

PVC의 저온 열안정성 향상에 관한 연구

전인기* · 안성환 · 정광보†

* (주) 폴리피아 부설연구소
명지대학교 공과대학 화학공학과
† 한서대학교 공학부 화학공학과

(2009년 10월 5일 접수 ; 2009년 12월 22일 채택)

Improvement of low temperature thermal stability on PVC

In-Ki Jeon* · Sung-Hwan Ahn · Kwang-Bo Chung†

**Technical Research Center, Polypia Co., Ltd.*

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

†*Department of Chemical Engineering, Hanseo University, Seosan, 356-706, Korea*

(Received October 5, 2009 ; Accepted December 22, 2009)

Abstract : Metal(Zinc) soap and mixed metal(Zn/Ba) soap were synthesized with good structures and characterized by IR and H-NMR. The H-NMR spectrums of the synthesized soaps were in very good accordance with the structures proposed by earlier workers. The mixed metal soaps with various costabilizers(acid or metal content effect), which added in order to investigate the thermal stabilization effect at low and high temperature, were investigated the thermal stabilization effect. The temperature effect is relation to the metal content effect than acid effect. In case of mixed metal soap, the high thermal stabilization effect improved with increasing Barium content. As the Zinc content increase the low temperature thermal stabilization effect improved, but the high temperature thermal stabilization effect showed an opposite tendency.

Keywords : metal soap, mixed metal soap, thermal stabilization.

1. 서론

PVC는 범용수지(PVC, HDPE, LDPE, PP, PS)중 많이 사용되고 있는 수지임에도 불구하고, 이용되고 있는 열가소성 수지 중 가장 열에 민감한 수지이기도 하다. 이와 같은 PVC는 1835년 프랑스의 화학자 V, Regnault에 의해 처음

발견되어졌으나, 1930년 후반에 이르러서야 공업화가 이루어졌다.

PVC수지는 여러 가지로 분류되고 있으나 수지의 입자특성을 중심으로 straight resin과 paste resin으로 분류하는 것과 최종제품의 가소화 여부에 따라 연질과 경질로 나누는 것이 일반적인 분류 방법이며, paste resin은 가소제에 분산시킨 plastisol과 plastisol의 점도를 낮추기 위하여 저비점용제를 희석제로서 첨가한 organosol과 같은 형태의 유체로 가공되어 다

†교신저자 (e-mail : chemorg@hanseo.ac.kr)

양한 용도로 이용되고 있다. 그러나 PVC는 가공중의 열, 빛, 또는 중합시 발생하는 불규칙구조로 인해 탈염화수소가 발생하며, 발생된 탈염화수소의 자촉작용(autocatalysis)으로 인해 탈염화수소의 발생이 가속화되며, 그로 인해 PVC chain에 연속된 polyene구조가 형성되어 PVC의 변색을 초래하게 된다. 이와 같은 중합시 발생할 수 있는 활성점을 비활성화 시킴과 동시에 발생된 HCl를 제거하기 위하여 안정제의 사용은 필수적이다. 안정제의 기능은 HCl의 발생이 가능한 불안정한(labile) site를 안정한 site로 환원시키는 예방적 기능(preventive function)과 발생된 HCl이 자촉작용을 하지 못하도록 제거하고, 탈염화수소에 의해서 형성된 polyene구조를 환원시키는 치유적기능(curative function)으로 나누어진다. 이와 같은 PVC의 안정화에 사용되는 대표적인 안정제는 금속비누로 알려져 있다[1]. 이 금속비누는 II족 금속과 카르복실산과의 염을 흔히 사용하고 있다. 그 중 II족의 금속은 PVC에 존재하는 불안정한 chlorine과 에스테르 교환반응을 거쳐 PVC를 안정화시키는 효과는 탁월하지만, 열안정화작용 후에 형성되어지는 metal chloride($ZnCl_2$, $CdCl_2$)는 PVC의 열분해를 촉진시킨다[2,3,4]. 이와 같은 이유로 보통 금속비누를 사용하게 되며, 사용된 알칼리금속(Ca, Ba)비누와 $ZnCl_2$, $CdCl_2$ 가 ligand 교환 반응하여 II족의 금속비누를 재생시키므로 $ZnCl_2$, $CdCl_2$ 의 발생을 지연시킬 수 있다[5]. 또한 복합금속비누 만으로 얻는 열안정화효과에 만족할 수 없기 때문에 여러 안정화 조제가 사용되고 있다.

PVC는 주로 가공온도에서 탈염화수소가 발생하게 되지만 가공이 된 후에도 지속적인 열과 빛에 노출되어 상당한 물성 저하가 일어나게 되어 짧은 사용기간(service life)을 갖게 된다. 그러므로 PVC의 가공온도인 고온에서의 열안정화효과 뿐만 아니라 가공 후 사용온도인 저온($60^\circ C \sim 120^\circ C$)에서도 안정성이 요구되어진다.

1.1. PVC의 열분해

PVC는 어떠한 불규칙성이 존재하지 않고, 상대적으로 높은 온도에서도 안정하나 상업적인 PVC의 경우에는 중합과정 중에 포함되어지거나 발생할 수 있는 불순물, head to head 구조, 가지구조, 개시제가 붙은 PVC의 말단구조, 산소 등을 포함하는 구조적 결점들에 의해서 상

대적으로 낮은 온도에서 HCl이 발생되어지며, 발생된 HCl의 자촉작용으로 인해서 PVC의 물성에 큰 영향을 미치게 된다. 이로 인해서 많은 사람들이 PVC가 가질 수 있는 불규칙구조에 대하여 연구하였다.

Table 1. Heat stability on using mixed metal soap at $195^\circ C$.

Formulaton	Carbonizatoin time (sec)
A-1-1	680
B-1-1	625
C-1-1	600
D-1-1	590
E-1-1	560
A-1-2	605
A-1-3	590
A-1-4	550

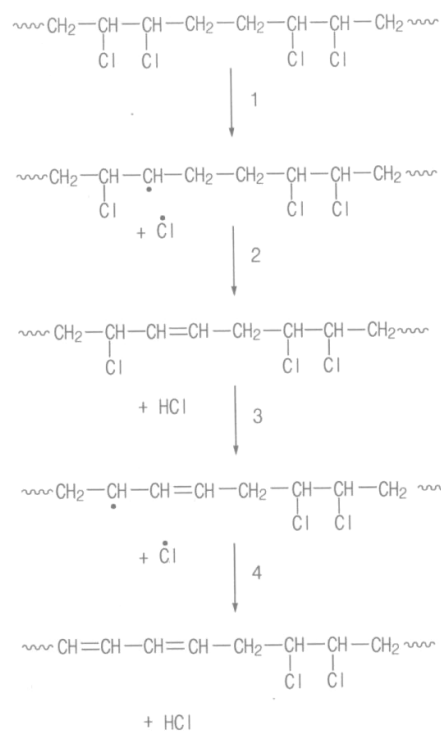


Fig. 1. Decomposition mechanism of PVC head to head structure.

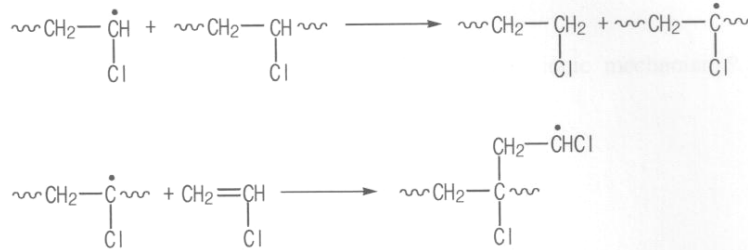


Fig. 2. Synthesis mechanism of tertiary chlorine by chain transfer.

PVC는 주로 head to tail 구조를 갖는 것으로 생각되어져 왔으나 Mitani[6]등은 head to head 구조를 갖는 PVC를 확인하였으며, vinyl chloride monomer 1000개당 6~7개의 head to head가 존재하며, TGA를 통해 head to head 구조가 head to tail를 갖는 구조보다 약 30°C 낮은 온도에서 분해됨과 head to head 구조가 더 낮은 활성화 에너지를 갖고 있는 것을 확인하였다. 또한 Crawley[7] 등은 질소분위기에서 TVA(thermal volatilization analysis)를 통해 head to head 구조의 PVC는 190°C에서 분해가 시작되며 head to tail 구조를 갖는 PVC는 225°C에서 분해가 개시됨을 확인하였고, head to head 구조의 분해과정을 free-radical mechanism으로 다음과 같이 설명했다.

1단계에서 인접한 Cl원자의 유도효과에 의해서 상엽적 PVC(약간의 head to head구조를 갖는)보다 더 쉽게 C-Cl 절단이 일어나며, 2단계에서 수소원자의 추출로 allylic chlorine구조가 형성되어지며, allylic chlorine의 공명활성화로 인하여 쉽게 3,4단계가 진행되어져, 연속된 polyene구조를 형성하게 된다.

Berens[8]는 1000개의 탄소 당 0.54-1개의 tertiary chloride를 확인하였으며, polymer로의 chain transfer로 인해 tertiary chlorine이 형성되는 mechanism을 Fig. 2에 제안하였다.

PVC가 낮은 온도에서 분해 할 수 있는 결점 구조에 대하여 모델 화합물[9,10]을 이용하여 각 화합물에 대해 분해 온도를 확인하였으며, 다음과 같다. 2,4-dichloropentane (360°C), 3-chloro-1-pentene (280°C), 2-methyl-2-chloropropane (240°C), 3-ethyl-3-chloropentane (180°C), 4-chloro-2-hexene(16

0°C)이며, allylic chlorine형태나 tertiary chlorine 구조는 상대적으로 낮은 온도에서 분해됨을 알 수 있다. Allylic chlorine 구조를 함유하고 있더라도 공명 안정화 차이에 의해서 각각의 분해온도는 다르게 나타난다. PVC의 말단은 불포화구조와 개시제의 종류에 따른 말단 구조, chain에 monomer transfer를 들 수 있다. PVC의 말단 구조에 대한 열분해 개시에 대하여는 명확하지는 않으나 allylic 말단기나 말단의 불포화구조가 다른 말단구조들 보다는 탈염화수소에 대한 개시점으로 생각되어진다.

PVC의 불안정한 site에 의해서 낮은 온도에서도 탈염화수소가 발생되어진다. 이와 같이 형성된 HCl은 PVC골격에 존재하는 불안정한 site에 영향을 주게 되며 그로 인해 연속적으로 탈염화수소가 발생되어 공액이중결합을 형성하게 된다.

Rasuvaev[11] 등은 탈염화수소 반응을 molecular, ionic mechanism으로 설명하고 있으며 Fig. 3과 같다.

이로인해 형성된 polyene sequence는 PVC 착색의 주된 요인이 된다[2,3].

또한 PVC는 위에서 상술한 불규칙구조 이외에도, 건조(열분해, 산화), 이동 및 저장(산화, 분자내부의 재배열), 가공, 최종생산품의 사용(주변의 열, 조사에너지, 산화, 휘발성분의 휘발)등과 같은 여러 가지의 조건들에 의해서 분해될 수 있다. 특히, PVC의 가공은 공기 중에서 행하여지므로 그로 인한 산소의 존재는 열분해를 현저하게 촉진시킨다.

일반적으로 PVC는 산소와의 반응성이 약해 산화반응에 매우 안정하지만 가공시의 열을 받아 산화반응을 일으키거나 장기간 외부 노출시

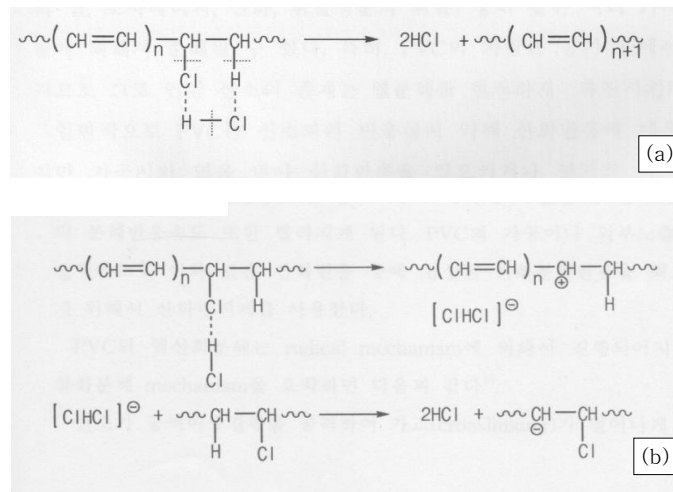


Fig. 3. Reaction of dehydrochlorination.

(a) Molecular mechanism, (b) Ionic mechanism

및 에너지에 의한 광산화반응이 개시됨으로써 분해과정으로 이어지게 된다. 이들 산화반응은 PVC내에 존재하는 소량의 불순물이나 가공시 첨가되는 첨가제 또는 PVC에 구조적으로 존재하거나 산화반응 중에 형성되는 발색단(chromophore)등에 의해 개시가 촉진 된다. 따라서 PVC의 분해반응속도 또한 빨라지게 된다. PVC의 가공이나 외부노출은 필연적이므로 이와 같은 산화반응 중에 형성된 산화분해반응을 최소화하기 위해서 산화방지제를 사용한다.

PVC의 열산화분해는 radical mechanism에 의해서 진행되어지며, 열산화분해 mechanism을 요약하면 다음과 같다[12].

산소가 공액이중결합을 공격하여 가교(crosslinking)가 일어나게 된다.

또한 PVC의 분해과정에서 형성된 chloroallyl group은 산소 존재 하에서 빠르게 산화되어 carbonyl-chloroallyl 구조를 형성하게 된다.

형성된 carbonyl group은 이웃한 다른 이중결합과 conjugation을 형성하며 이웃한 염소원자를 제거하는데 필요한 활성화에너지를 낮추는 역할을 하여 탈염화수소를 촉진시킨다.

산화반응에 의해서 형성된 불안정한 chlorine과 radical은 PVC chain에서 radical치환반응을 촉진시키므로 해서 분해가 진행되어진다.

1.2. PVC의 안정화

PVC 안정제라고 함은 가공시 PVC resin compounding 과정에 투입되는 첨가제 중의 하나이며, PVC의 열분해 현상인 색상변화 및 이에 따른 물성 저하를 막기 위하여 HCl의 분해를 방지함이 1차 목적이며, 이미 발생한 HCl이 자촉작용을 하지 못하도록 HCl을 포획하며, 이미 HCl이 발생하여 damage를 입은 이중결합에 부가반응, 또는 불안정한 위치에 치환반응을 하는 화합물을 말한다.

PVC의 “ideal” 안정제란 다기능성 물질 또는 다기능을 수행 할 수 있는 물질들의 혼합물들을 의미하며, 다음과 같은 역할을 수행할 수 있어야 한다[13].

1. PVC의 가공 후 또는 가공 동안 resin으로부터 발생하는 HCl를 중성화 시키거나 흡수할 수 있는 능력.
2. Tertiary carbon에 결합되어 있는 chlorine atom, allylic chlorine과 같은 불안정한 site의 치환능력.
3. PVC의 분해 개시제로서 작용하는 안정제의 분해로 인해서 생성되는 metal chlorides(Lewis acids)의 비활성화 또는 중성화의 능력.

4. 부가반응, free-radical 공격, 환원, 산화에 의해서 발생 가능한 불포화의 진행을 막을 수 있는 능력.
5. 오염물질, 촉매 잔유물, 말단기와 같은 불순물들을 비활성화 또는 중성화 할 수 있는 능력.

1.3. 안정화 기구

(1) 금속비누에 의한 안정화

PVC의 열안정성을 향상시키기 위하여 사용되어지는 금속비누에 의한 열안정화는 많은 연구자에 의해서 연구되어져 왔으며, 4-chloro-2-hexene을 모델로 하여 Anderson과 Onozuka가 제안한 금속비누의 안정화 mechanism은 Fig. 4와 같다[5,19].

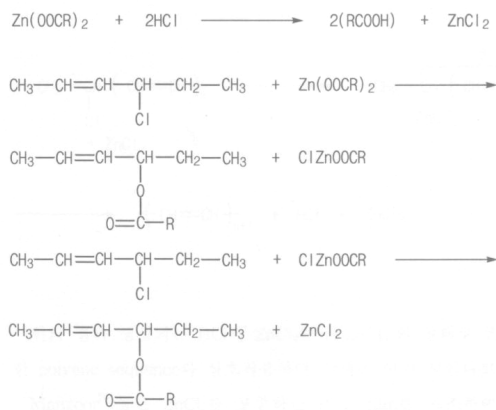


Fig. 4. Stabilization mechanism of metal soap.

이 반응에서 시간의 경과에 따른 에스테르화를 조사한 결과 zinc dicarboxylate가 zinc chlorocarboxylate보다 더 높은 반응성을 보임을 확인하였다.

앞에서 안정화작용 후 생성되는 ZnCl₂는 PVC의 탈염화수소 반응을 촉진 시켜 PVC에 이중결합 구조가 연속적으로 형성되는 Zipper 반응으로 인해 PVC가 순간적으로 검게되는 "Zinc burning"을 일으킨다.

Owen[2]등은 ZnCl₂의 함량이 증가함에 따라 황산화에너지가 감소함을 확인했으며, ZnCl₂에 의한 탈염화수소 촉진 반응을 제안하였다. 이때

생성되는 HCl과 ZnCl₂는 H⁺ZnCl₃⁻의 형태로 존재하며 특정한 polyene sequence와 상호작용하여 착색을 야기 시킨다고 제안하였다.

Manzoor[3] 등은 ZnCl₂를 포함하는 PVC film를 제조하여 UV-visible spectroscopic 분석을 이용하여 polyene sequence의 길이 3-10까지의 농도를 결정하였고, 그 결과 순수한 PVC 보다 ZnCl₂를 포함하는 PVC의 polyene sequence가 증가함을 확인하였으며, 주어진 분해온도(180°C)에 대한 분해시간의 증가로 인하여 짧은 polyene sequence의 농도는 긴 polyene sequence의 농도보다 큼을 확인하였다. 이는 긴 polyene sequence의 분자쇄 절단을 의미하는 것이며, 또한 180°C의 분해온도에서 여러 시간 간격을 통한 UV 분석 결과 440nm에서 최대의 흡수를 관찰하였고, 이 흡수는 conjugated chain과 H⁺ZnCl₃⁻의 착물 형성에 기인하며 가시영역내에서 발색단이 되어 착색이 일어나게 된다고 설명하고 있다.

Khan과 Ahmad[6]는 동일실험을 통하여 CdCl₂의 경우는 370nm에서 착물형성에 기인하는 최대 흡수를 관찰하였으며 ZnCl₂에 의해서 형성되는 polyene sequence의 농도와 수가 CdCl₂에 의해서 형성되는 것 보다 높음을 확인하였다.

단독으로 금속비누를 사용하였을 경우, 초기 착색 억제 효과는 Zn, Cd이 뛰어나며, 후기의 안정화 효과는 Ba Ca이 뛰어나고, metal chloride에 의한 분해 촉진작용은 ZnCl₂ > CdCl₂ > CaCl₂ > BaCl₂ 으로 알려져 있다 [2,4,20].

한편, 이런 각각의 특성을 유지하면서 상승효과를 얻기 위해서 혼합금속비누가 사용되어져 오고 있다. Anderson[5] 등은 PVC의 분해 모델(4-chloro-2-hexene)을 이용한 반응으로부터 혼합비누의 상승효과를 제안하고 있다.

Cd 비누는 초기에 작용하여 CdCl₂를 생성하고, Ba 비누가 CdCl₂와 에스테르교환 반응을 통해 Cd 비누가 재생되고, 재생된 Cd 비누가 PVC의 열안정화에 참여함으로써 상승효과가 일어난다. Zn/Ca 계에서도 위와 동일한 결과를 얻었다[19].

Grossman[20]은 PVC 분해 모델(cinnamyl chloride)과 금속비누와의 속도상수를 계산한

결과 복합금속비누가 단독금속비누보다 반응속도가 느림을 확인하였으며, 이 원인으로 복합금속비누가 착물을 형성하고 있음을 제안하였다. Benavides[21] 등은 Calcium stearate와 Zinc stearate를 예열 시키지 않은 것과 여러 온도(100, 130, 150, 180°C)에서 예열 시킨 것을 PVC와 혼합한 결과 금속비누의 용점 이상에서 예열되어진 비누(13°C 이상)의 경우 예열되지 않은 것보다 열안정성이 우수함을 IR분석을 통해 확인하였으며, 1600cm^{-1} 는 감소하고 carbonyl group(1705cm^{-1})은 증가함을 확인하였고, 예열된 복합금속비누는 착물을 형성하고 있음을 제안하였다. Zinc의 경우 3개의 카르복실레이트기와 결합을 하고 있고 calcium은 단지 하나의 카르복실레이트기와 Zinc와 결합하고 있는 세 개의 카르복실레이트 중 한 개의 산소와 부분적으로 결합하고 있음을 X-ray diffraction분석을 통해 확인하였다.

Gökçel[1] 등은 160°C와 180°C에서 60분간 가열한 금속 stearate가 포함된 PVC film의 IR분석을 통해 수산기의 형성에 기인하는 3400cm^{-1} peak와 카르보닐기의 형성에 기인하는 1720cm^{-1} 가 증가함을 확인하였으며, 1720cm^{-1} , 3400cm^{-1} peaks는 금속 스테아레이트와 HCl이 반응하여 스테아린산의 형성에 의한 것이라고 설명하였다.

금속비누의 사용되는 적절한 지방산의 선택은 PVC의 안정화에 중요한 역할을 한다. 카펜다 가공 및 압·사출가공의 경우에 있어서는 다소 극성분자로 이루어진 PVC가 극성이 금속표면에 접촉되기 때문에 긴 비극성탄화수소로 이루어진 지방산이 일반적으로 금속비누제조시 사용되어 안정성 및 활성을 부여하여 가공을 용이하게 한다. 그중 금속 스테아레이트가 저렴한 가격과 좋은 유동특성 때문에 널리 사용되지만 과량투입시 백화(blooming) 및 이행(migration)을 야기 시켜 후가공시 인쇄성 및 점착성을 방해하고 백화현상 및 투명도를 저하시키는 단점이 있다[20].

이에 반해 paste가공의 경우에 있어서는 가공특성상 많은 활성은 필요 없기 때문에 지방산 및 여러 유기산이 폭넓게 사용되어진다. 투명성을 요구하는 제품의 경우에 있어서는 안식향산 또는 치환된 안식향산과 같은 유기산이 금속비누의 카르복실산으로 사용되어 PVC의 투명성을 향상시키지만 과량 사용되어지면 PVC 가공

중 표면으로 이행하는 plate out를 야기시키는 단점이 있다.

현재 PVC의 주요 열안정제 종류로는 납안정제, Ba-Cd, Ca-Zn, Ba-Zn 등의 복합금속비누 안정제와 유기주석 안정제 등이 사용되고 있다.

납안정제는 전기 절연성, 내후성, 자기열안정성 등이 우수하나 독성, 불투명성, 유황성분 등의 오염성 등이 단점으로 열거될 수 있다. 납안정제는 비교적 가격이 저렴한 편이므로 전선피복, 경질파이프, PVC타일, PVC fitting 등 광범위 한 용도에 사용되고 있다. Ba-Cd 안정제는 열안정성효과와 투명성이 뛰어난 안정제이나, 중금속인 카드뮴 문제로 많은 나라에서 규제를 받고 있는 실정이다. Ba-Zn 안정제는 열안정성 및 투명성 등이 비교적 양호하여 연질 PVC제품 전반에 걸쳐 사용되고 있다. 특히 paste수지가공에 적합하며 Ba-Cd안정제보다 저독성이므로 Ba-Cd대체 경향이 가속화되고 있다. Ca-Zn안정제는 무독성안정제로 식품포장재, 완구류, 식품용기, 의료기기 등에 많이 사용되고 있으나 열 안정화효과가 다른 안정제에 비해 떨어져 보조안정제와 병행해 사용하고 있다. 현재는 분말 형태가 주종이나 액상화가 되는 추세이다.

본 연구에서는 plastisol 배합에서 카르복실산변화, Zn와 Ba 함량변화 및 종류에 따른 안정화 작용과 여러 용매에서 무기염에 대한 안정화 작용을 Zn/Ba계의 저온과 고온에서 검토하였다.

2. 실험

2.1. 약품

• PVC 수지

PVC 수지는 환화 석유화학(주) 제품인 paste resin 중 MSP(micro-suspension polymerization) resin인 KH-10(중합도 : 1700 ± 50), blend resin인 KBM-10(중합도 : 1000 ± 50)을 사용하였다. 사용된 수지는 지우개와 가죽, 바닥재에 대한 top coating용으로 주로 이용된다.

• 가소제

Di-2-ethylhexyl phthalate(DOP) : (주)LG화학(공업용).

- 금속비누 합성재료

Zinc oxide : Aldrich 사. (powder, < 1 micron, 99.9%)

Barium hydroxide monohydrate : Aldrich 사. (98%)

2-ethylhexanoic acid : Aldrich 사. (99%)

PTBBA : Aldrich 사. (99%), Benzoic acid : Aldrich 사. (98%)

Oleic acid : Sigma 사. (95%), Stearic acid : Aldrich 사. (95%)

- Solvents

Toluene : 덕산화학사. (1급 시약)

Diethylene glycol monobutyl ether [이하 BDG, b.p.231°C] : Aldrich 사. (99%)

Diethylene glycol monobutyl ether[이하 MDG, b.p.194°C] : Aldrich사. (99%)

Diethylene glycol [이하 DEG, b.p. 245°C] : Aldrich 사. (99%)

Ethylene glycol monomethyl ether[이하 MEG, b.p.124-125°C] : Aldrich사. (99%)

Triethylene glycol [이하 TE, b.p. 285°C] : Aldrich 사. (99%)

Triethyleneglycol monomethyl ether[이하 MTG, b.p.122°C/10mm] : Aldrich사. (95%)

Sorbitol F [이하 Sorbitol] : Aldrich 사. (70wt% solution in water)

- Co-stabilizer

ESO(Epoxidized Soyabean Oil) : 코오롱유화(주)

Viscosity : 340cps(25°C), 비중 : 0.985-0.995, MW : 1000, 인화점 : 290°C,

Oxirane 산소함량 : 6.9%

Sodium perchlorate : Aldrich 사. (99%)

실험장치는 slidax가 연결된 heating mantle 과 mechanical stirrer, dean stark trap, dimroth condenser, digital thermometer, vacuum pump가 연결된 four neck flask에 2-ethylhexanoic acid 620g(4.3mol)과 ZnO 174.91g(2.15mol)를 투입하여 투명한 액체인 zinc 2-ethylhexanoate 756g(2.15mol)를 얻었다.

Zinc 2-ethylhexanoate와 복합금속비누를 각각 다른 양으로 혼합하여 금속 카르복실레이트 함량변화에 따른 열안정화효과를 검토하였다.

2.2. 금속비누의 합성

slidax가 연결된 heating mantle과 mechanical stirrer, dean stark trap, dimroth condenser, digital thermometer, vacuum pump 가 연결된 four neck flask에 2-ethylhexanoic acid 620g(4.3mol)과 ZnO 174.91g(2.15mol)를 투입하여 투명한 액체인 zinc 2-ethylhexanoate 756g(2.15mol)를 얻었다.

Zinc 2-ethylhexanoate와 복합금속비누를 각각 다른 양으로 혼합하여 금속 카르복실레이트 함량변화에 따른 열안정화효과를 검토하였다.

2.3. 복합금속비누의 합성

금속비누 합성과 동일한 실험장치에 용매인 toluene을 상온에서 투입한 후 서서히 교반, 승온 하면서 2-ethylhexanoate acid를 30°C에서 투입하고, ZnO를 40°C에서 투입 반응하여 90°C까지 상승한 후 온도를 유지하면서 투명액체로 반응이 진행된 후에 고상의 PTBBA를 90°C에서 투입하면 온도가 68°C(약 3분)까지 떨어지고 그 후 Ba(OH)₂·H₂O를 투입하면 급격한 발열반응으로 98°C(약 3분)까지 온도가 상승하고 toluene과 물이 반응기에서 수분리제거 및 toluene의 환류에 의해서 온도가 유지된다. 그 후 반응내용물이 육안으로 관찰하여 투명해질 때까지 서서히 온도를 상승시키면서 과량 투입된 산과의 반응을 위해 110°C에서 BDG를 투입하고, 120°C에서 계기압 720mmHg의 진공으로 반응기 안의 축합수를 제거하고, 90°C에서 진공을 종료하였다. 반응기로부터 제거된 toluene은 무게를 측정하여 다시 반응기로 보충하여 투명한 액체 생산품을 얻었으며, 투입된 산은 잔류 금속이 존재하지 않도록 하기 위하여 과잉으로 도입하였다. 이 액체 생산품에 여러 안정화조제를 여러 비율로 혼합하여 안정성을 확인하였으며, 다른 종류의 산도 동일한 방법으로 합성하였다.

2.4. 생성물 확인 방법

금속비누 및 복합금속비누 생성물 확인을 위한 IR-spectrum은 Bomem FT-IR MB-104 spectrophotometer를 사용하여 neat법으로 측정하였고, H-NMR spectrum은 Varian model Unity Inova 500을 사용하여 tetramethylsilane(TMS)를 내부기준물질로 하고 CDCl₃용액으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 생성물 합성 확인

생성된 Zinc 2-ethylhexanoate의 확인을 위하여 IR분석을 실시하여 그 spectrum을 Fig. 5에 나타내었다. IR-spectrum을 보면 2-ethylhexanoic acid의 carbonyl 고유 peak가 1700cm^{-1} 에서의 peak는 사라지고 1600cm^{-1} 의 peak가 확인되어지고 나머지 peak에 대하여는 2-ethylhexanoic acid와 동일함을 확인하였다.

생성물에서 확인된 1600cm^{-1} peak는 복합금속비누의 착물형성에 기인[21]하는 것으로, 금속이온과 카르복실레이트 사이에서의 chelating form의 형태는 1540cm^{-1} 에서, ionic form의 형태는 1590cm^{-1} 에서 peak가 형성[20]됨을 확인하였다.

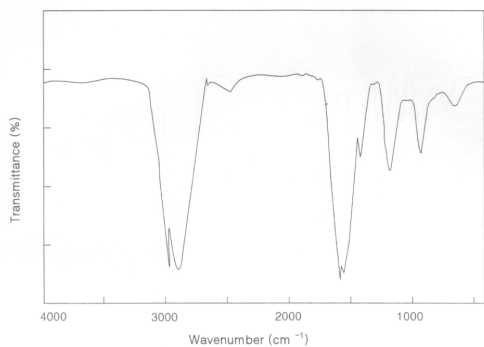


Fig. 5. IR-spectrum of zinc 2-ethylhexanoate.

또한 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 Fig. 6에 나타내었으며, 2.2-2.3ppm에서 zinc carbonyl에 연결되는 methine proton과 0.8ppm에서는 methyl proton, 1.2-1.6ppm에서는 methylene proton을 확인할 수 있었다.

복합금속비누의 경우에서도 산에 의한 1700cm^{-1} 의 peak가 사라지고 1605cm^{-1} 의 peak가 형성되어 졌으며, 과잉으로 사용되어진 산에 의한 카르보닐기의 peak는 나타나지 않았다. 이는 용매로 사용되어진 BDG가 산과 에스테르화반응을 하였다고 생각되어진다. BDG만의 IR-spectrum을 Fig. 7에 나타내었고, 복합금속비누의 IR-spectrum을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 BDG 고유의 수산기의 peak를 3400cm^{-1} 에서 확인하였으나 복

합금속비누 생성품에서는 3400cm^{-1} 의 peak를 확인할 수 없었다. 이와 같은 이유 때문에 BDG 복합금속비누가 반응한 후에 반응기에 도입하였다.

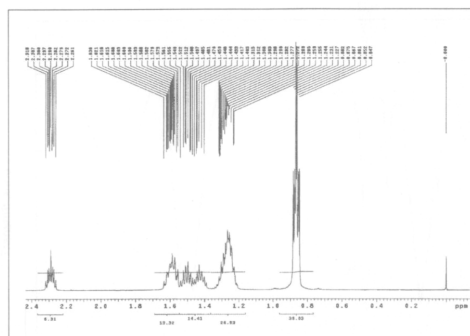


Fig. 6. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of zinc 2-ethylhexanoate.

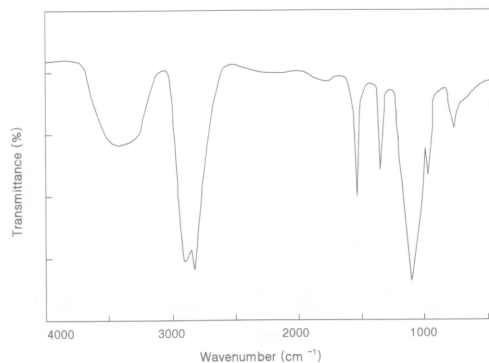


Fig. 7. IR-spectrum of BDG.

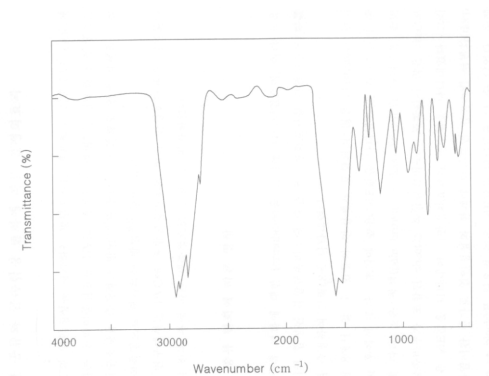


Fig. 8. IR-spectrum of mixed metal soap.

3.2. 산 종류와 금속함량 변화에 따른 안정화 효과 확인

PVC의 열안정성을 평가하는 방법으로는 열분해로 인해 PVC chain에 존재하는 공액이중결합을 UV로 측정하는 방법[2,3,4], 열분해시 발생하는 탈염화수소량을 측정하는 방법[10,13]과 PVC가 열분해로 인해 착색하는 정도를 색측정으로 평가하는 방법[12,13,14] 등이 있다.

본 연구에서는 PVC에 복합금속비누와 여러 안정화조제를 첨가하여 열처리 전과 후에 따른 색측정으로 안정성을 평가하였다.

(1) 산 종류 변화에 따른 영향

여러 산을 변화시켜 합성된 복합금속비누에 대한 열안정화효과를 가열시간에 따른 색도를 측정하여 Fig. 9에 나타내었다.

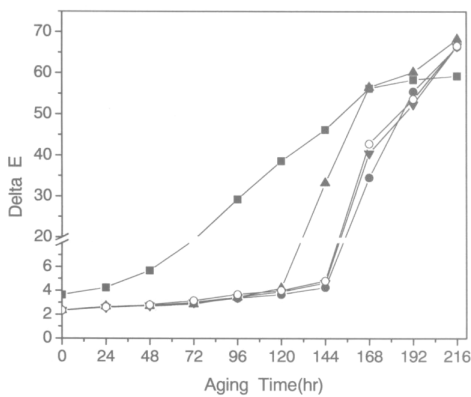


Fig. 9. Degradation of plastisol at low temperature(105°C).

Plastisol(30g) : ■, A(0.5g) : ●, B(0.5g) : ▲, C(0.5g) : ▼, D(0.5g) : ○.

Fig. 9에서 알 수 있듯이 안정제가 포함되지 않은 plastisol은 단지 gelling 후에서조차 초기 높은 ΔE값을 나타냈으며, 가열시간이 증가함에 따라 높은 착색(pale brown -> deep brown)을 나타내는 반면 복합금속비누가 포함된 sheet는 복합금속비누가 포함되지 않은 sheet보다 낮은 ΔE값을 나타내어 열안정화효과가 우수함을 나타내었다. 그러나, 가열시간 증가로 열안정성의 한계에 다다르면 갑작스런 색변화(deep brown -> black)를 일으켜 높은 ΔE값을 나타냄을 알 수 있었다. 올레인산을

사용한 경우에는 다른 산을 사용한 경우보다 안정성이 떨어짐을 확인하였으며, 방향족산의 경우에는 비슷한 저온안정성을 보이고 있으나 안식향산의 경우는 가열시간이 증가함에 따라 plate out이 일어남을 stainless steel plate 상에서 볼 수 있었고, PTBBA의 경우에는 관찰할 수 없었다.

산 종류 변화에 대한 고온열안정화효과에 대한 결과는 다음과 같다.

$$PTBBA(A) = \text{Oleic acid}(b) > \text{Benzoic acid}(C) > \text{Stearic acid}(D)$$

(2) 금속함량 변화에 따른 영향

복합금속비누의 함량변화에 대한 색도를 측정하였다. barium 함량이 높을수록 더 향상된 저, 고온 열안정성을 보이고 있음을 알 수 있다. 저온의 경우는 barium 함량 7.4, 6.2 wt%에 대한 Zinc 함량변화에 따른 색도를 보면 Zinc 함량이 1.0, 2.5 wt%에서는 투명성이 뛰어났으나 낮은 열안정성을 보이고 있으며, 4.0 wt% 이상의 Zinc 함량이 증가할수록 투명성은 낮아졌으나, 상대적으로 높은 열안정성을 보이고 있고, Barium 함량이 5.0, 3.8 wt%에서는 Zinc 함량변화에 상관없이 투명성이 비슷함을 알 수 있었다. 이는 Barium 함량이 증가할수록 PTBBA 함량 증가로 인해 투명성이 향상됨을 확인하였다[15]. 이상의 결과에서 알 수 있듯이 Zinc 함량이 증가할수록 낮은 투명성을 보이고 있으나 향상된 저온열안정성을 갖으며, 7.0 wt%에서는 오히려 낮은 저온열안정성을 나타내고 있는 것으로 보아 Barium 함량비에 대한 Zinc 한계량이 존재함을 알 수 있었다.

고온열안정화효과를 Table 1에 나타내었다. 일정량의 Zinc 함량에 대하여는 Barium 함량이 증가할수록 고온열안정성도 증가하였고, Barium 함량이 7.4 wt%에서 최고의 열안정성을 나타내었다. 7.4 wt%의 Barium 함량에 대하여 Zinc의 경우는 그 반대의 결과를 얻었으며, Zinc 함량이 증가할수록 red에서 black color로 착색이 됨을 볼 수 있었다. 이는 안정화 작용 후 형성되는 ZnCl₂로 인한 Zinc burning의 결과로 판단된다.

이상이 결과에서 알 수 있듯이 산 변화로 인한 안정화효과 보다는 금속함량 변화가 열안정화효과에 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단되어진다.

복합금속비누에 여러 안정화조제를 첨가하는 앞으로의 실험에서는 고온열안정성은 떨어지나 저온열안정성의 경우 투명성이 우수한 Barium 7.4 wt%과 Zinc 4.0 wt%로 고정하여 실험을 진행하였다.

본 연구의 폴리에틸렌 쪽의 공시험은 인 성분만을 보유한 변성폴리에스테르인 Poly(TMP/TMBO/1,4-BD/AA) 즉, TTBA이다.

4. 결론

본 연구에서는 Zinc 비누와 Zn/Ba계 복합금속비누를 합성하고 얻어진 복합금속비누의 저, 고온 열안정화효과를 검토하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 여러 산과 Zn, Zn/Ba의 반응으로 금속비누와 복합금속비누를 합성하고 IR 과 H-NMR 분석결과 1700cm^{-1} 산의 peak가 사라지고 금속과 복합금속비누의 착물로 인한 1600cm^{-1} peak가 형성함을 확인함으로써 이를 확인할 수 있었다.
2. 산 변화와 금속함량 변화에 따른 열안정화 효과 검토에서는 산변화로 인한 열안정화 효과 보다는 금속함량 변화가 열안정화 효과에 더 큰 영향이 있음을 확인하였다. 금속함량 변화에 있어서는 Barium 함량의 증가로 인하여 저, 고온열안정성은 향상되었으나, Zn함량의 증가에 따라서는 저온열안정성은 뛰어나나 고온열안정성은 감소함과 투명성이 저하됨을 확인하였고, 또한 복합금속비누 합성시 사용된 PTBBA의 사용량 증가로 인하여 투명성이 향상됨을 확인하였다.

참고문헌

1. Deanin, R. D., Reynolds, H. H. and Ozcayir, Y., "Thermal Stabilization of Polyvinyl Chloride by Group II Metal Laurates", *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1247, (1969).
2. Owen, E. D. and Msayib, K. J., "Catalyzed Degradation of Poly(vinyl chloride) III. Zinc(II) Chloride Catalysis", *J. Polym. Sci., A*, **27**, 339, (1989).
3. Manzoor, W., Yousaf, S. M. and Ahmad, Z., "Degradation of PVC : Effect of zinc chloride on the concentration of polyenes", *Polym. Degrad. Stab.*, **51**, 295, (1996).
4. Khan, W. and Ahmad, Z., "Cadmium chloride catalyzed degradation of PVC : UV-visible spectrophotometric and thermogravimetric studies", *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 243, (1996).
5. Anderson, D. F. and Mckenzie, D. A., "Mechanism of the Thermal Stabilization of Poly(vinyl chloride) with Metal Carboxylates and Epoxy Plasticizers", *J. Polym. Sci., A-1*, **8**, 2905, (1970).
6. Mitani, K., Ogata, T., Awaya, H. and Tomari, Y., "Thermal and Radiation-Induced Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride). II. Head-to-Head Structures", *J. Polym. Sci.-Polym. Chem. Ed.*, **13**, 2813, (1975).
7. Crawley, S. and Mcneill, I. C., "Preparation and Degradation of Head-to-Head PVC", *J. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2593, (1978).
8. Berens, A. R., "The Concentration and Possible Source of Unstable Sites in PVC", *Polym. Eng. Sci.*, **14**, **5**, 318, (1974).
9. Asahina, M. and Onozuka, M., "Thermal Decomposition of Model Compounds of Polyvinyl Chloride. I. Gaseous Thermal Decomposition of Model Compounds Having Secondary and Tertiary Chloride", *J. Polym. Sci., A*, **2**, 3505, (1964).
10. Asahina, M. and Onozuka, M., "Thermal Decomposition of Model Compounds of Polyvinyl Chloride. II. Gaseous Thermal Decomposition of Unsaturated Chain End Model Compounds", *J. Polym. Sci., A*, **2**, 3515, (1964).
11. Rasuvaev, G. A., Troitskaya, L. S. and Troitski, B. B., "Mechanism of Action of Some Stabilizers in the Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride)", *J.*

- Polym. Sci.*, **A-1**, **9**, 2673, (1971).
12. Stapfer, C. H. and Granick, J. D., "Antioxidative Stabilization of Poly(vinyl chloride)", *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **9**, 2625, (1971).
 13. Nass, L. I., "Encyclopedia of PVC", vol 1, 280, Dekker, New York, (1976).
 14. Graedel, T. E., Franey, J. P., Starnes, W. H., Hische, D. C. Jr. and Warren, P. C., "The Interaction of Hydrogen Sulfide with Lead-and Barium-Cadmium-Zinc-Stabilized Poly(vinyl chloride)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1769, (1979).
 15. Grossman, R. F., "Mixed Metal Vinyl Stabilizer Synergism. IV : Lead Stabilizer-group II Metal Carboxylate Blends", Proceedings of the ANTEC, **3**, 4122, (1995).
 16. Ayrey, G., Hsu, S. Y. and Poller, R. C., "The Use of Organotin Compounds in the Thermal Stabilization of Poly(vinyl chloride). VI. An Assessment of the Relative Importance of HCl-Scavenging, Exchange, and Addition Reactions", *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2871, (1984).
 17. Bennvides, R., Edge, M., Allen, N. S., Mellor, M., Harvey, H. and Schmets, G., "The evaluation of an innovative costabiliser for poly(vinyl chloride)-I. Inhibition of discolouration and stabilization performance in the polymer", *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 311, (1996).
 18. Onozuka, M., "Mechanism of Thermal Stabilizers for Poly(vinyl chloride). II. Synergistic Effect of Combination of Metal Soaps", *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **5**, 2229, (1967).
 19. Grossman, R. F., "Mixed Metal Vinyl Stabilizer Synergism, Part 2 : Reactions with Zinc Replacing Cadmium", Proceedings of the ANTEC, 599, (1990)
 20. Nass, L. I., "Encyclopedia of PVC", vol. 2, p. 67, Dekker, New York, (1988).
 21. Iida, T. and Kawato, J., Maruyama, K. and Goto, K., "Stabilization of Poly(vinyl chloride). VIII. Synergism between Epoxy Compounds and Metal Soaps", *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2355, (1987).