

PVC의 방사선 안정화에 관한 연구 (II)

- 무독성 안정제계에서 에테르에 의한 PVC의 방사선 안정화 -

Study on the Radiation Stabilization of Poly(vinyl chloride) (II)

Synergetic Effects of Ethers with Zinc-Stearate/
Calcium-Stearate Synergetic Soap on the Radiation
Stabilization of Poly(vinyl chloride)

김기엽*
(Ki-Yup Kim)

요 약

무독성 혼합안정제 Zn/Ca-stearate의 방사선 안정화 효과를 증진시키기 위해서 oxy-methylene, oxy-ethylene 및 oxy-propylene 구조의 직쇄형 및 고리형 에테르 화합물을 PVC에 배합하여 방사선조사 하였을 때 PVC의 색차변화를 측정하여 이들 에테르 화합물의 방사선 안정화 효과를 비교 검토하였다. 에테르 화합물에서 oxy-ethylene 구조단위수 4 이상인 직쇄형 에테르 또는 고리형 에테르와 oxy-propylene 구조단위수 7인 직쇄형 에테르는 매우 우수한 방사선 안정화 효과를 나타내고 있다.

oxy-ethylene 또는 oxy-propylene 구조의 에테르의 방사선 안정화는 Zn/Ca-stearate에서 생성되는 $ZnCl_2$ 와 에테르의 주쇄구조 oxy-ethylene 또는 oxy-propylene의 착체반응에 의한 것으로 추정된다.

Abstract

Effects of various ethers involving various structures of oxy-methylene, oxy-ethylene, and oxy-propylene on the zinc-stearate/calcium-stearate soap induced radiation stabilization of poly(vinyl chloride)(PVC) were investigated by colorimetry.

The remarkable stabilization effects of ethers involving oxy-ethylene or oxy-propylene could not be observed on the PVC films without synergetic soaps, while the stabilization of PVC was markedly enhanced by combined use of ethers with more than four oxy-ethylene units or seven oxy-propylene units and synergetic soaps.

The synergetic effect between ethers and synergetic metal soap is ascribed to the action that the ethers serve as a chelator for the zinc chloride produced from zinc-stearate/calcium-stearate soap to retard the abrupt discoloration of stabilized PVC.

* 한국원자력연구소

PVC의 방사선 안정화에 관한 연구 (2)

1. 서 론

Poly(vinyl chloride) (PVC)는 열 또는 방사선에 의하여 급격한 탈염화수소 반응을 일으키며 그 결과 생성되는 공액이중결합 polyene은 PVC의 착색과 함께 그 물성이 크게 변하므로 PVC를 안정화시켜 기기구조재, 전기절연재 등으로 이용 토록 하는 것은 중요한 과제의 하나이다¹⁾. PVC의 안정화를 위하여 일반적으로 단일 또는 혼합계 중금속비누의 안정제를 사용하고 있는데 최근 유독성 중금속에 대한 사용규제가 강화되어 무독성 안정제로의 대체 필요성이 절실했다.

근래 무독성 안정제로는 Zn-Ca 혼합금속비누가 일부 이용되고 있으나 기존 중금속 안정제 보다 안정화효과가 낮아 그 결점보완을 위하여 안정화조제의 첨가에 관한 연구가 진행되고 있다.

지금까지의 Zn-Ca 혼합금속비누의 안정화조제에 의한 PVC의 열에 대한 안정화 연구결과는 알려져 있으나^{2,3)} 방사선에 대한 그것은 극히 드물다. 전보에서⁴⁾ Zn-Ca 혼합금속비누의 안정화조제로 알코올류를 선택하여 첨가한 PVC의 방사선 안정화효과를 검토하였다. 그 결과 안정화효과는 알코올의 수산기(OH group)에 의한 것보다 알코올의 주쇄에 의존되며, 이들 알코올류에 의한 PVC의 안정화작용은 방사선과 열에 대하여 상이하게 나타남을 알 수 있었다. 본 연구에서는 무독성 안정제 Zn-Ca 혼합금속비누의 방사선 안정화조제로 주쇄 구조와 주쇄 길이를 각각 달리한 에테르류를 선택하여 이들의 방사선 안정화 작용인 착색억제 효과와 안정화 반응기구를 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 시료 및 시약

본 연구에 사용된 시료 및 시약은 다음과 같다.

- 1) PVC 수지 : 평균 중합도 1000(PVC-LS 1000) [럭키사]
- 2) 가소제 : dioctyl phthalate(DOP) [송원산업사]
- 3) 안정제 : zinc-stearate(Zn-St), calcium-stearate(Ca-St) [Hayashi Pure Chem. 사]
- 4) 안정화조제 : ethylene glycol(EG) ; [Merck 사, 합성용], diethylene glycol(DEG) ; [Merck 사, 합성용], triethylene glycol(TEG) ; [Merck 사, 합성용], tetraethylene glycol(TTEG) ; [Merck 사, 합성용], polyethylene glycol(PEG) ; PEG 400, PEG 600, PEG 1000, PEG 2000, PEG 4000, PEG 6000 ; [Merck 사, 합성용], ; [Dow Chem. 사], dipropylene glycol ; [Aldrich 사, 합성용], poly(propylene glycol) (PPG) ; PPG 425, PPG 725, PPG 1000, PPG 2000, PPG 3000, PPG 4000 ; [Aldrich 사, 합성용], triethylene glycol methyl ether ; [Dow Chem. 사], triethylene glycol butyl ether ; [Dow Chem. 사], 1,3,5-trioxane [Fluka 사, 합성용], 12-Crown-4 ; [Aldrich 사, 순도 98%], 15-Crown-5 ; [Aldrich 사, 순도 98%], 18-Crown-6 ; [Aldrich 사, 순도 99%].

2-2. 실험방법

1) 시편의 제조

PVC 100 phr, DOP 20 phr, Zn-St 2 phr, Ca-St 1 phr, 안정화조제 3 phr를 open roll로 $150 \pm 2^\circ \text{C}$ 에서 10분간 혼련한 다음 알루미늄 씨이트(0.16 x 120 x 120 cm) 사이에 넣고 press로 $150 \pm 2^\circ \text{C}$ 에서 2분 동안 예열한 후 10 kg/cm^2 로 3분간 가압시켜 시편($0.35 \pm 0.02 \text{ mm}$)을 만들었다.

2) 방사선조사

10,000 Ci의 γ 선 조사장치를 써서 선량을 0.04 Mrad/hr로 공기중 실온에서 흡수선량 5 Mrad로 조사시켰다.

3) 색도 측정

시편의 색도는 Color Difference Meter (Nippon Denshoku Kogyo Ind. Model ND-1001 DP)을 이용하여 지름 2 cm의 시편에서 앞뒤로 각각 5곳의 적색도(a), 황색도(b), 명도(L)를 측정하여 평균해서 색차(δE) 및 백색도[W(Lab)]를 다음과 같은 식을 이용하여 구하였다⁹⁾.

$$a = 17.5 [(1.02 X) - Y] / (Y^{1/2})$$

$$b = 7.0 [Y - (0.847 Z)] / (Y^{1/2})$$

$$L = 10 Y^{1/2}$$

$$W(\text{Lab}) = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{1/2}$$

$$\delta E = [\delta L]^2 + (\delta a)^2 + (\delta b)^2]^{1/2}$$

여기서 X, Y, Z의 값은 Tristimulus 값으로 백색표준시료 (X=82.2, Y=80.8, Z=90.0)를 반사체로

하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 에테르 화합물에 의한 PVC의 방사선안정화 효과

Zn/Ca(2/1)-St 안정제와 에테르 화합물을 배합한 PVC의 방사선조사 전과 후의 총 색차변화를 측정하여 표 1~4에 나타내었다.

표 1에서 oxy-ethylene 구조의 에테르에 의한 PVC의 총색차 억제효과는 DEG < TEG < TTEG 순으로 oxy-ethylene ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 구조단위수(n)의 증가와 함께 증가되어 n=4에서 최대 총색차억제 효과를 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. n=4 이상인 PEG(n=7~69)에 의한 PVC의 총색차 변화는 TTEG(n=4)와 거의 같은 값을 나타내고 있다. 한편 EG(n=1)에 의한 착색억제 효과는 전혀 없는 반면 DEG(n=2는 EG의 2배 이상의 착색억제 효과를 나타내고 있다. Abarino와 Otocka¹⁰⁾ 방사선에 대한 PVC의 착색억제 연구에서 방사선보호제 또는 radical 포착제로서 기능을 발휘할 수 있는 에테르화합물의 구조적 요건은 α -수소의 이탈이 용이한 5원고리 또는 6원고리 구조의 에테르화합물(tetrahydrofuran, dioxane, anthracene 등)이어야 하며 3원고리 에테르화합물(trioxane) 또는 직쇄형 에테르화합물(butyl ether, PEG, PPG 등)은 라디칼포착제로서의 기능이 없는 관계로 이들 화합물에 의한 PVC의 착색억제 효과는 없는 것으로 발표되고 있다. 한편 PEG는 낮은 선량 1 Mrad에서 방사선가교가 일어나나 이것보다 높은 선량에서는 PEG의 주쇄 분해가 지배적인 것으로 알려지

PVC의 방사선 안정화에 관한 연구(2)

고 있다⁹⁾.

표 1. 직쇄상 에테르의 방사선 안정화 효과
Table 1. Radiation stabilization effect of non-cyclic ether

Additive ^a	δa	δb	δW	δE	I ^c
PVC	0.1	14.9	11.7	15.2	100
Ethylene glycol	3.6	15.7	9.2	16.1	106
Diethylene glycol	0.1	7.5	1.8	7.8	51
Triethylene glycol	0.1	5.3	4.3	6.0	39
Tetraethylene glycol	0.0	2.2	1.1	2.2	14
Poly(ethylene glycol) n=9, M.W=400	0.0	2.2	1.1	2.2	14
n=23, M.W=1000	0.0	2.3	0.8	2.3	15
n=90, M.W=4000	0.2	2.5	0.8	2.5	16
Dipropylene glycol	0.0	10.6	7.4	10.7	70
Poly(propylene glycol) n=7, M.W=425	0.1	0.9	0.3	0.9	6
n=17, M.W=1000	0.1	1.3	0.5	1.3	9
n=34, M.W=2000	0.0	1.3	0.2	1.6	11
n=51, M.W=3000	0.0	8.4	6.8	8.6	57
n=69, M.W=4000	3.3	9.4	9.8	10.3	68
Triethylene glycol methyl ether	0.0	0.0	0.0	0.0	0
Triethylene glycol butyl ether	0.0	0.0	0.0	0.0	0

^aGamma irradiated in air at room temperature upto the total dose of 5 Mrad.

^bEach sheet contained DOP(20 phr), Zn/Ca(2/1) - St(3 phr) and additive (3 phr); δa represents the difference of redness; δb represents the difference of yellowness; δW represents the difference of whiteness; δE represents the total colour difference.

$$I^c = [\delta E / \delta E (\text{PVC})] \times 100$$

위와 같은 보고와 관련하여 조사선량 5 Mrad에서 PEG에 의한 PVC의 착색억제 효과를 나타내는 표 1

의 결과는 놀라운 사실로 되고 있다. 이 결과는 Zn/Ca-stearate 안정제에서 PEG에 의한 PVC의 착색억제 반응기구는 라디칼 반응기구보다 이온 반응기구가 지배적으로 일어나는 것으로 해석할 수 있다. PEG의 착색억제 효과는 Zn/Ca-stearate로부터 생성된 $ZnCl_2$ 에 대한 PEG의 주쇄 oxy-ethylene의 착색능력에 의존되며 oxy-ethylene 구조단위수 n=4 일 때 최대 착색작용을 나타내는 것으로 판단된다. 또한 이들 oxy-ethylene과 $ZnCl_2$ 에 착색반응하여 생성된 착물은 방사선보호제 또는 방사선에너지 이동제로서 작용하여 PEG 주쇄와 PVC 주쇄의 방사선분해를 억제하는 것으로 생각된다. 양이온교환수지에 있는 금속포집성 관능기(-SO₃H)가 방사선조사에 의해 고분자 주쇄로부터 SO₄²⁻으로 이탈되는 것을 억제하기 위한 연구에서⁹⁾ 관능기의 H⁺ 이온을 금속 이온(Cu²⁺, Fe³⁺ 등)으로 치환시켰을 때 그 이탈이 약 10배 억제되며 수지의 착색도 억제된다는 보고와 관련지어, 이들 금속포집성 oxy-ethylene과 $ZnCl_2$ 사이에 이온 착물은 또한 PVC의 방사선보호제로서 작용하는 것으로 해석할 수 있다. 한편 TEG의 OH를 alkyl로 치환시킨 TEG-monoalkyl(methyl, butyl) ether에 의한 PVC의 방사선 착색 억제 효과는 TEG보다 매우 우수하여 TEG의 OH에 의한 안정화 효과는 없는 것으로 볼 수 있다. oxy-ethylene의 α -수소를 methyl기로 치환시킨 oxy-propylene 구조의 PPG에 의한 안정화 효과를 oxy-propylene 단위수의 변화에 대하여 검토하면 표 1에서oxy-propylene 단위수 n=7~34의 PPG는 PEG 보다 높은 착색억제 효과를 보여 주고 있으나 oxy-propylene 단위수 n=2와 n=51 이상의 PPG

에서는 PEG와 달리 안정화 효과를 전혀 나타내지 못하여 n의 값에 크게 의존됨을 보여 주고 있다(표 1). 특히 oxy-propylene 구조단위수 n=7에서 PPG는 최대 착색억제 효과를 나타내고 있음을 볼 수 있다. 분자량 4000의 PEG와 PPG에 의한 PVC의 총색차 변화는 PEG(Mw. 4000, n=90)가 2.5 이고 PPG(Mw. 4000, n=69)는 10.3으로 PEG가 4배이상의 착색억제 효과를 나타내고 있어서 이들 주쇄구조에 의존됨을 보여주고 있다. 이들 PEG와 PPG의 주쇄 구조 차이에 의한 착색억제 효과는 ZnCl₂에 대한 착체능력과 PVC에 대한 상용성에 의존되는 것으로 생각된다. PVC에 대한 상용성은 비결정성 중합체 PPG가 결정성 중합체 PEG 보다 높으나 PPG의 금속이온 착체작용은 PEG보다 다소 낮은 것⁹⁾으로 이들 PPG와 PEG의 안정화 효과의 차이는 상용성과 착체 능력에 상호의존되어 일어나는 것으로 해석할 수 있다. PPG에 의한 PVC의 안정화기구는 PEG와 동일한 것으로 판단된다. oxy-ethylene 단위수 n=4, 5, 6으로 이루어진 고리형에테르 12-crown-4-ether, 15-crown-5-ether, 18-crown-6-ether에 의한 PVC의 착색억제 효과는 n에 관계 없이 모두 매우 우수함을 보여 주고 있으나 oxy-methylene 단위수 n=3으로 이루어진 1,3,5-trioxane은 전혀 착색억제 효과가 없음을 나타내고 있다(표 2). 특히 n=3인 oxy-ethylene 구조의 TEG와 oxy-methylene 구조의 1,3,5-trioxane에 의한 PVC의 총색차 변화를 비교하면 상당한 차이가 있는데 oxy-methylene 주쇄에 의한 PVC의 안정화 효과가 전혀 없는 것은 radical 포착제로 기능을 발휘할 수 있는 에테르의 구조적 요건⁶⁾ 충족시키지 못하며 또한 ZnCl₂에

대한 착체 생성능력이 없기 때문이라고 본다

표 2. 고리 에테르의 방사선 안정화 효과
Table 2. Radiation stabilization effect of cyclic ethers*

Additive	δa	δb	δW	δE	I'
PVC	0.1	14.9	11.7	15.2	100
1,3,5-Trioxane	3.6	14.6	13.2	15.4	101
12-Crown-4-ether	0.0	0.0	0.0	0.0	0
15-Crown-5-ether	0.0	0.0	0.0	0.0	0
18-Crown-6-ether	0.1	0.6	0.1	0.6	4

*Refer footnotes given in Table 1.

PEG와 Zn/Ca 안정제의 배합량의 변화에 따른 PVC의 방사선 착색억제 효과를 표 2, 3에 나타내었다.

표 3. Poly(ethylene glycol) 배합량의 방사선 안정화 효과
Table 3. Radiation stabilization effect of the poly(ethylene glycol)*

Additive	phr)	δa	δb	δW	δE	I'
PVC		0.1	14.9	11.7	15.2	100
Poly(ethylene glycol) 400	0.5	0.0	5.9	2.5	5.9	39
	1.0	0.1	5.8	3.7	5.9	39
	1.5	0.0	2.4	1.0	2.4	16
	3.0	0.0	2.2	1.1	2.2	14

*Refer footnotes given in Table 1.

PEG(Mw. 4000, n=9)의 배합량을 3 phr로 하였을 때

PVC의 방사선 안정화에 관한 연구 (2)

PVC에 최대 안정화 효과를 주는 Zn/Ca 안정제의 양은 2 phr이며(표 2), Zn/Ca 안정제의 배합량을 3 phr로 하였을 때 PVC에 최대 안정화 효과를 주는 PEG의 양은 1.5 phr로 나타내고 있음을 볼 수 있다(표 3). 표 2, 3의 결과로부터 이들 PEG와 Zn/Ca 안정제의 최적 배합량은 PEG가 1.5 phr이며, Zn/Ca 안정제의 양은 2 phr로 나타내고 있다. 안정제의 양 2 phr은 저독성으로 인가되고 있는 안정제의 양 3 phr¹⁰⁾ 보다도 적은 양이어서 안정화 효과가 뚜렷함을 알 수 있다. 또한 이 결과는 PVC의 방사선 안정화효과가 일반적으로 첨가제의 양에 의하여 증가되는 것¹¹⁾ 달리 PEG 또는 Zn/Ca 안정제의 양을 증가시켜 PVC의 방사선 안정화 효과를 증진시킬 수 없음을 보여 주고 있다.

3.2. 에테르화합물에 의한 PVC의 안정화기구

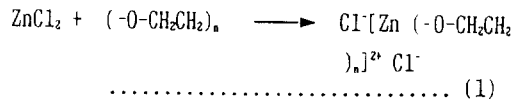
oxy-ethylene 구조의 화합물에 의한 PVC의 안정화 효과는 oxy-ethylene 반복 단위수 n=4인 직쇄형 PEG 및 고리형 crown ether, n=3인 TEG alkyl ether에서 최대로 나타내는 것(표 1, 2), oxy-ethylene 화합물의 배합량 또는 Zn-Ca(2/1)stearate 안정제의 배합량을 증가시켜서는 PVC의 안정화를 증가시킬 수 없는 것(표 3, 4), 그리고 앞에서 검토한 바와 같이 라디칼 포착제로서 기능을 발휘하지 못하는 직쇄형 oxy-ethylene 구조화합물이라는 사실 등을 종합 고려할 때, Zn/Ca-stearate 안정제에서 oxy-ethylene 구조화합물에 의한 PVC의 안정화는 oxy-ethylene과 ZnCl₂의 착체에 의하여 이루어지는 것으로 판단되며 다음과 같은 반응식 (1)이 추정된다.

표 4. Poly(ethylene glycol) 400의 일정량 배합하에서 안정제의 배합량에 따른 방사선 안정화 효과

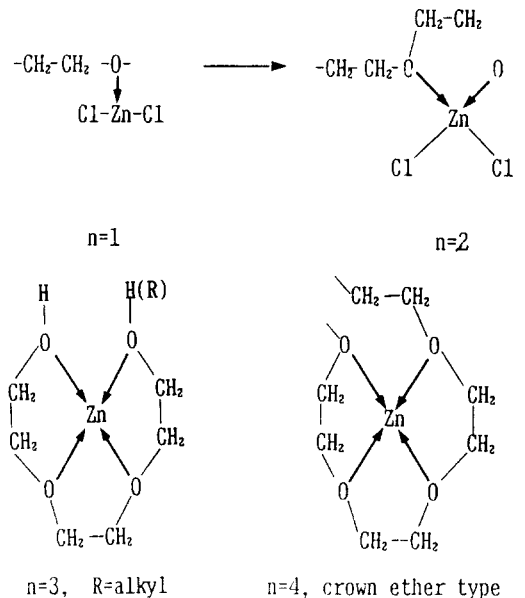
Table 4. Radiation stabilization effect of the stabilizer in poly (ethylene glycol) 400*

Stabilizer (phr)	δa	δb	δW	δE	I'
1.0	8.5	2.2	15.6	25.1	165
1.5	3.9	7.9	15.4	15.9	105
2.0	0.0	1.0	0.4	1.3	9
2.5	0.0	2.2	0.8	2.2	14
3.0	0.0	2.2	0.8	2.2	14

*Refer footnotes given in Table 1.



반응식 (1)에서 ZnCl₂에 대한 oxy-ethylene의 착화작용은 oxy-ethylene 반복 단위수 (n)에 비례하여 n=4에서 최대로 나타나는 다음과 같은 착체 반응식으로 표현할 수 있다.



Zn 이온에 대한 oxy-ethylene의 고리화 거동은 Lewis 촉매하에서 ethylene oxide로부터 crown ether을 합성하는 과정¹²⁾과 매우 유사한 것으로 생각된다. 특히 n=3에서 TEG의 OH를 alkyl로 치환시킨 TEG mono alkyl ether은 Zn 이온에 대하여 고리화 거동을 일으켜 n=4의 crown ether형의 착체를 이루는 것으로 생각된다. n=4의 crown ether형이 ZnCl₂에 대한 착체능력이 큰 것은 crown ether의 동공 (cavity)의 직경 (~1.5Å)과 Zn 이온 직경(1.48 Å)이 거의 같아 상호 작용하여 착체를 이룰 확률이 클 것으로 본다. 또한 직쇄형 에테르의 고리화 거동으로 생성된 고리형 에테르는, 앞에서 언급한 라디칼 포착체로서의 구조적 요건을 갖추었으므로, 방사선 안정화에 어느 정도 기여할 것으로 생각된다.

oxy-ethylene의 α-수소를 CH₃로 치환시킨 oxy-propylene [CH₂-CH(CH₃-O)]_n 구조 화합물의 안정화 기구는 앞에서 논의한 oxy-ethylene의 안정화 기구와 거의 같은 것으로 생각된다.

4. 결 론

이상의 결과와 고찰로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) 에테르 화합물의 안정화 작용은 oxy-ethylene 구조단위수 4 이상인 직쇄형 에테르 또는 고리형 에테르와 oxy-propylene 구조단위수 7인 직쇄형 에테르에서 매우 우수한 것으로 관측되었다.
- 2) oxy-ethylene 또는 oxy-propylene 구조의 에테르의 방사선 안정화는 Zn/Ca-stearate에서 생성되는 ZnCl₂과 에테르의 주쇄구조 oxy-ethylene 또는 oxy-propylene의 착체반응에 의

한 탈염화수소 반응 억제와 착체반응에 의해 생성된 착물이 방사선 보호제로서 상승 작용하여 PVC 주쇄의 방사선 분해를 억제하기 때문인 것으로 추정된다.

참 고 문 헌

1. Proceedings of International Symposium of Radiation Degradation of Polymers and the Radiation Resistant Materials, JAERI, July 24-25 1990.
2. T.V. Hoang AND A. Guyot; "The role of polyols as secondary stabilizers for PVC", Polym. Degr. Stab., Vol. 12, pp. 29, 1985.
3. J. Wypych; "Polyvinylchloride Stabilization", Elsevier, pp. 101, 1986.
4. K. Y. Kim; "Study on the radiation stabilization of poly poly(vinyl chloride) (1)", J. Korean Inst. Electro. Mat. Eng., Vol. 5, pp. 233, 1992.
5. R. Nagatomi and Y. Saeki; "Studies on poly(vinyl chloride) stabilizers", Kogyo Kagaku Zasshi., Vol. 65, pp. 393, 1962.
6. R. V. Albarino and E. P. Otocka; "Color stabilization of PVC against high-energy electron irradiation", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 16, pp. 61, 1972.
7. J. E. Wilson; "Radiation Chemistry of Monomers, Polymers, and Plastics", pp. 409, Marcel, Dekker, Inc., New York, 1974.
8. T. Ichikawa and Z. Hagiwara; "Effect of gamma-irradiation on cation exchange resin", J. Nucl. Sci. Tech., Vol. 10, pp. 746, 1973.
9. M. Cesari, G. Perego and W. Marconi; "Crystal structure of isotactic poly(propylene oxide)", Makromol. Chem., Vol. 94, pp. 194, 1966.
10. U. S. Federal Register, Vol. 33, No. 14, Jan. 20, 1968.
11. K. Kojima, H. Kumafuji and K. Ueno; "Discoloration of plasticized PVC by irradiation", Radiat. Phys. Chem., Vol. 18, pp. 859, 1981.

PVC의 방사선 안정화에 관한 연구 (2)

12. G. W. Gokel and H. D. Durst : "Principles and synthetic application in crown ether chemistry", Synthesis, Vol. 3, pp. 168, 1976.



김기엽

1949년3월3일생. 1972년2월 인하대학 화학공학과 졸업 1974년2월 인하대학 대학원 화학공학과, 석사. 1990년2월 인하대학 대학원 고분자공학과, 박사.

1992년 현재 한국원자력연구소, 선임연구원