

복합금속비누와 안정화조제를 이용한 PVC의 열안정화에 대한 연구

전인기^{††} · 안성환 · 정광보[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과

[†]한서대학교 공학부 화학공학과

^{††}(주) 폴리피아 Technical Research Center

(2010년 10월 28일 접수 ; 2010년 12월 15일 채택)

Study of thermal stability on PVC using mixed metal soap and stabilizer

In-Ki Jeon^{††} · Sung-Hwan Ahn · Kwang-Bo Chung[†]

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

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

^{††}*Technical Research Center, Polypia Co., Ltd.*

(Received October 28, 2010 ; Accepted December 15, 2010)

Abstract : Zinc soap and Zn/Ba mixed metal soap were synthesized and PVC plastisol with mixed metal soap and various costabilizers were also synthesized with good structures and characterized by IR and ¹H-NMR. The IR spectrums and ¹H-NMR spectrums of the synthesized soaps were in very good accordance with the structures proposed by earlier workers. In using phosphite as a costabilizer, TIDP phosphite was shown to be the excellent thermal stabilization effect at the low temperature and TNPP phosphite was shown to be the excellent thermal stabilization effect at the high temperature. In case of antioxidant, it was revealed that antioxidant was not effective in the low temperature thermal stabilization effect while highly effective in the high temperature thermal stability. NaClO₄ solution with sorbitol solvent had the best thermal stabilization effect among NaClO₄ solution series at low and high temperature.

Keywords : metal soap, mixed metal soap, thermal stabilization, antioxidant, NaClO₄ solution.

1. 서론

PVC는 범용수지 중 많이 사용되고 있는 수지임에도 불구하고, 가공 중 열, 빛, 또는 중합

시 발생하는 불규칙구조로 인해 염화수소(HCl)가 발생하며, 발생된 HCl의 자촉작용(autocatalysis)으로 인해 HCl의 발생이 가속화되며, 그로 인해 PVC에 연속된 polyene구조가 형성되어 PVC의 변색을 초래하게 된다. 이와 같은 중합 시 발생할 수 있는 활성점을 비활성

[†]교신저자 (E-mail : chemorg@hanseo.ac.kr)

화 시킴과 동시에 발생된 HCl를 제거하기 위하여 안정제의 사용은 필수적이다. PVC의 안정화에 사용되는 대표적인 안정제는 금속비누로 알려져 있다[1]. 이 금속비누는 II족 금속과 카르복실산과의 염을 흔히 사용하고 있다. 이는 PVC를 안정화시키는 효과는 탁월하지만, 열안정화작용 후에 형성되어지는 금속염화물($ZnCl_2$, $CdCl_2$)들은 PVC의 열분해를 촉진시킨다[2,3,4]. 이와 같은 이유로 보통 금속비누를 사용하게 되며, 복합금속비누 만으로 얻는 열안정화효과에 만족할 수 없기 때문에 여러 안정화 조제가 사용되고 있다.

PVC 안정제는 PVC 가공시 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 포획하는 화합물을 말한다. 금속비누 안정제는 PVC 가공 시 만족할 수 없는 열안정성으로 인하여 단독으로 사용하는 경우가 거의 없다. 보통은 IIA족의 알칼리토금속(Ba, Ca)과 IIB족의 금속(Cd, Zn)비누와 산화방지제, phosphite, UV 안정제 등과 같은 안정제조제를 적량 배합한 소위 "One-Package"의 복합안정제를 사용하고 있다.

산화방지제는 크게 1차, 2차 산화방지제로 나뉘어진다. 1차 산화방지제는 빛이나 열을 받아 생성된 고분자 radical과 peroxy radical과 반응하여 radical를 제거하는 작용을 하므로 radical scavenger로 불린다. 안정화효과는 반응성이 강한 radical에 대한 수소원자의 공급원으로서 고분자와의 경쟁반응에 의해서 결정되어지며, hindered phenolic계가 주로 사용되어진다. 현재 대부분의 산화방지제의 사용은 1차 산화방지제로 hindered phenolic계와 2차로 phosphite가 사용되고 있다. 일반적으로 상승효과를 얻기 위하여 1, 2차 산화방지제가 적당량 병행 사용되어진다.

Phosphite는 산화방지작용 이외에도 복합금속비누와 함께 사용되어 PVC의 투명성, 열안정성, 빛 안정성, 수지 가공 시에 점성을 감소시켜 주는 가공안정성 등을 현저하게 향상시키며, PVC에 대한 phosphite의 안정화 mechanism은 완전히 규명되지는 않고 있지만, 몇몇 보고[2,3]에 따르면 안정화 작용은 화학적 구조, phosphorus의 함량, 분자량 등에 의존한다.

따라서, 본 연구에서는 금속비누와 복합금속비누를 합성하고 얻어진 복합금속 비누와 여러 안정화조제를 PVC plastisol 배합에 첨가함에 따른 열안정화효과를 살펴보았다.

2. 실험

본 실험에서 사용되어진 시약을 Table 1에 정리하였다.

금속비누의 합성은 슬라이닥스가 연결된 heating mantle과 기계식 교반기, dean stark trap, 응축기, 디지털 온도계, 진공펌프가 연결된 4구 플라스크에 2-ethylhexanoic acid 620 g(4.3 mol)과 ZnO 174.91 g(2.15 mol)를 투입하여 투명한 액체인 zinc 2-ethylhexanoate 756 g(2.15 mol)를 얻었다.

복합금속비누의 합성은 금속비누 합성과 동일한 실험장치에 용매인 toluene을 상온에서 투입한 후 서서히 교반, 승온하면서 2-ethylhexanoate acid를 30℃에서 투입하고, ZnO를 40℃에서 투입 반응하여 90℃까지 상승한 후 온도를 유지하면서 투명액체로 반응이 진행된 후에 고상의 PTBBA를 90℃에서 투입하면 온도가 68℃까지 떨어지고 그 후 $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ 를 투입하면 급격한 발열반응으로 98℃까지 온도가 상승하고 toluene과 물이 반응기에서 분리제거되며, toluene의 환류에 의해서 온도가 유지된다. 그 후 반응내용물이 육안으로 관찰하여 투명해질 때까지 서서히 온도를 상승시키면서 과량 투입된 산과의 반응을 위해 110℃에서 BDG를 투입하고, 120℃에서 720 mmHg의 진공으로 반응기 안의 축합수를 제거하였다. 반응기로부터 제거된 toluene은 무게를 측정하여 다시 반응기로 보충하여 투명한 액체 결과물을 얻었으며, 투입된 산은 잔류 금속이 존재하지 않도록 하기 위하여 과잉으로 도입하였다. 이 액체 결과물에 여러 안정화조제를 혼합하여 안정성을 확인하였다.

$NaClO_4$ (Sodium perchlorate)용액 제조는 실리콘 오일, magnetic 교반기, 냉각기, nitrogen gas도입과, digital 온도계가 연결된 3구 플라스크에 $NaClO_4$ 와 용매를 넣은 후 105℃까지 상승시켜 $NaClO_4$ 용액을 제조했다.

금속비누 및 복합금속비누 생성물 확인을 위한 IR-spectrum은 Bomem FT-IR MB-104

Table 1. Reagents used in this experiment

PVC Resin	Paste Resin (KH-10) Blend Resin (KBM-10)
Plasticizer	Di-2-ethylhexyl phthalate(DOP)
Metal soap material	Zinc oxide Barium hydroxide monohydrate 2-ethylhexanoic acid PTBBA Benzoic acid Oleic acid
Solvent	Toluene Diethylene glycol monobutyl ether Diethylene glycol Diethylene glycol Ethylene glycol monomethyl ether Triethylene glycol Triethyleneglycol monomethyl ether Sorbitol F [Sorbitol]
Co-stabilizer	ESO(Epoxidized Soyabean Oil) Sodium perchlorate

spectrophotometer를 사용하여 측정하였고, $^1\text{H-NMR}$ spectrum은 Varian model Unity Inova 500을 사용하여 tetramethylsilane(TMS)를 내부기준물질로 하고 CDCl_3 용액으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 생성물 합성 확인

IR-spectrum의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 실험결과, 생성물에서 확인된 1600 cm^{-1} peak는 복합금속비누의 착물형성에 기인[5]하는 것으로, 금속이온과 카르복실레이트 사이의 chelating form의 형태는 1540 cm^{-1} 에서, ionic form의 형태는 1590 cm^{-1} 에서 peak가 형성됨[6]을 확인하였다.

복합금속비누의 경우에서도 산에 의한 1700 cm^{-1} 의 peak가 사라지고 1605 cm^{-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. 2에 나타내었다. Fig. 2에

서 알 수 있듯이 BDG 고유의 수산기의 peak를 3400 cm^{-1} 에서 확인하였으나 복합금속비누 생성물에서는 3400 cm^{-1} 의 peak를 확인할 수 없었다.

또한, 그림 3에 zinc 2-ethylhexanoate의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum 나타내었으며, 2.2 - 2.3 ppm에서 zinc carbonyl에 연결되는 methine proton과 0.8 ppm에서는 methyl proton, 1.2 - 1.6 ppm에서는 methylene proton을 확인할 수 있었다.

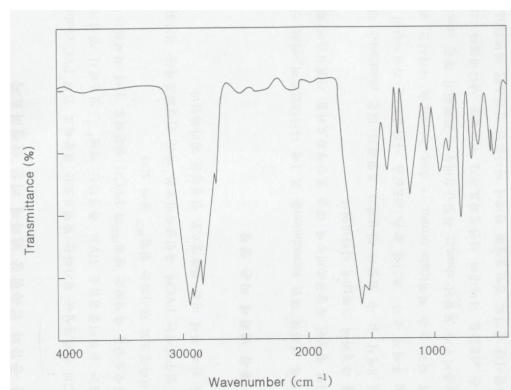


Fig. 1. IR-spectrum of mixed metal soap.

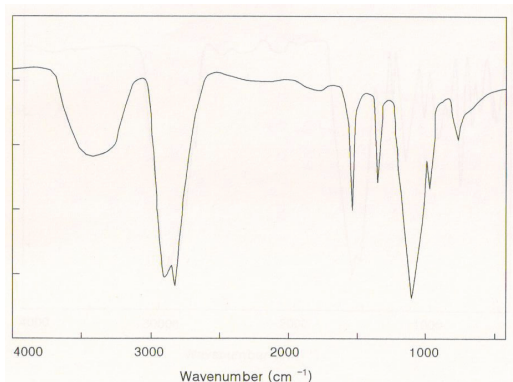


Fig. 2. IR-spectrum of BDG.

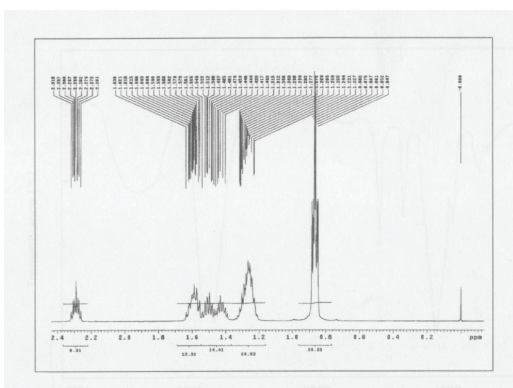


Fig. 3. 1H-NMR spectrum of zinc 2-ethylhexanoate.

3.2. 안정화조제 첨가에 의한 안정화효과

Phosphite의 안정화효과를 알아보기 위한 배합은 다음과 같다. 용매 존재하에 2-ethylhexanoic acid(1.386mol), PTBBA (0.954mol)와 (0.038mol의 과잉산) zinc oxide, barium hydroxide monohydrate를 반응하여 결과물을 얻었다. 안정제 100 wt.%에 대하여 Zn 4.0 wt%, Ba 7.4 wt%, Toluene 8.4 wt.%에 phosphites의 함량을 변화시키고 용매인 BDG를 사용하여 100 wt.%가 되게 하였다.

Phosphite 함량 변화에 대한 고온열안정성에 대한결과를 Table 2에 나타내었다. 저온에서의 경우에 aryl phosphite와 alkyl-aryl phosphite는 초기부터 심한 착색(redish)을 나타내었으며, 고온열안정성의 경우에 있어서는 phosphite가 30 wt.%까지 증가함에 따라 향상된 고온열안정화효과를 나타내었다. TNPP는 사용된

phosphite 중 제일 적은 phosphite 함량을 갖고 있음에도 제일 우수한 고온열안정화효과를 나타내고 있다. 따라서, 산화방지제, solvents, NaClO₄ 용액 첨가에 대한 실험은 Zn 4.0 wt.%, Ba 7.4 wt.%와 TIDP 26.5 wt.%로 고정하였다.

Table 2. Heat stability on using phosphite at 200°C

Phosphite	Carbonization time (s)
TPP 30wt%	837
DPDP 30wt%	821
TIOP 30wt%	797
TIDP 30wt%	789
TIDP 26.5wt%	780
TTDP 30wt%	775
TNPP 30wt%	887
TNPP 20wt%	871
TNPP 10wt%	780
TNPP 5wt%	720

산화방지제 종류와 함량변화에 따른 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 사용된 산화방지제는 합성에 의해 얻은 복합금속비누에 대하여 각각 0.5, 1.0, 2.0 %로 고정하였다. 그림 4에서 알 수 있듯이 BHT의 경우에는 약간의 착색(redish)을 나타내고 있는 반면, 그 외의 모든 산화방지제의 경우에는 함량이 증가할수록 심한 착색을 나타내고 있다. 또한 BHT의 경우에는 다른 산화방지제의 경우에는 볼 수 없는 ΔE 값의 등락을 볼 수 있는데 이는 다른 산화방지제에 비해 분자량이 작은 BHT가 안정화작용 후에 형성되는 방향족 화합물과 BHT자체의 낮은 온도에서의 높은 휘발로 인한 결과로 판단되어 진다.

산화방지제에 의한 저온열안정화효과는 산화방지제가 포함되지 않은 배합과 동일한 탄화시간을 보이고 있을 뿐만 아니라 초기부터 높은 착색을 보이고 있는 것으로 보아 저온안정화효과는 없는 것으로 판단되어진다.

고온열안정화효과의 결과를 Table 3에 정리하였다. 이 경우에 있어서는 IRGANOX 1076과

BHT는 그 함량이 증가할수록 열안정화효과가 증가함을 볼 수 있었고, IRGANOX 1010, YOSHINOX BB, YOSHINOX 2246의 경우는 함량이 증가하더라도 고온열안정화효과는 YOSHINOX BB ≥ YOSHINOX 2246 > IRGANOX 1010 > IRGANOX 1076 > BHT 순이었다.

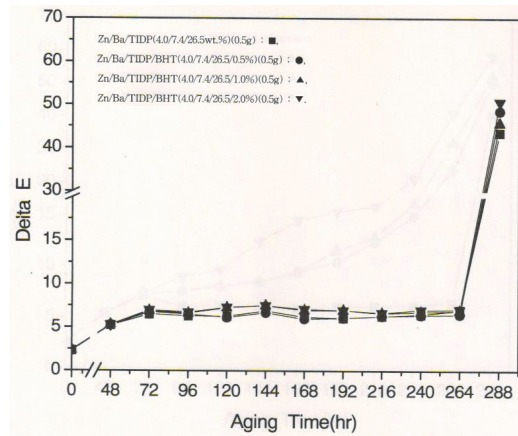


Fig. 4. Degradation of plastisol at low temperature(105°C) in the presence of antioxidant(BHT).

Table 3. Heat stability on using antioxidant at 205°C

Antioxidant	Carbonization time (s)
No antioxidant	680
IRGANOX 1010 0.5 %	900
IRGANOX 1076 0.5 %	852
BHT 0.5 %	720
YOSHINOX 2246 0.5 %	930
YOSHINOX BB 0.5 %	934
IRGANOX1010 1.0 %	905
IRGANOX1076 1.0 %	898
BHT 1.0 %	750
YOSHINOX 2246 1.0 %	933
YOSHINOX BB 1.0 %	935

용매 변화에 따른 영향을 살펴보면, NaClO₄ 용액 제조시 사용된 용매는 이미 그 안정화 효

과가 보고된 바 있는 에테르와 polyol인 sorbitol를 사용하여 그 안정화 효과를 검토하였다[7-9]. 실험결과 에테르는 저, 고온열안정화 효과가 에테르가 포함되지 않은 배합과 동일하였으나, sorbitol은 낮은 ΔE값을 보임으로 저온열안정효과를 확인하였다. 이와 같이 sorbitol이 뛰어난 열안정성을 나타내는 이유에 대하여 Goto[10] 등은 안정화 작용 후에 형성되는 ZnCl₂와 triol이상의 알콜이 무색착물(colourless complex)을 형성하여 masking agent로써 작용하기 때문이라고 하였다.

NaClO₄ 용액 변화에 따른 영향을 알아보기 위해 조사해본 결과, Maunu[11]는 methanol 용매에서 poly(ethylene glycol)의 분자량 변화에 따른 여러 무기염 [LiClO₄, NaClO₄, KClO₄, Mg(ClO₄)₂, Ba(ClO₄)₂]과 착물형성을 연구하였으며, 무기염 중 NaClO₄와 강한 착물을 형성함을 보고하였다. 이와 같이 형성된 착물이 PVC에 도입되어 열안정성효과에 영향을 미칠 것인지에 대해 알 수는 없으나, Grossman 등은[12] 여러 에테르를 용매로 한 무기염 용액을 PVC에 도입하여 열안정성효과가 뛰어난을 확인하였다. 본 연구에서는 NaClO₄와 용매를 사용하여 제조된 용액을 PVC에 도입하여 열안정화효과를 알아보았다. 그 결과를 Table 4와 5에 나타내었고, Fig. 5에 NaClO₄ 용해도가 30 % 이상인 3 종류에 대한 안정화 효과를 나타내었다. 살펴본 결과 용매를 단독으로 사용한 경우에서보다 NaClO₄ 용액을 사용한 경우 뛰어난 저온열안정성이 있고, 착색의 변화 폭 또한 심하지 않음을 알 수 있다. 또한 sorbitol 단독과 SPS-7의 경우를 비교해 보면, SPS-7의 사용으로 인한 상승효과는 관찰할 수 없었으나 다른 NaClO₄ 용액에 비해 저온열안정성이 뛰어난을 알 수 있다. 이와 같이 NaClO₄의 사용으로 인해 저온에서는 다른 안정화조제의 사용으로는 볼 수 없는 뛰어난 열안정성을 나타내고 있음과 고온의 경우에는 그 반대의 결과를 나타내고 있는 이유에 대하여 본 실험결과만으로는 설명하기 어려우나 NaClO₄의 사용으로 인해 착색의 변화 폭이 크지 않음과 갑작스런 색변화가 일어나지 않는 것으로 보아 안정화작용 후 형성되어지는 ZnCl₂와의 반응으로 인한 결과로 보여지며, 고온의 경우에는 NaClO₄의 분해로 인해 그 효과가 없는 것으로 보여진다.

Table 4. Maximum soluble concentration of NaClO₄ in various solvents

Classification	Solvent	Maximum Soluble Concentration %
SPS-1	MDG	39
SPS-2	BDG	25
SPS-3	DEG	27
SPS-4	MEG	39
SPS-5	TEG	28
SPS-6	MTG	22
SPS-7	SF	49

Table 5. Heat stability on using various NaClO₄ solution at 200°C

Classification	Carbonization time (s)
SPS-7 2.0 wt%	780
SPS-7 4.0 wt%	765
SPS-7 6.0 wt%	748
SPS-7 8.0 wt%	735
SPS-1 4.0 wt%	745
SPS-4 4.0 wt%	745

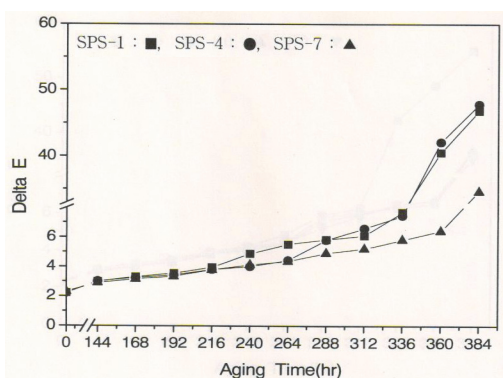


Fig. 5. Degradation of plastisol at low temperature(105°C) in the presence of plastisol(30 g) and Zn/Ba/TIDP/Sodium-perchlorate solution (4.0/7.4/26.5/4.0 wt%)(0.5 g).

4. 결론

본 연구에서는 Zinc 비누와 Zn/Ba계 복합금속비누를 합성하고 얻어진 복합금속비누와 여러 안정화조제를 PVC plastisol 배합에 첨가하고, 그로 인한 열안정화효과를 검토하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 안정화조제 첨가에 따른 열안정화효과에서는 phosphite의 경우 저온 열안정화 효과는 aryl, aryl-alkyl phosphite 보다 alkyl phosphite가 우수하며 사용된 phosphite 중 TIDP가 제일 우수한 저온열안정화효과를 나타내었다. 고온의 경우는 phosphorus 함량이 증가할수록 고온열안정화효과는 증가하였으나, TNPP의 경우에 있어서는 제일 적은 phosphorus 함량을 갖음에도 불구하고 사용된 phosphite 중에 제일 뛰어난 고온열안정화효과가 있음을 확인하였다.
2. 산화방지제의 사용유무에 따른 저온열안정화효과는 확인할 수 없었으나, 고온열안정화효과의 경우에는 사용한 경우가 우수한 열안정화효과를 나타내고 있음을 확인하였다.
3. 사용한 용매 중 sorbitol만이 저, 고온열안정성효과가 있었으며 기타 용매의 사용 유무에 따른 열안정화효과의 차이는 없었다.

4. NaClO₄를 사용할 경우 30 wt.%이상의 NaClO₄ 용액은 우수한 저온열안정화 효과를 나타내고 있으며, 그중 sorbitol를 용매로 한 NaClO₄ 용액이 특히 우수한 저온열안정화효과를 나타내었다. 고온의 경우에는 NaClO₄ 함량이 증가할수록 낮은 고온열안정화효과를 나타내고 있으나, sorbitol를 용매로 한 NaClO₄ 용액은 sorbitol의 열안정화효과로 인하여 에테르를 용매로 한 NaClO₄ 용액보다 고온열안정화 효과가 우수 하였다.
7. S. Grosshans-Vières, F. Tihay-Schweyer, P. Rabu, J.-L. Paillaud, P. Braunstein, B. Lebeau, C. Estournès, J.-L. Guille, and J.-M. Rueff, Direct synthesis of mesoporous silica containing cobalt: A new strategy using a cobalt soap as a co-template, *Micro. and Meso. Mater.*, Vol. **106**, Iss. 1-3, 17 (2007).
8. Samuel Cantarero, A. Zafra-Gómez, O. Ballesteros, A. Navalón, J.L. Vilchez, G. Crovetto, C. Verge, and J.A. de Ferrer, Improved sample treatment for the determination of insoluble soap in sewage sludge samples by liquid chromatography with fluorescence detection, *Talanta*, Vol. **82**, Iss. 4, 1548 (2010).

참고문헌

1. K. Wakabayashi, and Richard A. Register, Ethylene/(meth)acrylic acid ionomers plasticized and reinforced by metal soaps, *Polym.*, **47**, Iss. 8, 2874 (2006).
2. M. Sola Akanni, Eric K. Okoh, Hugh D. Burrows, and Henry A. Ellis, The thermal behaviour of divalent and higher valent metal soaps: a review, *Thermo. Acta*, Vol. **208**, 1 (1992).
3. I. K. Jeon, S. H. Ahn, and K. B. Chung, Improvement of low temperature thermal stability on PVC, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, **26**(4), 440 (2009).
4. F. J. Hybart, and G. N. Rowley, The Action of Tridecyl Phosphite in the Stabilization of Poly(vinyl chloride) with Metal Soaps, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 715 (1972).
5. Felix E. Okieimen, and Justus E. Ebhoaye, Thermal dehydrochlorination of PVC in the presence of metal soaps derived from rubber seed oil, *Euro. Poly. J.*, Vol. **28**, Iss. 11, 1423 (1992).
6. Moses O. Adebajo, M. Sola Akanni, The electrical conductance and viscosity of Nigerian traditional soaps in alcoholic media, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. **194**, Iss. 1-3, 97 (2001).
9. W. Manzoor, S. M. Yousaf, and Z.Ahmad, Degradation of PVC : Effect of zinc chloride on the concentration of polyenes, *Polym. Degrad. Stab.*, **51**, 295 (1996).
10. T. Iida, and K.Goto, Stabilization of Poly(vinyl chloride). V. Synergism between Metal Soaps and Polyols upon Stabilization of Poly(vinyl chloride), *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 887 (1980).
11. S. L. Maunu, and J. J. Lindberg, Structural and electrical studies on poly(ethylene oxide) complexed with inorganic salts, *Polym. Bulletin*, **17**, 545 (1987).
12. R. F. Grossman, Mixed Metal Vinyl Stabilizer Synergism. IV: Lead Stabilizer-group II Metal Carboxylate Blends, *ANTEC*, **3**, 4122 (1995).