



第一 오래전 부터 쓰이기 始作한 鉛白( $PbO \cdot H_2O \cdot 2PbCO_3$ )은 加工溫度가 높고 炭酸가스가 發生하여 製品을 多孔質로 만드는 缺點이 있다. 3鹽基性黃酸鉛( $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ )는  $PbO$ 含量이 約 90%로 높으며 값이 싸서 많이 쓰이고 있다. 2鹽基性亞磷酸鉛 ( $2PbO \cdot PbHPO_3 \cdot 1/2H_2O$ )도  $PbO$ 含量이 約 90%로 持續的인 還元能을 갖고, 熱安定성과 同時에 光安定성이 優秀하다. Ortho珪酸鉛과 silica-gel 共沈體( $PbSiO_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$ )의  $m$ 가 2.5附近의 것은 軟質 PVC에 가까운 屈折率을 갖고 半透明이어서 乾燥한 感觸을 주나 吸濕性이 있으므로 注意하여야 한다.

## (2) 金屬石鹼類

鉛, cadmium, barium, 亞鉛, calcium等과 스테아린酸, 라우린酸, 나프텐酸, 2-에틸헥실酸 또는 폴리페놀等과의 金屬石鹼類가 安定劑兼 滑劑로서 쓰인다.

스테아린酸鉛은 正鹽( $PbC_{18}H_{35}O_2$ ) 또는 2鹽基性鹽( $2PbO \cdot Pb(C_{18}H_{35}O_2)_2$ )로서 利用되며 正鹽은 100~110°C에서 完全히 融解하나 2鹽基性鹽은 加工溫度에서는 融解하지 않고 軟化된 固相으로서 混合物의 滑性에 도움을 준다. Barium 石鹼은 持續的인 熱安定성을 갖고 있으며, 카르미움石鹼은 單獨으로는 熱安定성이 좋다고는 할수 없으나 初期發色の 防止나 光安定化에는 效果가 있어, 이 두가지를 組合시킨 複合鹽은 相乘效果를 나타내 透明 내지 밝은 色の 配合에 흔히 쓰이고 있다.

Calcium石鹼과 亞鉛石鹼은 安定效果는 적으나 無毒이거나 毒性이 적으며, 칼시움과 亞鉛의 複合鹽에서는 無毒性安定劑가 만들어지고 있다. 또한 이와같은 金屬石鹼에 chelator나 epoxy化合物等의 補助安定劑 또는 粘度降下劑等을 配合한 液狀複合安定劑가 開發되어서 페이스트用으로 便利하게 쓰이고 있다.

## (3) 有機錫化合物

Dibutyl tin dilaurate, dibutyl tin malate, dibutyl tin mercaptide 등이 代表的인 것으로 最近에는 無毒用으로 dioctyl tin化合物도 開發되어 있다. 前者 두가지보다 高價이지만 第一 強力한 熱安定效果를 갖고 있어 우리와 같이 透明한 配合에 많이 쓰인다. 이것은 液狀으로 PVC에 相溶하므로 페이스트用으로 쓰기가 좋다. Mercaptide는 現在 알려진 가장 強力한 安定劑이나 高價이며 獨特한 냄새가 있으며 黃汚染을 일으키는 缺點이 있다.

이 以外에 epoxy化合物이나 alkyl aryl phosphite와 같은 chelator내지 抗酸化劑가 그 自體에는 큰 安定效

果가 있는것은 아니나 金屬石鹼類와 組合하면 어느 程度 安定性を 向上시키는 境遇가 있어 主安定劑에 併用시켜서 補助安定劑의 役割을 하도록 한다. 卽, cadmium, barium, epoxy 또는 chelator를 組合시킨 것이 代表的인 것이다.

## 2. 페이스트用 安定化의 特異性

一般的으로 PVC用 安定劑에 對한 基本을 考察해 보면 페이스트에서도 다른 軟硬質 PVC와 거의 비슷하다. 卽, PVC의 安定性은 加工工程에서의 安定性和 加工製品의 使用狀態에서의 安定性으로 나누어 생각할 수 있다. 後者, 卽 硬化(cure)後의 페이스트製品의 熱과 光의 安定性은 다른 軟質製品과 틀림이 없으나 前者의 加工時의 安定劑에 必要로 하는 性質은 페이스트가 不均一分散系加工이므로 安定化에는 若干의 特別한 注意가 必要하다.

(1) 페이스트加工에서 熱을 加하는 것은 溶融工程이므로 高溫에서 있는 時間이 卽, 熱履歷이 一般 軟質加工보다 짧으므로 配合에서 強力한 安定劑를 多量으로 쓸 必要가 없다. 다시 말하면, 軟質 PVC의 calendering이나 押出加工에서는 Banbery混練에서 最終製品의 끝내기까지 적어도 150~160°C以上의 高溫에 10~30分以上 處理되거나 再生스크랩을 使用할 때에는 그 以上 더 오래 걸린다. 그러나 페이스트加工의 溶融硬化工程은 溫度가 180~190°C程度로 높으나 實際로 製品이 이와 같은 溫度에서 處理되는 時間은 spray coating 등에서 分散하는데 10分 以下이고 dipping이나 molding에도 걸어야 5分 程度밖에 걸리지 않는다.

그러나 混練, 壓延, 押出等의 軟質加工에는 多量의 摩擦熱을 發生하여 實際로 貯藏된 溫度가 加工機械의 金屬表面溫度보다 10~20°C程度 높게 나타나게 된다. 이에 反하여 페이스트加工에서는 摩擦熱은 發生하지 않고, 페이스트 自身의 溫度가 溶融爐內의 空氣溫度나 金型溫度 以下이다. 그러므로 特殊用途 以外에는 高級 安定劑를 쓸 必要性이 적으며 또한 配合量도 一般 軟質配合보다 적다. 實際作業에서는 最初에 多少의 安定率을 考慮하여 安定劑量을 若干 많이 配合하여 始作하여도 그 後 最適溶融條件(溫度, 時間等)이 決定되면 作業의 熟練度에 따라서 次次 安定劑量을 減少하여 必要한 最低量을 만들어 原料費用을 낮춘다. 勿論 페이스트加工의 스크랩은 sol로 되돌아 갈 수 없으므로 循環 再使用은 考慮할 必要가 없다.

또한 溶融時의 加熱方法도 熱分解의 危險이 적으므로 比較的 낮은 溫度에서 充分히 gel化를 시켜, 最終

으로 高溫度에서 短時間 熱處理하여 溶融을 完了시키고 最高物性を 나타내도록 努力하면 少量의 安定劑를 가장 效果的으로 活用할 수 있다.

(2) 두번째는 安定劑를 sol에 完全히 分散시키는 問題이다. 페이스트用 安定劑는 可能하면 液狀 또는 可塑劑에 可溶性인 것이 바람직 하다. 이와같은 것이 樹脂에 浸透도 容易하여 미리 可塑劑에 녹아서 樹脂에 混合된다.

다음으로 鉛鹽이나 金屬石鹼과 같은 固體粉末 安定劑는 이의 粉末粒子가 되도록 微細하여야 하며 粗粒이 含有되지 않아야 하며, 粒子들 끼리 凝集되지 않고 이들의 表面이 可塑劑로서 잘 吸着되어 簡單한 攪拌混合으로 容易하게 均一分散되는 것이 바람직하다. 다른 軟質 PVC加工에서도 같은 性質이 要求되나 이와같은 境遇에는 高溫混練時에 일어나는 剪斷作用에 依해 多少 分散시키기 어려운 粉末이어도 強力히 混練되는 過程에서 均一分散 된다. 그러나 페이스트는 粘度가 낮으며 剪斷混合效果가 弱하므로 特히 分散하기 쉬운 安定劑를 쓰는 것이 좋다.

分散하기 어려운 固體粉末安定劑는 冷三本 roll의 ink mill이나 paint mill 등으로 少量의 高粘度 可塑劑를 加해서 混練하여 完全히 分散된 페이스트狀으로 만든것을 Sol混合機에 加하는 것이 좋다. 外國에서는 安定劑 메이커가 이와 같이 加工된 것을 販賣하고 있으나 國內에서는 自家에서 小型 inkmill을 設備하거나 ink나 paint메이커에 依託 加工하는 方法도 있다. 少量이면 mortar나 搗解機로 混練하여도 좋으나 ink mill과 같이 完全分散이 안되고 作業能率도 낮다.

(3) Plastisol의 流動特性에 對한 安定劑의 影響을 보면, 安定劑가 液狀이면 resin에 強力한 溶解力을 나타내며 配合量이 적어도 sol의 流動特性이나 熟成粘度變化에는 거의 影響이 없다. 그러나 固體粉末이나 金屬石鹼類의 境遇에는 量이 增加하면 sol의 粘度, 降伏值, 流動特性等に 多少의 影響을 끼쳐 低降伏值를 바라는 데도 降伏值가 높아지거나 dilatancy가 나타나는 境遇도 있다. 이와같은 때는 安定劑의 種類나 量을 加減하여 有害한 影響을 避하도록 注意하여야 한다.

(4) 페이스트用 安定劑에는 滑性이 不必要하다. 一

表 1. 安定劑의 一般的性質

		耐熱性	耐候性	透明性	相溶性	質化性	耐水性	非아우트레드性	金屬腐蝕屬性	電絕緣性	耐硫化性	毒性	부림性	一般的用途
液狀非錫系安定劑	Cd系	○	○	○	○	○	△	◎		×	×		◎	軟質칼렌더, 페이스트
	Ba系	△	△	○	○	○		△		×	○		◎	" "
	Zn系	△	△	○	○	○	△	◎		×	○	△	◎	" "
	Cd·Ba系(Cd多)	○	○	○	○	○	△	◎	△	×	×		◎	軟質칼렌더, 페이스트
	Cd·Ba系(Ba多)	○	○	○	○	○		△	△	×	△		◎	軟質칼렌더, 페이스트
	Cd·Ba·Zn系(Cd多)	○	○	○	○	○	△	◎	△	×	×		◎	軟質, 硬質押出
	Cd·Ba·Zn系(Ba多)	○	○	○	○	○		△	△	×	△		◎	軟質칼렌더, 페이스트
	Ba·Zn系	○		○	△	○		△	△	×			◎	軟質, 硬質押出, 페이스트
有機錫系安定劑	Laurate系(純)	○	○	◎	○	○	○	△		×	◎	△	◎	軟質칼렌더, 軟質, 硬質押出
	Laurate系(變性)	△	○	◎	○	◎	○			×	◎	△	◎	"
	Malate系(純)	◎		○	△	○				×				硬質押出
	Alkylmalate系(低分子量)	◎	◎	◎	◎	◎	○		×	×	◎	△	×	"
	Alkylmalate系(高分子量)	△		○	△	○			×	×		△	×	"
	Alkylmalate系(變性)	◎	◎	◎	○	◎	○		×	×	◎		△	硬質押出
	Ether ester系	◎	◎	◎	◎	◎	○		×	×	◎		○	硬質押出, 칼렌더
	Laurate·malate複合(malate多)	◎		◎	○	◎			×	×		△	△	硬質押出
	Laurate·malate複合(laurate多)	△		◎	○	○				×	◎	△	△	"
	Mercaptide	◎	○	◎	◎	◎	○		×	×	◎	△	◎	硬質押出 軟質, 硬質칼렌더

(註) ◎ 特히 좋은 것  
○ 좋은 것  
△ 使用法에 따라 效果가 있는 것  
× 좋지 않은 것

表 2. 代表的 安定劑의 併用適性

A \ B		B													
		Tribase類	Cd Stearate	Zn Stearate	Cd Ba(Pb) Stearate	Ba · Zn Stearate	Ca · Zn Stearate	Cd系 液狀	Cd · Ba系 液狀	Cd · Ba · Zn系 液狀	Ba · Zn系 液狀	有機錫 Laurate	有機錫 Malate	有機錫 Mercaptide	Chelator類
液狀非錫系安定劑	Cd系	1			2, 3, 4, 1', 7'			1, 5, 1'	1, 5, 1'	5				1', 2', 3'	
	Ba系						1								
	Zn系	1						1, 3			1	1		1', 2', 3'	
	Cd · Ba複合(Cd多)				2, 3, 4, 1', 7'								3'	1', 2', 3'	
	Cd · Ba複合(Ba多)		5'		2, 3, 4, 1', 7'			1, 5'					3'	1', 6'	1', 2', 3'
	Cd · Ba · Zn複合(Cd多)				2, 3, 4, 1', 7'						1'		3'		1', 2', 3'
	Cd · Ba · Zn複合(Ba多)		5'		2, 3, 4, 1', 7'			1, 5'			1'		3'	1', 6'	1', 2', 3'
	Ba · Zn複合							1, 5'			1'				1', 2', 3'
Chelator	Laurate系(純)			1'	3, 7', 1', 7'				3	3			7, 1', 1, 2, 7, 1'		
	" (變性)			1'	3, 4, 7', 1', 7'				3	3			7, 1', 1, 2, 7, 1'		
	Malate系(純)											1			
	Alkyl malate(低分子量)	1			7'							1, 7'		7'	
	" (高分子量)				7'		3, 7					1, 7'	7		
	" (變性)	1, 7			7'							1		7'	
	Ether ester系	1, 7			3, 4, 7'				3	3		1, 7'		7'	
	Laurate malate複合(malate多)				7'							1	7	7'	
	Laurate malate複合(laurate多)				7', 1', 7'		7					1	7		
	Mercaptide						3, 7		1, 3, 6	1, 3, 6		1, 7'	7		
Chelator	Alkylphosphite系	1			1, 2	1, 2	1								
	Arylphosphite系				2	2									
	酸化防止劑系				1	1	1								

(註) ※ B에 A를 少量 併用한 境遇 :

1. 耐熱性, 初期着色性を 改善하는 것.
2. 耐熱性を 改善하는 것.
3. 透明性を 改善하는 것.
4. 珪化性を 改善하는 것.
5. Plate out性を 改善하는 것.
6. 耐黃化性を 改善하는 것.
7. 加工性を 改善하는 것.

※ A에 B를 少量 併用한 境遇 : 各各을 1', 2', 3', 4', 5', 6', 7'로 한다.

般的인 硬軟質 PVC加工에는 混和物에 多少의 滑性이 必要하며 이 目的으로 金屬石鹼의 滑性이 널리 쓰이고 있다. 케이스트에서는 滑性이 거의 必要가 없으며, 複雜한 金型의 slush나 回轉成形에 若干의 離型效果가 期待될 程度이다. 그러나 長鎖脂肪酸의 金屬石鹼은 可塑劑에 溶解性이 적어서 조금만 많이 넣어도 一般 軟質

配合의 境遇보다 成形品 表面에 bleed를 일으키기 쉬우므로 注意를 要한다.

케이스트 PVC의 應用分野가 急速히 擴大되어 使用時의 耐光性(耐候性)과 同時에 耐熱性이 있어야 하는 用途가 점차 늘어가고 있다. 卽, 케이스트 PVC 塗裝 鋼板을 建築物의 지붕이나 外裝材 및 shutter door 등의

屋外用 建材에 使用하는 境遇와 페이스트合浸 防水布의 自動車카버와 같이 金屬과 接觸하면서 直射日光에 露出되어 使用하는 境遇에는 80~100°C 以上에서 長期 耐光性(耐侯性)이 要求된다. 또한 우레탄發泡物의 表面에 페이스트를 塗布한 自動車 天井의 內裝材等도 日光에 直射하지는 않지만 여름에 屋外에 駐車하면 100°C 가까이 까지 오르므로 이의 耐性試驗溫度는 約 120°C가 된다. 이와 다른 것으로는 自動車의 엔진吸入空氣의 濾過裝置(air filter)의 페이스트 PVC 가스켓트이다. 光의 影響은 없으나 100°C前後의 常用耐熱性を 必要로 하는 用途이다.

이와같은 高溫에서 長期使用되는 곳에는 페이스트製

品の 變色과 物性變化(또는 脆化)가 問題가 된다. 變色은 安定劑의 種類와 配合量을 잘 選擇하면 解決되나 脆化現象은 安定劑가 아니고 可塑劑의 揮發防止를 함께 考慮할 必要가 있으므로 폴리에스텔系 可塑劑와 같이 保持성이 좋은 高分子量 可塑劑의 混用等を 考慮하여야 한다.

### 3. 安定劑性能의 一覽表

表 1은 페이스트에 널리 쓰이는 複合金屬石鹼系 液狀安定劑(Cd·Ba系가 主體)와 有機錫系 安定劑의 一般性能을 나타낸다.

表 3. 液狀 및 粉末狀安定劑의 一般性質

	滑 性	透 明 性	低 아 푸 웃 레 트 性	脫 泡 性	耐 污 染 黃 性	無 毒 性 (F D A)	低 黏 度	電 氣 絕 緣 性	耐 光 性
液 狀 :									
(Ba-Cd-Zn phosphite)									
Phenate, low or no zinc	-	+	○	+	+	-	-	-	○
Carboxylate, low or no zinc	-	○	+	-	-	-	-	-	○
Phenate, medium-high zinc	-	+	○	○	○	+	-	-	○
Carboxylate, medium-high zinc	-	○	+	+	+	+	-	-	+
Ba-Zn phosphite	-	+	+	○	○	○	-	-	+
Cd phosphite	-	○	+	+	+	-	-	-	○
Zn phosphite	-	+	+	○	○	○	-	-	+
Phosphite	-	○	○	○	○	○	○	-	○
Organotin mercaptide	+	○	○	○	○	○	-	+	-
Organotin carboxylate	-	○	○	○	○	○	-	+	○
Epoxy	+	○	○	+	+	○	○	+	○
Lead carbonate	-	-	-	+	+	-	-	+	+
Blowing agent catalyst	-	+	-	○	○	○	+	-	+
粉 末 狀 :									
(Ba-Cd-Zn soap)									
Low Cd	○	-	-	-	-	-	-	+	+
High Cd	○	-	-	-	-	-	-	+	○
High Cd, low Zn	○	-	+	-	-	+	-	+	○
High Cd, high Zn	○	-	+	-	-	○	-	+	○
Ba-Cd-Zn salt	-	+	-	+	+	+	-	-	+
Ba-Zn soap	○	-	+	-	-	○	-	+	+
Ca-Zn(flooring)	-	-	+	-	-	○	-	-	+
Ca-Zn(nontoxic)	+	+	+	-	-	○	○	-	-
Organotin mercaptide	-	○	○	+	+	○	-	+	-
Organotin carboxylate	-	○	○	+	+	○	-	+	○
Blowing agent catalyst	+	-	+	-	-	-	-	+	+
Leads	+	-	-	-	-	-	-	○	+

(註) ○……優秀, +……良, -……不可

表 2는 代表的인 安定劑를 組合시킨 併用適性을 나타내며 이들 사이에 相乘效果가 있는 것과 없는 것이 있다. 이것은 定性的인 一般評價이며 特定の 使用目的에 適合한 實用配合를 決定하는데는 그때 그때에 따라서 豫備試驗을 하여서 效果와 原價의 平衡點을 찾아야 한다. 이 表에서 결化性이나 加工性은 페이스트 以外的 混練을 하였을 때의 一般軟質加工에 對한 評價結果이다.

表 3은 無機鉛鹽系도 包含한 液狀 및 粉末狀 安定劑의 一般性能을 나타낸다. 그중에는 페이스트 特有的

性質도 갖고 있는데 脫泡性(air release)은 졸(Sol)中에 氣泡가 잘 빠지는 것을 나타내며 졸의 粘度를 低下시키는 液狀安定劑가 脫泡性이 優秀하다. 또한 Plate out은 加工時에 溶融콤파운드가 接하는 高溫의 金屬體(roll, press板, 金型等)의 表面에 安定劑等의 一部가 벗어나와 附着하여 부영계 하는 現象이다. 一般的으로 相溶性이 不足한 安定劑는 Plate out를 일으키기 쉽고 透明性이 나쁘나 이에 反하여 滑性이나 離型性은 좋게 되는 傾向이 있다. 相溶性이 좋은 液狀 安定劑가 많은

表 4. 페이스트 加工法과 安定劑의 適性

安定劑의 種類	PVC		Plastisol · Organosol				Foam			雜				
	Copolymer	Streight	Slush成形	回轉成形	浸漬成形	Coating	透明配合	不透明配合	Calender加工	Paste Coating	押出加工	注型加工	流動床浸漬塗裝	溶液塗裝
液狀 :														
(Ba·Cd·Zn phosphite)														
Phenate, low or no Zn	○	○	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+
Carboxylate, low or no zinc	○	○	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+
Phenate, medium-high zinc	-	○	○	○	○	○	○	○	-	-	-	-	-	+
Carboxylate, medium-high zinc	-	○	+	+	+	+	○	+	-	-	-	-	○	+
Ba·Zn phosphite	-	○	○	○	○	○	○	○	-	-	-	-	-	+
Cd phosphite	+	+	+	+	+	+	○	+	-	-	-	-	-	+
Zn phosphite	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+
Phosphite	○	+	○	+	+	+	○	+	-	-	-	-	-	+
Organotin mercaptide	○	○	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	○	○
Organotin carboxylate	○	○	+	+	+	+	○	+	+	+	+	+	+	+
Epoxy	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Lead carboxylate	+	+	+	+	+	+	-	+	○	○	○	○	○	-
Blowing agent catalyst	-	-	-	-	-	-	-	-	○	○	○	○	-	-
粉末狀 :														
(Ba·Cd·Zn soaps)														
Low Cd	○	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
High Cd	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
High Cd, low Zn	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
High Cd, high Zn	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba·Cd·Zn salt	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
Ba·Zn soap	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca·Zn(flooring)	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca·Zn(nontoxic)	+	○	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+
Organotin mercaptide	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	○	○
Organotin carboxylate	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+
Blowing agent catalyst	-	-	-	-	-	-	-	-	○	○	+	-	-	-
Leads	+	+	+	+	+	+	-	+	+	○	+	-	-	-

(註) ○……優秀, +……良, -……不可

때는 Plate out가 적어 透明성이 優秀하다.

表 3에서 安定劑사이의 熱安定性的 大小가 比較되 지 않은 것은 resin의 種類나 配合量에 左右되기 때문 이다.

表 4는 페이스트의 各種 加工法에 對한 安定性的 適 否를 나타낸다. 이 表의 內容을 보면 各種 加工法의 差 異에 따라 安定劑의 選擇이 크게 影響을 받지 않는

併記하였으므로 類似한 國產品을 選擇하는데 參考가 될 수 있을 것이다.

#### 4. 熱安定性

##### (1) 熱安定劑

美國의 UCC社에서는 約 60種의 市販 安定劑로 Pla-

表 5. 페이스트用 熱·光安定劑系

商 品 名	配合量 (PHR)	形狀	化 學 組 成	Maker
一般加工用				
2-V-4	0.5~2.5	液	Cd alkyl aryl phosphite	Harshaw Chemical Co.
1-V-4	1.0~2.0	粉	Ba alkyl aryl phosphite	" " "
Mark XI	2	粉	Ba-Cd laurate	Argus Chem. Laboratory
Mark XX	1	液	Triaryl phosphite	"
BC-12	0.5	粉	Co-ppt., Ba-Cd laurate	Advance Sol. & Chem. Corp.
C-88	3	液	Cd epoxy mixture	"
121	1.50	液	Ba ricinoleate	Ferro Chem. Corp.
200	0.75	液	Cd 2-ethyl-hexanoate	"
Thermolite 31	2	液	Sn mercaptide	Metal & Thermit Corp.
OM-10	2-4	液	Organo-Sn compound	Advance Sol. & Chem. Corp.
7-V-1	2-3	液	Epoxy compound	Harshaw Chem. Co.
CS-137	0.5~1.0	粉	Na-Ba complex	National Lead Co.
高溫加工用				
2-V-4	2.0-4.0	液	Cd alkyl aryl phosphite	Harshaw Chem. Co.
1-V-4	0.5-1.5	粉	Ba Stearate	"
7-V-2	0.5-2.0	液	Epoxy compound	"
Mark XI	2	粉	Ba-Cd laurate	Argus Chem. Laboratory
Mark XX	1	液	Triaryl phosphate	"
Paraplex G-62	많은 수를 용액	液	Epoxy-type plasticizer	Rohm & Haas Co.
1203-X	2.5-3.5	液	Ba-Cd organic mixture	Ferro Chem. Co.
Epoxy plasticizer	5-10	液		—
耐光配合用				
Vanstay L	2	粉	Na alkyl phosphate	R. T. Vandermit & Co.
Mark XI	2	粉	Ba-Cd laurate	Argus Chem. Laboratory
Mark XX	1	液	Triaryl phosphate	"
Victor 85	1	粉	Na alkyl phosphate	Victor Chem. Works
Advastab 21	2-5	液	Cd organic acid acceptor	Advance Sol. & Chem. Corp.
BC-12	0.5	粉	Co-ppt. Ba-Cd laurate	"
1203-X	2.5-3.5	液	Ba-Cd Organic mixture	Ferro Chemical Corp.

(註) 괄호는 組合해서 쓴다는 意味를 나타내며, Thermolite와 OM-10은 高透明性이고 CS-137은 organosol用 이다.

다고 보여진다.

表 5는 配合에 Geon-121 resin을 使用하였을 때에 一般加工, 高溫加工, 耐光 配合의 세가지로 나누어 各 各에 適合한 安定劑系를 나타내고 있다. 製品名이 美 國製의 商品名으로 表示되어 있으나 이의 化學組成도

stisol에 對한 熱安定效果를 檢討하였는데 그 結論을 要 約하면 다음과 같다.

- ① 透明필름配合에는 Cd/Ba/Epoxy系가 좋다.
- ② 透明성과 耐光성을 바라는 配合에는 重金屬石鹼 /Chelate(有機 phosphate 또는 phosphite)가 適合

表 6. 各特性이 優秀한 安定劑系(Geon~121/DOP/安定劑=100/65/~)

◎ 綜合的(熱·光安定性·粘粘度)으로 優秀한 것 :

安 定 劑 系				粘 度	熱安定性(30分)	耐 光 性
種類	化學組成	形態	Maker 部數			
RS-31(錫 mercaptide, 液)	Metal & Thermit		2	+5	50	2400變化없음
Vanstay L(磷酸水素나트륨, 固)	Metal & Thermit		2			
1-V-4(有機 Ba, 固)	Harshaw,		2	-13	19	1640 暗濁, 脆化
2-V-4(有機 Cd, 液)	"		2			
7-V-2(Epoxy, 液)	"		1			
8-V-1(Chelator, 液)	"		1			
9-V-1(有機 Zn, 液)	"		2			
1-V-3(有機 Ba, 固)	"		2	+2	17	1860 部分黑變, 脆化
2-V-4(有機 Cd, 液)	"		4			
7-V-2(Epoxy, 液)	"		2			

◎ 熱安定性이 優秀한 것 :

				熱安定性(30分)	同 左(20分)
1-V-3			2	46	68
2-V-4			1		
7-V-2			2		
9-V-1			3		
RS-31			2	50	60
Vanstay L			2		
BC-12 (laurin酸 Cd-Ba, 固)	Advance		1	30	58
E-49(epoxy, 液)	"		6		
VC-1120S(有機 Cd, 液)	"		1		

◎ 低 Sol粘粘度를 주는것 :

				粘 度
[RS-17 (有機錫複合物, 液)	Metal & Thermit		2]	-68
[ Monoplex S-71 (epoxymonoester, 液)	Rohm & Haas		5]	-38
[ Staycin I (組成不詳, paste)	Baker Castor Oil		8]	
[RS-14 (有機錫, 液)	Metal & Thermit		2]	-38

(註) ① 粘粘度値는 安定劑로서 S-52(有機錫, 液, Advance) 2部の Sol를 變化시켜 그 粘粘度에 對한 各 Sol의 高低를 %로 表示한 것. B型粘粘度計.

② 熱安定性은 1.15mm두께의 Sol를 알미늄型에서 加熱, 204°C에서의 結果, 光透過率을 %로 表示.

③ 耐光性은 weather meter를 使用. 數値는 時間

하다.

③ 有機錫 mercaptide는 Pb·Cd等の 다른 重金屬石 鹼系 安定劑와 併用 또는 이와같은 金屬과 直接接觸을 絶對로 避해야 한다. (黃汚染防止).

④ 無機鉛鹽系는 安價이나 不透明配合에 限한다.

⑤ 金屬石鹼系와 epoxy可塑劑의 併用은 有效하며, 特히 phosphate나 含鹽素可塑劑를 含有하는 境遇

에 效果的이다.

⑥ 有機錫安定劑는 phosphate可塑劑에 混合하여 耐光性이 改善되며, 여기에 epoxy可塑劑를 併用하면 一層 좋아진다.

⑦ 金屬石鹼類와 脂肪酸는 配合量이 많으면 blooming 現象을 일으켜 필름의 heatseal性을 나쁘게 하나 表面處理가 向上된다. 페이스트에서는 粘粘度가 上昇



하여 金型面에 Plate out를 일으킨다.

⑧ 鹽基性鉛鹽類는 天然油脂誘導體系의 可塑劑를 分解劣化시킨다.

⑨ 鉛과 Cd系安定劑가 黃汚染傾向이 第一크다.

美國의 Goodrich Chemical社가 1955년에 62種의 各社製 安定劑를 써서 Geon-121(100部), DOP(65部), 安定劑(適當量)로된 糝을 比較試驗하였다. 安定劑量은 差를 強調하는 意味로 實用配合보다는 多量으로 配合하였다. 이때의 使用量도 配合에 따라 一定하지 않으나 相乘效果를 期待할 수 있는 比率로 하였다.

이 結果에서 綜合點, 熱安定性, 糝粘度에서 가장 좋은 各 3種을 抽出하여 表 6에 表示하였다.

(2) 可塑劑와 熱安定性

乳化重合 resin에 各種의 可塑劑 35部를 加한것이 黃變하는데 까지의 時間(分)은 可塑劑의 種類에 따라 다음과 같이 된다. (加熱溫度, 其他 未詳, 發泡內는 分) DOP(80), DOP/DOA(60), TCP(30), DOP/鹽化과라핀(30), TCP나 鹽化과라핀은 分解開始時間이 짧아서 熱安定性이 나쁜것을 알 수 있다. 이때의 resin은 미리 알칼리로서 豫備安定化시킨것을 使用하였다.

이와 마찬가지로 安定劑를 含有하지 않은 Sol의 熱安定性과 可塑劑의 種類와의 關係를 보면 다음과 같다

優秀品……Flexol 4 GO(polyethyleneglycol-di-(2-ethyl hexoate)), Plastolein×58, staflex 1XA(hochacetylertes methylglycol ricinoleate), tri butyl acetyl citrate>DOP>TCP>Paraflex BN-1& 2 (extender)>dicyclo hexylazelate>Sovaloid C, Dutrex(石油系)

劣等品……磷酸 ester와 Flexol CC-55(di-2-ethylhe-

xyl) hexahydrophthalate/Flexol 426(DOA)는 205°C 以上에서 變色할 程度이다.

5. 耐光(候) 安定性

熱安定性은 거의 加工時의 問題인데 反하여 耐候性은 長期間에서의 製品使用時 問題이므로 意味가 더욱 重要하다. 다시 말하면 直射日光에는 쪼이지 않는다고 하더라도 反射光이나 유리 등을 통해서 間接光을 恒常 받고있다. 이와같은 것은 弱한 光이지만 劣化作用이 充分히 일어난다. 內裝用 建材나 自動車 內裝品 등에 널리 應用分野가 있으므로 留意하여야 한다.

熱安定性의 境遇와 같이 耐候性도 樹脂에 따라 다르다. 1963年 12月 美國에서 屋外暴露한 結果를 表 7에 表示하였다. 屋外暴露는 南向으로 45度 傾斜를 주는것이 原則이다. Resin으로는 Geon-121과 Geon-135가 優秀하며 安定劑는 이 試驗範圍에서 Ferro-12V6가 優秀하고 Thermolite-12가 나뉘었다. 汚染性(dirt)은 6個月에 全試料에 附着(pick up)하여 이 時點에서 最高量이 되지만 씻으면 떨어지는 것이다. Dirt pick up은 可塑劑量을 45部로 減量하면 減少한다.

(1) 安定劑

DOP를 利用한 軟質 PVC를 美國 Arizona에서 1~2年間 暴露한 結果를 보면 epoxy 또는 Cd·Ba laurate를各各 單獨으로 使用하였을 때는 效果가 없으며, 또한 epoxy는 2個月에 表面이 粘着性이 되었으며 Cd·Ba 에 Chelator(有機亞磷酸에스틸)를 併用하면 熱安定性은

表 7. 各種페이스트 Resin의 屋外暴露試驗(透明필름)

試驗配合 : Paste Resin/DOP/Epoxy系 可塑劑(Paraplex G-62/安定劑=100/60/5/3

安定劑	Paste Resin	Geon-121	Geon-135	QYNV	VR 50	Opalon 410
Ferro 6V 6A X液狀 Ba-4.5%, Cd-2.5% Zn-1%	初期透明性	若干不透明	極히 透明	透明, 얼룩 없음	不 透 明	若干不透明
	色調, 初期	○	○	極 微 黃	○	○
	" , 6個月	○	○	○	○	○
	" , 12個月	○	褐色斑點	微 黃	極 微 黃	微 黃
Ferro 12V6 糝狀, 石鹼 Ba-8% Cd-6.5%	初期透明性	若干不透明	極히 透明	透明, 얼룩 없음	若干不透明	若干不透明
	色調, 初期	○	○	極 微 黃	○	○
	" , 6個月	○	○	○	○	極 微 黃
	" , 12個月	○	○	○	○	○
Thermolite 12 dibutyl-tin-laurate, 液狀	初期透明性	若干不透明	極히 透明	透明, 얼룩 없음	若干不透明	若干不透明
	色調, 初期	○	○	極 微 黃	極 微 黃	極 微 黃
	" , 6個月	○	○	極 微 黃	極 微 黃	極 微 黃
		黃	○	微 黃	黃	黃

表 8. 液狀 Cd·Ba系 安定劑의 耐候性

配 合	①	②	③	④
PVC	100	100	100	100
DOP	45	45	45	50
Epoxy 可塑劑	5	5	5	—
液狀 Cd·Ba phenate chelator (Mark M)	2	—	—	2:
Cd·Ba laurate (Cd含量大) (Mark WS)	—	1.5	—	—
變性·三級有機亞磷酸에스텔 (Chelator) (Mark C)	—	0.5	—	—
Cd(2)·Ba(3) laurate (Mark XI)	—	—	2	—
三級有機亞磷酸에스텔 (Chelator) (Mark XX)	—	—	1	—
Stearic acid	0.5	—	—	0.5

  

Months	Langlies	S D H T	S D H T	S D H T	S D H T
1	20,700	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1
2	43,800	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1
3	67,200	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1
4	89,100	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1
5	108,000	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	2 1 1 1
6	126,500	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	2 1 1 1
8	152,700	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	3 2 1 1
10	170,800	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	4 4 3 1
12	200,900	1 1 1 1	1 2 1 1	3 1 1 1	5 5 3 1
14	242,800	2 1 1 2	2 4 3 2	3 1 1 2	5 5 4 1
16	283,100	3 2 2 1	5 5 5 1	4 2 2 1	5 5 5 1
18	318,400	3 2 3 1	5 5 5 1	5 5 5 1	5 5 5 1

(註) ① 美國 Arizona砂膜에서 暴露, Langlie는 光의 energy單位로 1cal/cm<sup>2</sup>.

② S(spottling)는 斑點, D(discoloration)는 變色, H(stiffening, hardening)는 硬化, T(tack formation)는 表面粘着化.

③ 數値는 1(變化없음), 2(若干劣化), 3(中程度의 劣化), 4(高度의 劣化), 5(極히 심하게 劣化). 橫線은 S, D, H, T에 1項目이 3이 되거나 또는 3項目이 2가 되는 時點.

極히 有效하게 되나 耐候性은 거의 向上되지 않았다. 그러나 Cd·Ba에 epoxy를 併用하면 耐候性이 3~4倍로 增加하였다.

表 8은 液狀非石鹼型 安定劑의 效果를 나타낸다. 液狀 Cd·Ba Chelator系(配合 ①의 stearic acid는 滑性을 나타냄. 이 配合는 calender 加工에 適合함)가 最高의 耐候性을 나타낸다. ①과 ④에서 配合된 安定劑系에 對한 epoxy의 顯著한 效果를 알 수 있다.

表 9는 各種 紫外線吸收劑의 效果를 나타낸다. 紫外線 吸收劑는 粉末 Cd·Ba와 液狀 Cd·Ba에도 有效하나 Chelator가 共存하지 않으면 그 效果가 顯著히 減少한다. Chelator는 紫外線吸收劑의 酸化를 防止하는 作用이 있기 때문에 생각된다.

一般的으로 透明配合보다 不透明配合쪽이 耐候性이 좋다는 것은 常識이다.

Mark M가 3部일때 epoxy可塑劑를 1部에서 5部까지

變化시켜도 耐用期間은 變化하지 않는다. 또한 epoxy可塑劑가 5部일때 Mark M를 1.5部에서 3部까지 變化시켜도 같은 結果이다. 그러나 安定劑를 增量하면 심한 劣化까지의 期間은 延長된다. 卽 epoxy는 加工時의 熱安定性을 가질 수 있는 最低量으로 充分하다는 것이 된다. Epoxy可塑劑에서 epoxy化 大豆油는 옥시란酸素含有量은 約 6%이고 alkyl butyl stearate와 같은 것은 約 4%로 差가 있으나 耐候性은 거의 差異가 없다. 또한 沃素價(不飽和度)가 높을수록 Bleed 現象이 나타나 表面粘着을 일으키기 쉽다.

滑劑인 스테아린酸이나 熱安定助劑의 液狀Zn 등의 有無는 Mark M/Epoxy系로 安定化시킨 配合物의 耐候性에는 影響이 없다. 또한 加工時의 熱履歷이 多少 差異가 있어도 거의 耐候性에는 影響이 없다. 卽 PVC(100部), DOP(32.5部), Epoxy可塑劑(17.5部), Mark M(3部), 스테아린酸(0.5部)를 160°C의 Roll에서 5分 부

表 9. 紫外線吸收劑의 效果

PVC	100	100	100	100	100	100
DOP	45	45	50	50	50	45
Epoxy stearic 酸 octyl (Drapex 4,4)	5	5	—	—	—	5
液狀 Cd·Ba phanate chelator (Mark M)	1.0	1.0	—	—	—	—
變性三級亞磷酸에스텔(chelator) (Mark C)	0.5	0.5	—	—	1.0	1.0
Stearic acid	0.3	0.3	—	—	—	—
Cd laurate(2)·Ba(3)(粉末) (Mark XI)	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0
紫外線吸收劑	—	0.1	—	0.5	0.5	0.5

  

Months	Langlies	SDHT	SDHT	SDHT	SDHT	SDHT	SDHT
2	33,200	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 2 1 1	1 2 1 1
4	63,900	1 1 1 1	1 1 1 1	4 4 1 2	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1
6	98,000	1 1 1 1	1 1 1 1	4 4 3 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1
8	128,200	1 1 1 1	1 1 1 1	5 5 4 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1
10	157,900	1 1 1 1	1 1 1 1	5 5 4 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1
12	187,400	2 1 1 1	1 1 1 1	5 5 5 1	2 3 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1
14	219,100	2 2 1 2	1 1 1 2	5 5 5 1	2 3 1 2	1 1 1 1	1 1 1 1
16	251,600	2 3 1 2	1 1 1 2	5 5 5 1	2 4 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1
18	286,300	1 5 5 3	1 1 1 2	5 5 5 1	2 5 3 1	1 1 1 1	1 1 1 1

(註) 各數値의 說明은 表 8의 註를 參照. 紫外線吸收劑는 2-hydroxy-4-methoxy benzophenone(2H4MB로 略記)

表 10. 可塑劑의 Type와 耐候性

可 塑 劑	熱 安 定 性	Weather-meter 分 解 時 間	屋外暴露(Langlie×10 <sup>-3</sup> )			
			A	B	C	D
Unsaturated ether esters	Very good	50C	—	—	10	22
Unsaturated esters	Fair	200B	—	—	14	27
Ether esters	Fair	300B	—	—	18	35
Phosphate esters	Very poor	275D	20	20	—	60
Chlorinated Compounds	Poor -	175A,D	6	6	—	28
Polymeric	Fair +	650A	30	—	—	46
Aryl esters	Fair +	375A,D	10	10	—	35
Alkyl esters	Good	650A	30	—	—	51

(註) A(斑點), D(變色), B(硬化), C(脆化)

表 11. 各各의 可塑劑와 耐候性(屋外暴露)

可 塑 劑	斑點發生	變 色	硬 化	脆 化
DOP	50	—	—	95
BBP	40	20	40	55
DOS	75	—	—	75
Octyldiphenylphosphate	—	35	30	110
MAR(Recinal 酸 methylacetyl)	40	—	50	50
Triethyleneglycol·dicaplate	35	35	30	35
Polyester(分子量 約 8000)	75	—	—	110
Epoxy 可塑劑	—	—	30	30

(註) 數値는 Langlie×10<sup>-3</sup>. 試驗配合 : PVC(100)/可塑劑(50)/Dibutyltindilaurate(5)

- p. 97~101
14. Brockhaus, R. 西獨特許 1,279,011 (1968)
  15. *Hydrocarbon Processing*, 1977 Petrochemical Handbook, **56** (11), 180 (1977)
  16. Brownstein, A. M., Trends in Petrochemical Technology, Petroleum Publishing Co., Tulsa, Okla. 1976
  17. Pecci, G., and Floris, T., *Hydrocarbon Processing*, **56** (12), 98-101 (1977)
  18. *Hydrocarbon Processing*, 1977 Petrochemical Handbook, **56** (11), 185 (1977)
  19. Csikos, R., Pallay, I., Laky, J., et al, *Hydrocarbon Processing*, **55** (7), 121-125 (1976)
  20. Boboleva, S. P., Bulgin, M. G., and Blyumberg, E. A., *Petroleum Chemistry*, **14** (3), 193-200 (1974)
  21. CHEMTECH, **5** (3), 169 (1975)
  22. 西獨 特許公開公報 2,354,331
  23. 英國特許 1,182,273
  24. Abu-Elgheit, M., *Preprints, Division of Petroleum Chemistry, Inc.*, **20** (1), 77-81 (1975)
  25. Hucknall, D. J., Selective oxidation of Hydrocarbons, Academic Press, London-New York, 1977, p.104
  26. Oda, Y., Gotoh, I., Uchida, K., et al, *Hydrocarbon Processing*, **54** (10) 115-117 (1975)
  27. *Hydrocarbon Processing*, 1977 Petrochemical Handbook, **56** (11), 170 (1977)
  28. Ibid, **56** (11), 186 (1977)
  29. Hatch, Lewis, F., The Chemistry of Petrochemical Reactions, Gulf Publishing Co., Huston, 1955, p149
  30. 벨지움特許 770,615 (1971)
  31. *Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner*, **43** (3), 150 (1954)
  32. *Hydrocarbon Processing*, 1976 Refining Process Handbook, **55** (9), 216 (1976)
  33. Brownstein, A. M and List, H. L., *Hydrocarbon Processing*, **56** (9), 159-162 (1977)

—p. 202에서 繼續—

터 60분까지變化시켜 混練한 것을 屋外暴露試驗結果 같은 結果가 나왔다.

## (2) 可塑劑와 耐候(光)性

硬質 PVC보다는 可塑劑가 存在하는 軟質 PVC쪽이 耐候性이 좋다고 되어있다.

如何間 可塑劑 自體도 空氣中에서 光의 作用을 받아 酸化劣化한다. 軟質 PVC의 重量減少는 Polyester나 NBR와 같은 高分子量可塑劑는 적으나 磷酸에스텔은 芳香族系에서는 TCP는 적으나 脂肪族系의 TOF는 相當히 크다.

Plastisol에는 磷酸에스텔을 DOP에 併用하는 것이 有利한데 어느 境遇에서나 35部에서 가장 좋은 結果가 나온다. 이것은 낮은 部數에서는 필름이 딱딱해져서 安

定劑가 劣화된 表面에 移行하기 어렵게 되고, 反對로 높은 部數에서는 紫外線으로 free radical이 되어 分解를 開始하는 可塑劑의 carbonyl基의 濃度를 增加시키기 때문이라고 여겨진다.

表 10과 11은 可塑劑 種別 및 各各의 可塑劑와 耐候性을 나타낸다.

屋外暴露에 의한 表面粘着化는 더럽혀진 것의 附着度로 알 수 있으며 可塑劑의 種類나 配合量에 따라 左右된다. Epoxy化 大豆油를 含有한 필름은 600~800太陽時間(Sun-hour)의 사이에 심한 粘着化가 일어나나 그以後에는 表面이 樹脂化 또는 乾燥한 狀態로 남는다. 可塑劑部數는 많을 수록(70部) 粘着化하기 쉬우나 變性 alkylaryl phthalate(santicizer 213과 같은 214)는 粘着化나 汚染性附着이 적다.