

# 무독성 Mg/Al계 이중층상구조 금속수화물 적용 PVC용 열안정제 개발에 관한 연구

안태광\*, 김희수\*\*

\* 혜전대학 소방안전관리과, \*\* 신원화학(주) 기술연구소  
e-mail: ahntank@hanmail.net

## A Study on the research of nontoxic Mg/Al series metallohydrates complex with double layer structure for PVC resins.

Ahn Tae-kwang\*, Kim hee soo\*\*

\* Dept. of fire safety, Hyejeon College,

\*\* Research Center of Sinwon Chem. Co., Ltd.

### 요 약

500나노 입자 및 기본 물성이 우수한 이중층상구조금속수화물(LDH)를 합성하고 PVC 수지에 적용하여 고온, 저온열안정성 및 가공특성으로 인장강도, 신율, 체적저항 등이 우수한 시제품을 합성한 후 개발한 이중층상구조금속수화물(LDH) 시제품을 사용하여 무독성안정제(금속석검계), 내외부활제류, 가공조제, 산화방지제 등 기타 첨가제 등을 사용하여 PVC수지에 적용하여 수지배합에 따른 시험편을 제작하여 배합비별로 고온, 및 저온열안정성, 체적고유저항, 가공성(인장강도, 신율 등), 내후성, 초기 착색성 등 물성, 기계적 가공특성 및 성능이 우수한 할로겐수지용 무독성배합을 개발한다.

최종적으로 개발한 이중층상구조금속수화물(LDH)을 사용하여 제조하여 PVC 수지의 열안정성 및 기계적 가공특성이 우수한 중금속계대체용 무독성복합열안정제를 개발하였다.

### 1. 서 론

PVC 수지 성형품에 열과 빛에 대한 안정성을 부여하기 위한 목적에서 수많은 열안정제가 제안되고 연구 중에 있다. 특히, 할로겐화 수지 성형품은 다른 수지 성형품보다 열, 빛에 대하여 더 불안정하며 대표적인 할로겐화수지인 PVC에 대한 분해 메커니즘은 다음과 같다. PVC의 분해는 PVC가 열이나 광의 Energy에 의해 탈 HCl되어 발색 단인 Polyene 구조 형성(착색원인) 또는 주쇄의 절단, 가교 등을 일으켜 물성변화를 일으키는 것을 말한다. PVC의 분해는 Polymer 분자내의 취약부분 다시 말해 말단이 중결합, 측쇄 결합부, 분기점 등에서 열 또는 광 등에 의해 탈 HCl이 되는데 이것은 Aryl 공명에 의한 소위 Zipper 반응에 의해 이중결합이 연속된 Polyene 구조를 형성한다. 위에서 설명한 열화에 의한 PVC의 물성변화를 표 1에 나타내었다. 이와 같은 PVC의 분해를 방지하기 위하여 내열안정제가 사용되는데, 내열안정제는 HCl 가스를 얼마나 신속하게 포획 및 제거하느냐가 할로겐수지에 대한 내열안정제의 성능을 가늠한다. PVC의 내열 안정제의 주류를 이루고 있는 연계 안정제로는 금속석검(Pb-st, DBL)을 제외한 Pb계 무기안정제로 TLS(이염기성 유산염)

표 1 열화에 의한 폴리머의 물성변화

화학적 구조변화	물성 변화
주쇄(Main Chain) 절단	기계적강도 저하, 점도 저하 분자량 감소, 연화 및 착색
가교(Cross-linking)화	탄성저하, Gel화, 착색, 용융점도 증가
분지(Side Chain)화	결정화도 변화, 착색, 전기적 특 성 저하

DLP(이염기성 아린산염)가 대표적인데, DLP는 창문틀의 주 안정제로 사용되며 활성부여를 위해 보조안정제를 사용한다. 이것은 내열성 및 전기절연성이 양호하고 안료적 성능을 가져 피복력이 크다. 또한 내후성이 우수하고 액상 안정제보다 가격이 저렴한 것이 장점이나 투명제품을 얻을 수 없고 상용성이 없어 2차 응집으로 인한 분산성 문제가 꽤 코팅이 요구된다. 안정제는 예외적 기능을 가지고 있고 산화방지효과로 최초 형성된 라디칼을 환원시켜 주는 역할을 하며, HCl을 중화해 생성된 HCl에 의한 자촉 작용을 방지함과 동시에 불안정한 위치의 Cl을 치환하여 분해반응 진행을 방지한다. 이런 기능을 하는 안정제로는

Zn, Pb, Cd 계 금속비누 및 Sn계가 사용되며, 치유적 기능을 수행하는 안정제로는 손상되어 생긴 이중결합이나 Polyene내부에 부가반응을 통한 분해방지기능을 한다. 또 생성된 금속염화물(자촉작용이 있는)의 제거에 사용되며 Ba, Mg, Na계 금속비누 및 Sn계 안정제가 치유적 기능을 보유하고 있다. 이 이외에도 많은 합성 및 응용예가 진행되고 있다.<sup>1-4)</sup> 내열 안정제는 DBA(Dibutylaurate)와 같이 염산발생을 억제하는 성질과 Pb계와 금속석검계와 같이 발생염산의 포획, 이중결합에서의 부가, 불안정점 치환 등의 성질을 가지고 있으며 실제로 안정제는 PVC의 노화방지 뿐만 아니라 PVC의 성형법, 제품의 종류에 많은 영향을 미친다. 따라서 안정제로 사용되기 위해서는 여러가지 물성이 요구되는데 액상의 경우 투명성이 양호하며 이물이 없어야 하고, 점도는 낮으며 동결기 침전이 없어야 한다. 근래 들어 환경 호르몬에 대한 깊은 관심을 보이고 있는 가운데, EU국가들은 유해물질을 함유한 PVC 열안정제 규제를 강화하고 있으며, Cable, 자동차, 전선, 창문틀 등에 급속히 무독성 열안정제가 증가하고 있으며, 국내에서도 규제 움직임을 보인다. 또한, 일부는 무독성 열안정제 사용이 상승하고 있는 추세이다. PVC수지에 대한 무독성 열안정제의 종류는 다양하나 Sn계 안정제는 특성은 우수하지만 독성의 관점에서 첨가량이 제한되고 있으며, 제품단가가 높은 결점이 있으며 특히 대부분 수입에 의존하고 있다. 금속석검은 단독으로 내열성 및 기타 특성들이 떨어짐으로 복합 안정제로 사용하는데, 이 중 많이 사용되는 Ca-Zn계, K-Zn계, Na-Zn계 안정제는 그 독성이 극히 적고, 값이 싸다는 이점은 있지만, 열안정성 개선의 효과가 적은 결점이 있다. 이상과 같은 상황 하에서, 층상구조의 금속수화물을 PVC수지에 첨가한 결과 투명성, 분산성과 열안정성이 아주 우수하다는 연구 결과들이 나오고 있다. 이 이중층상구조금속수화물(이중층상구조복합수화물, 층상복합금속수화물)은 독성이 없는 마그네슘, 알루미늄, 아연 등의 무독한 성분으로 되어있어 친환경적 내열보강제로 적합할 것으로 판단되며, 이 층상복합수화물의 구조상 염소의 흡착 능력이 우수하고, 수지의 고유특성을 저해하지 않는 특성이 있어, 이들을 합성, PVC수지에 적용, 열적, 기계적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 및 분석

### 2.1. Mg/Al계 이중층상구조금속수화물 합성

實驗裝置는 Pyrex로 제조된 환저형 플라스크를 이용한 혼합 반응기와 고압반응기로 크게 나누어지며, 1차 혼합 반응기는 원료 혼합 및 반응시키는 반응기이며, 반응기 용량은 3L 또는 5L이고, 교반기는 HANA Instrument 사 제품으로 최대 1,000RPM이상 까지 교반할 수 있다.

高壓反應器(Autoclave)는 국내 리액션 엔지니어링사 R-201 Series(2L와 10L, 최대온도 600℃, 최대압력 6,000psi)를 사용하였으며, 합성에 사용된 원료는 시약급

및 공업용으로 병행하여 진행하였으며, 주로 다음과 같은 원료를 사용하였다.

Mg이온 공급원은 Mg(OH)<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub>, MgCO<sub>3</sub>, Al 이온 공급원은 AlCl<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, NaAlO<sub>2</sub>을, Zn 이온 공급원 : ZnO, ZnCl<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub> 을, 무기산은 HNO<sub>3</sub>, HCl, CH<sub>3</sub>COOH을, 그리고 알칼리금속염으로는 KOH, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH과 층간음이온 공급물질로 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, 등을 사용하였으며, 표면처리제로는 C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH, Na-St, Zn-St을 사용하여 합성 및 표면처리를 실시하였다.

Mg(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>와 물이 혼합된 Alkali 용액과 MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>가 용해된 Acid Solution을 10L 수열반응기에 혼합한 뒤 pH 8.0~10.0사이로 맞추기 위해 NaOH를 약간 투입하였다. 90분정도 더 혼합한 뒤 층간음이온 물질인 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>를 약 90분 반응시킨 후 200℃로 승온하여 5시간 동안 반응하여 LDH를 합성하였다.

### 2.2. 이중층상구조금속수화물의 표면처리 실험

이를 여러 가지 표면처리제와 조건으로 표면처리 개발 실험을 하였다. 표면처리제로는 먼저 지방산계 표면처리제는 용융점이 모두 50~70℃사이임으로 표면처리온도를 70~80℃로 하고 시간은 60~120분 사이로 하였다. 또한 커플링제로 비닐계 Silan, 아민계 Silan을 사용하였다. 비닐계 실란은 표면처리시 고용분 함량을 기준으로 0.15~0.3%를 50~60℃에서, 아민계 실란의 경우 0.2~0.3%를 50~60℃에서 습식 표면처리 기술을 이용하여 제조하였으며, 금속석검계 표면처리제로 주로 Na-St, Zn-St를 사용하였으며, Na-St는 약 80℃의 온도에서, Zn-St는 약 130℃ 온도 조건에서 90분이상 표면처리를 실시하였다.

### 2.3. 이중층상구조금속수화물의 PVC 적용 물성실험

#### 2.3.1. 고온내열성

PVC : 100g, DOP : 30g, TiO<sub>2</sub> : 3g, 첨가제 : 1.5g, 시료 : 1.5g으로 배합하여 사전에 190℃온도로 예열된 mixing roll에서 sheet를 제조 후 시험편을 각각 제작하였다. PVC Resin에 이중층상구조금속수화물 시제품들의 첨가하여 불투명 sheet를 만든 후 Mathis Oven을 사용하여 200℃에서 90분간 고온 열안정성을 조사하였다.

#### 2.3.2. 저온내열성

시제품에 대하여 136℃에서 72~168시간 저온 열안정성을 시험한 시험편을 Colormeter (Minolta CM-3500d)로 측정하여 ΔE값을 얻었다.

#### 2.3.3. 인장특성 시험

각각의 합성조건 변화에 따라 합성된 이중층상구조금속수화물제품을 3%첨가하였고, 가소제 함량을 30%첨가했을 때 PVC 적용 인장특성을 조사하였다. 인장시험은 Instron

4466으로 시험하였고 시험편은 KSM 3006 2호형 시험편으로 실시하였다. cross head speed를 200mm/min, gauge length 25mm, grip distance 80mm로 하여 시험을 실시하였다. 이 외에 분산성 및 체적저항을 등도 각각 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 이중층상구조금속수화물 합성 제조

LDH 제조 과정은 Mg(OH)<sub>2</sub> : 순도 99%, Al(OH)<sub>3</sub> 순도 : 99.5%와 선택적으로 ZnO(순도 : 99.7%)을 물과 혼합시킨 Alkali Solution과 MgCl<sub>2</sub>용액(순도 30%), AlCl<sub>3</sub>무수물(순도:99%)이 용해된 Acid Solution을 5m<sup>3</sup>수열반응기에 서서히 투입하여 혼합반응 한 다음, pH 8.5~9.5 사이로 맞추기 위해 NaOH(Ca(OH)<sub>2</sub>)를 소량 첨가하였다. 30분정도 교반하면서 혼합한 후 층간 음이온 물질인 NaHCO<sub>3</sub>를 소량씩 투입하면서 약 60분간 반응시킨 다음, 온도를 150~200℃로 승온하여 5시간 이상 숙성반응 하였다. 숙성반응 종료 후 냉각하여 표면처리 및 세척/탈수단계를 거친 후 건조 과정을 거쳐 시제품을 합성하였다. 이들 합성조건을 표 2에 보였다.

표 2. 이중층상구조금속수화물(LDH) 합성조건

NO	구 성	표면처리제	몰비
LDHT-1	Mg-Al-CO <sub>3</sub> 계	Stearic acid 2%	Mg/Al : 2.1/1
LDHT-2	Mg-Al-CO <sub>3</sub> 계	Stearic acid 2.5%	Mg/Al : 2.15/1
LDHT-3	Mg-Zn-Al-CO <sub>3</sub> 계	Stearic acid 3.0%	Zn 1
LDHT-4	Mg-Al-CO <sub>3</sub> 계	Na-St 3.0	Mg/Al : 2.2/1
LDHT-5	Mg-Al-CO <sub>3</sub> 계	Zn-St 3.0%	Mg/Al : 2.3/1
LDHT-6	Mg-Al-CO <sub>3</sub> 계	Zn-St 3.5%	Mg/Al : 2.05/1

#### 3.2 LDH에 대한 물성 분석 (몰비, 평균입경)

이중층상구조금속수화물에 대한 물리/화학적 특성 분석은 표 3에 정리하였다.

합성조건별 LDH에 대한 특성에서 있어 pH는 8.0~8.5 사이로 합성하였으며, 제품색상에 있어 색도 L값은 99이상의 결과를 얻었으며, pH를 높은 조건에서 합성 했을 때는 입자가 작은 결과를 얻었다. M(II)/M(III) 몰비는 2.12~2.46로 합성하였으며, 평균입경은 350~520 나노사이즈의 입자가 형성되었다. 이들을 SEM 사진으로도 확인하였다.

### 3.3. PVC 수지 적용 물성 시험 결과

#### 3.3.1. 내열성 시험결과

##### ① 고온내열성

PVC : 100g, DOP : 30g, TiO<sub>2</sub> : 3g, 첨가제 : 1.5g, 시료 : 1.5g으로 배합하여 사전에 190℃온도로 예열된 mixing roll에서 sheet를 제조하여 시험편을 준비한다.

PVC Resin에 DLHs 유형별로 첨가하여 불투명 sheet를 만든 후 Mathis Oven을 사용하여 200℃에서 90분간 고온 열안정성을 실시한 결과 모두 초기착색 방지능력 및 고온 열안정성이 Target제품 (A) 동등이상으로 우수함을 알 수 있었다.

##### ② 저온내열성

시제품에 대하여 136℃에서 72~168시간 저온 열안정성을 시험한 시험편을 Colormeter(Minolta CM-3500d)로 측정하여 ΔE값으로부터 Target 제품인 (A)와 비교했을 때, 비교적 동등 이상의 저온 열안정성 양호한 결과를 얻었다.

#### 3.3.2. 인장시험 및 신율 결과

DLH 합성 유형별로 target 제품인 Alcamizer-1과 비교하였으며, 이들 PVC 적용에 따른 인장시험을 실시하였으며, 이들시험은 cross head speed를 200mm/min, gauge length 25mm, grip distance 80mm로 하여 시험을 실시하였다. 이에 대한 결과를 표 5에 나타내었다. 6개의 합성 DLHs에 대한 인장강도 및 파단신율, 인장탄성을 값들은 모두 target 제품에 비하여 큰 값들을 가짐을 알 수 있었다. 또한 이중층상구조금속수화물 분말이 PVC수지 내에 골고루 분산이 잘 일어나면 파단신율이 증가함을 알 수 있는 지표로도 사용된다. 따라서 이들 파단신율을 비교해보면 오차 범위 내에서 target 제품 (A)과의 차이가 없음을 확인할 수 있었다.

표 5 DLH의 유형별 인장시험 data

NO	인장강도 (kgf/cm <sup>2</sup> )	신율 (%)	인장탄성률 (kgf/cm <sup>2</sup> )
A	123.3±4.5	87.5±10.2	2,603.6±249.8
LDHT-1	129.4±9.7	89.3±13.3	2,548.7±259.0
LDHT-2	121.2±7.5	87.8±26.0	2,727.4±279.6
LDHT-3	111.9±6.5	85.8±21.8	2,526.7±175.6
LDHT-4	127.4±6.6	86.2±17.9	2,601.3±97.0
LDHT-5	121.7±9.0	89.9±22.0	2,590.9±239.1
LDHT-6	120.5±8.3	86.5±16.8	2,690.1±215.5

3.3.3. 분산성 시험 결과

위의 인장시험 시편을 활용하여 이중층상구조금속수화물 합성품을 PVC수지에 적용한 분산성을 SEM 사진으로 관찰할 수 있다. 그 결과를 아래의 그림 20.에 나타내었다. 이들 결과 PVC 수지 내에서 계면이 형성되지 않고, 전반적으로 모든 시제품이 고르게 잘 virgin resin 대비 90이상 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

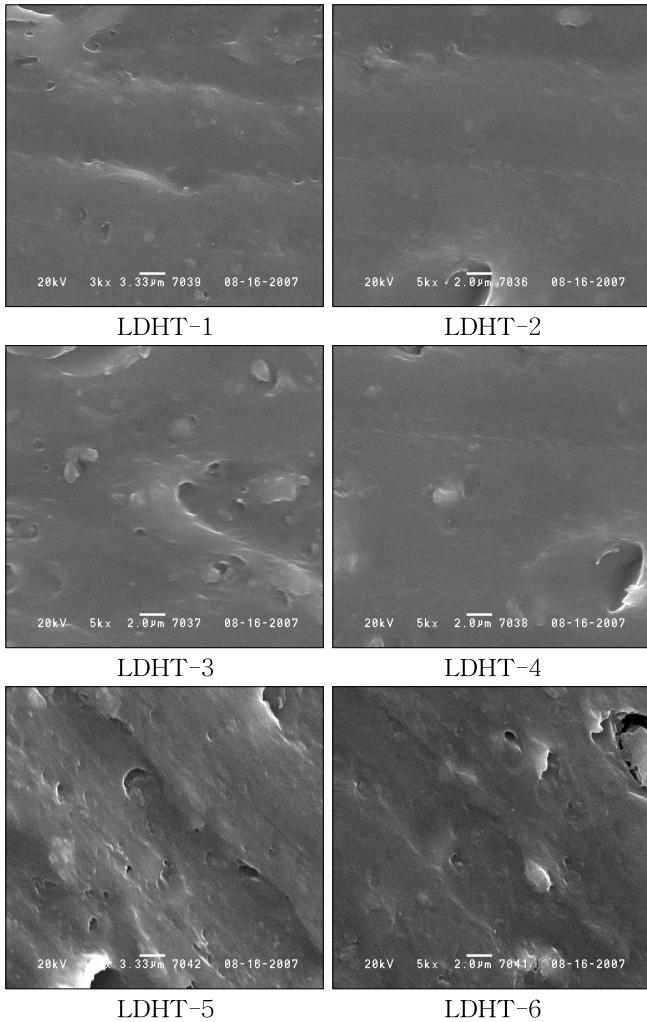


그림 4 DLH 유형별 PVC 적용 SEM 사진

3.3.4. 체적저항 시험 결과

PVC : 100g, DOP : 30g, TiO<sub>2</sub> : 3g, 첨가제 : 1.5g, 시료 : 3g으로 배합하여 사전에 190℃온도로 예열된 mixing roll에서 sheet를 제조하고, 1mm 두께의 시험편을 절연저항측정기를 이용하여 체적저항을 측정한 결과 전체적으로 볼 때 비교품인 (A) 보다 우수한 체적저항 값을 보이고 있으나, LDHT-4는 낮은 체적저항 값을 보였다.

4. 결 론

(1) LDH 합성에 있어 금속수산화물 단독 및 무기산을 이용했을 때 수산화알루미늄 결정 피크로 보이는 미반응물이 발생되었다. 이를 개선하기 위해 소량의 금속염을 투입한 결과 미반응물이 생성되지 않음을 알 수 있었으며, 금속염 중 염화알루미늄, 질산알루미늄 등 알루미늄염을 수산화알루미늄 몰 대비 1:1~3:1사이로 투입시 이상적인 LDH의 물성을 나타냈다.

(2) 내열성을 향상시키기 위해 Zn화합물을 첨가했을 시 우수한 내열성 및 고분자에 대한 물성을 가지는 것을 발견할 수 있었으며, 0.5몰을 초과했을 시 미반응 산화아연 결정이 검출되어 오히려 내열성을 떨어뜨리는 것으로 나타났다.

(3) 시제품을 PVC수지에 적용한 결과, LDHT-6은 고온, 저온 내열성에서는 Target 제품보다 동등이상의 우수한 결과들을 얻었으며, 반응 시간을 줄인 것과 pH에 변화를 준 것은 내열성이 떨어지는 경향이 있었고, 인장시험과 분산성에서는 큰 영향을 주지 않았음을 발견할 수 있었다.

따라서 본 시제품합성 실험에 의해 개발된 나노사이즈 LDH는 평균입경이 SEM 관찰시 300~450nm를 갖고 있으며, 할로겐수지에 대한 높은 열적안정성을 가질 뿐만 아니라 Target 제품보다 인장특성 및 분산성이 동등이상으로 나와 친환경 무독열안정제의 기본물질인 LDH를 시제품으로 선정하여 중금속계 대체용 열안정제에 적용할 것입니다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 2006년도 청정기술개발 보급사업으로 수행된 과제의 일부이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] 송원근, 안태광, 송석근, 김희수, “하이드로탈사이트의 제조방법”, 대한민국 특허, 10-0775602, 2007.11  
 [2] Santosa, S.J., Kunarti, E. S., “Synthesis and Utilization of Mg/Al hydrotalcite for removing dissolves humic acid”, J. of Appl. Surface Sci., 254(23), pp. 7612-7617, 2008.  
 [3] Zhang, Y. ; Zhang, L. ; Chen, H., “Preparation and characterization of poly (acrylic acid-co-acrylamide)/hydrotalcite nanocomposite super- absorbent”, Journal of chemical industry and engineering (China), 59(6), pp.1565-1570, 2008.  
 [4] Yu, Z., Chen, D., Ronning, M., Totdal, B., Vralstad, T., Ochoa-Fernandez, E., Holmen, A., “Large-scale synthesis of carbon nanofibers on Ni-Fe-Al hydrotalcite derived catalysts”, J. Applied catalysis., 338(1/2), pp.147-158, 2008.