548	0.581

^a Temperature : 50°C ± 0.02°C, Soaking time : 24 hrs.

^b Plasticizer : 20 phr, Stabilizer : 3 phr.

할 수 없다. 따라서 PEG400/ESO혼합계 안정화조제를 사용하면 PEG400의 함량을 줄이고 내수성이 있는 ESO를 보충함으로써 ESO 단독으로 사용할 때보다는 내수성이 떨어지지만 PEG400 단독 사용할 때보다 내수성의 향상을 꾀할 수도 있다.

실제로 PEG400 2 phr를 안정화조제로 사용했을 때 얻을 수 있는 열안정성을 ESO 1 phr/PEG400 0.75 phr계에서 얻을 수 있었으며 PEG400 3 phr에 대응하는 안정성은 ESO 1 phr/PEG400 1 phr에서 얻을 수 있었다. 또한 내수성의 향상을 알아보기 위해 별도로 내수성 실험을 실행하였다.

Table 2는 안정제 및 안정화조제들을 배합한 PVC쉬이트의 내수성 실험결과로서 추출율(%)은 PVC쉬이트내의 내용물의 용출을 의미하며 흡수율(%)은 흡수된 물의 양을 의미한다.

PEG400만을 첨가한 PVC쉬이트의 흡수율은 PEG400을 넣지않은 PVC쉬이트의 흡수율의 2.5배에서 11배 정도의 값으로 나타났다. 이것은 안정화조제로 사용된 PEG400이 주쇄내에 친수성기를 가지고 있기 때문이며 PEG400의 첨가량이 증가할수록 흡수율은 증가한다. 또한 추출율도 PEG

400의 첨가량이 증가할수록 일반적으로 증가하는 추세를 보이고 있는데 이것 또한 PEG400의 친수성 성질로부터 설명될 수 있다.

PEG400 2 phr와 열안정화면에서 동등한 효과를 내는 ESO 1 phr/PEG400 0.75 phr혼합계 안정화조제를 사용한 PVC쉬이트의 흡수율과 추출율은 PEG400 2 phr만 단독으로 사용한 PVC쉬이트의 흡수율과 추출율에 비해 훨씬 적다. PEG400 3 phr도 같은 결과이다. 그러나 PEG/ESO혼합계 안정화조제는 ESO가 단독으로 쓰일 경우의 내수성에 비하면 다소 내수성이 저하되었지만 같은 열안정효과를 내는 PEG400에 비하면 내수성은 향상되었다고 볼 수 있다. 따라서 공업적인 제품에 있어서 내수성이 요구되는 경우는 PEG400을 단독으로 사용하는 것보다는 ESO/PEG혼합계의 안정화조제를 사용하는 것이 훨씬 유리하다.

결론

1) PEG400은 무독성 안정제인 Zn/Ca 비누계에서의 PVC 열안정성을 5배 내지 6배 향상시켰으며 PEG계 안정화조제의 효과는 아래의 순서와 같았다.

PEG400 > PEG200 > PEG600, PEG1000, Epoxidized PEG200 dioleate > PEG1500 > TTEG, Epoxidized TBH oleate > TBH, TMH

2) 폴리에테르중 가장 큰 안정화효과를 가지는 PEG400과 ESO를 동시에 안정화조제로 쓴 PEG400/ESO혼합계의 안정화조제는 안정화효과의 감소없이 PEG는 물론 ESO의 양을 줄일 수 있었으며, PEG400을 단독 사용할 때보다 더 좋은 내수성을 얻을 수 있었다.

3) ESO만을 단독으로 사용할 때는 PEG400 또는 PEG400/ESO 혼합계 안정화 조제를 사용하는 것보다 열안정화 효과는 떨어지지만 내수성은 이들에 비해 우수하다.

참 고 문 헌

1. 김기엽, 이동호, 박종욱, 노익삼, *폴리머(Korea)*, **18**, 1021 (1994).
2. 김기엽, 이동호, 박종욱, 노익삼, *폴리머(Korea)*, **18**, 1030 (1994).
3. 박종욱, 노익삼, *폴리머(Korea)*, **19**, 340 (1995).
4. T. W. Findley et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 412 (1945).
5. J. Sears, "The Technology of Plasticizers", p. 956, John Wiley & Sons, Inc., 1982.
6. M. K. Naqvi, P. A. Unnikrishnan, Y. N. Sharma, and I. S. Bhardwaj, *Eur. Polym. J.*, **20**(1), 95 (1984).
7. V. D. Daniels and N. H. Rees, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2115 (1974).
8. B. Ivan and J. P. Kenney, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2177(1983).
9. T. Iida, M. Nakanish, and K. Goto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 235, 243 (1975).
10. H. Tadokoro, *Polymer*, **25**, 147 (1984).
11. Y. Takahashi and H. Tadokoro, *Macromolecules*, **6**, 672 (1973).
12. T. Iida, J. Kawato, K. Maruyama, and K. Goto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2355 (1987).
13. D. F. Anderson and D. A. Mckenzie, *J. Polym. Sci., A-1*, **53**, 567 (1981).
14. W. S. Penn, "PVC Technology", 3rd ed., p. 188, Applied Science Burking, 1971.