

PVC의 방사선 안정화에 관한 연구 (I)

- 무독성 안정제계에서 알코올에 의한 PVC의 방사선 안정화 -

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

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

김 기 업*
(Ki-Yup Kim)

요 약

무독성 혼합안정제인 Zn/Ca-stearate의 방사선 안정화 효과를 증진시키기 위해서 안정화조제로 알코올들을 PVC에 배합하여 방사선 조사하였을 때 PVC의 색차변화를 측정하여 이들 안정화조제의 방사선 안정화 효과를 비교 검토하였다. 2가알코올에 의한 PVC 안정화 효과는 2가알코올의 주쇄길이에 비례하여 나타 나고 있으나, sorbitol을 제외한 다가알코올에 의한 PVC 안정화 효과는 거의 없는 것으로 나타났다. 이들 알코올에 의한 PVC의 방사선 안정화는 2가알코올이 PVC에서 발생된 고분자 라디칼에 대한 라디칼 포착제로서 작용하기 때문인 것으로 판단된다.

Abstract

Effects of various alcohols such as diols and polyols on the zinc-stearate/calcium-stearate soap induced radiation stabilization of poly(vinyl chloride) (PVC) were investigated by colorimetry. The synergism of diols with the synergetic metal soap was enhanced with increasing the chain length of diols, while polyols except sorbitol did not exhibit measurable enhancement of the stabilization of PVC.

The synergetic effect between diols and synergetic metal soap is ascribed to the action that the diols serve as a radical scavenger for polymer radical from PVC to retard the abrupt discoloration of stabilized PVC.

* 한국원자력연구소

PVC의 방사선 안정화에 관한 연구(1)

1. 서 론

Poly(vinyl chloride) (PVC)는 5대 범용 수지(LDPE, PVC, HDPE, polypropylene, polystyrene) 중의 하나로 가장 저가이며 전기절연재로 많이 이용되고 있는 수지이다. PVC는 일반 중합체와는 달리 열 또는 방사선을 조사시키면 급격한탈염화수소 반응에 의한 분해가 일어나며 이의 결과 생성되는 공액이중결합 polyene은 PVC의 착색과 함께 물성의 저하를 가져오기 때문에 안정제의 첨가없이 상업적으로 사용될 수 없는 중합체로 되고 있다.

방사선에 대한 PVC의 착색억제는 원자력발전소의 전선 및 케이블의 절연재의 수명연장 및 안전성 향상에 있어서 중요한 관심사로 되고 있다¹⁾. 일반적으로 PVC의 착색을 억제하기 위하여 단일 또는 혼합계 금속비누를 사용하고 있는데, 이들 안정제는 주기율표의 II족 금속과 카르복시산의 염을 흔히 사용하고 있으며, 원자량의 증가에 따라 안정화 효과도 증가되고, IIIA족 금속과 IIB족 금속의 혼합은 상승효과가 있는 것으로 알려지고 있다. 최근 안정제의 분야에서 최대의 문제점으로 되고 있는 것은 금속비누의 독성에 관한 규제로 사용가능한 금속은 Zn, Ca, Ba 등으로 대폭 제한되어 안정화 효과가 높은 Ra, Hg,²⁾ Cd, Pb 및 Sn³⁾ 등의 유독성 금속의 사용은 피하지 않을 수 없는 현상이 되고 있다.

Zn-Ca 혼합금속비누를 중심으로 한 무독성 안정제는 기존 중금속 안정제보다 상당히 낮은 안정화 효과를 나타내고 있는 것으로 이것의 결점을 안정화조제로 보완하려는 연구가 진행되고 있다. Zn-Ca 혼합금속비누의 열 안정화조제로 다가알코올, 에

테르, 케톤, 에폭시 화합물 등에 관한 연구가 발표되고 있으나⁴⁻⁶⁾ Zn-Ca 혼합금속비누의 방사선 안정화조제에 대한 연구는 극히 드물며 단지에폭시 화합물⁷⁾에 관한 단편적인 연구가 발표되고 있다.

본 연구에서는 무독성 안정제 Zn-Ca 혼합금속비누계의 방사선 안정화조제로 알코올류를 선택하여 이들의 방사선 안정화작용인 착색억제 효과와 안정화 반응 기구를 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시료 및 시약

본 연구에 사용된 시료 및 시약은 다음과 같다.

- 1) PVC 수지 : 평균 중합도 1000인 렉키사 제품 [PVC-LS 1000]
- 2) 가소제 : dioctyl phthalate(DOP) [송원산업사]
- 3) 안정제 : zinc-stearate(Zn-St), calcium-stearate(Ca-St)[Hayashi Pure Chem. 사]
- 4) 안정화조제 : 1,2-propanediol[Merck 사, 합성용], 1,2-butanediol[Fluka 사, 순도 98%, GC용], 1,3-butanediol[Fluka 사, 순도 99%, GC용], 1,4-butanediol[Fluka 사, 순도 99%, GC용], 2,3-butanediol[Fluka 사, 순도 99%, GC용], 1,2-hexanediol[Aldrich 사, 순도 98%], 1,5-hexanediol[Aldrich 사, 순도 99%], 1,6-hexanediol[Aldrich 사, 순도 99%],

2,5-hexanediol[Aldrich 사, 순도 99%],
1,2-cyclohexanediol[Merck 사, 합성용],
polybutadienediol[Aldrich 사, 20% v-vinyl,
20% cis-1,4, 60% trans-1,4], 1,2,4-butanetriol[Fluka 사, 순도 90%],
glycerol[Merck 사, 순도 87%,GR],sorbitol[Fluka 사, mp 92~93 °C],pentaerythritol[Aldrich 사, 순도 98%],dipentaerythritol[Aldrich 사, mp 215~218 °C]

2-2. 실험방법

1) 시편의 제조

PVC 100 phr, DOP 20 phr, Zn-St 2 open roll로 150 ± 2 °C에서 10분간 혼련한 다음 알루미늄 씨이트(0.16 x 120 x phr, Ca-St 1 phr, 안정화제 3 phr를 120 cm) 사이에 넣고 press로 150 ± 2 °C에서 2분 동안 예열한 후 10 kg/cm² 로 3분간 가압시켜 시편(0.35 ± 0.02 mm)을 만들었다.

2) 방사선조사

시편의 방사선조사는 10,000 Ci의 γ 선 조사장치로 선량을 0.04 Mrad/hr로 공기중 실온에서 흡수선량 5 Mrad를 조사시켰다.

3) 색도 측정

시편의 색도는 Color Difference Meter (Nippon Denshoku Kogyo Ind. Model ND-1001 DP)을 이용하여 지름 2 cm의 시편 양면의 각각 5곳의 적색도(a), 황색도(b), 명도(L)를 측정하여 평균해서 색차

(δE) 및 백색도(W(Lab))를 다음과 같은 식을 이용하여 구했다¹⁰⁾.

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

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

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

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

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

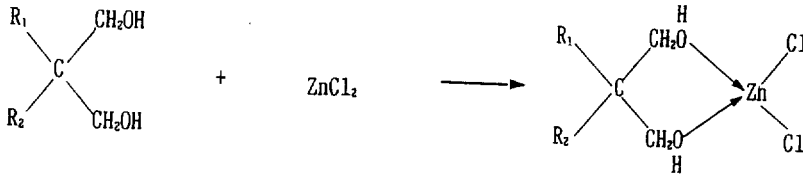
여기서 X, Y, Z의 값은 Tristimulus 값으로 백색표준시료 (X=82.2, Y=80.8, Z=90.0)를 반사체로 하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Zn/Ca-stearate 안정제의 안정화효과를 증진시키기 위하여 Zn-stearate와 PVC의 분해생성물인 HCl과 반응하여 생성되는 ZnCl₂를 제거하거나 그 활성을 저하시키기 위하여 안정화조제를 사용하고 있다. ZnCl₂는 PVC의 탈염화수소(HCl) 반응속도를 촉진시키는 촉매로 작용하며 또한 Zn-stearate를 stearic acid로 분해시켜 PVC의 불안정한 염소원자(Cl)를 Zn-stearate의 stearyl기로 치환시키는 반응을 억제시키는 것으로 알려지고 있다. 따라서 다음과 같은 반응식에 의해 ZnCl₂의 제거 또는 활성이 저하됨에 따라 곧 PVC의 안정화를 증진시키는 것으로 설명되고 있다.

ZnCl₂에 대한 알코올의 착체능력은 알코올의 OH기의 갯수와 위치에 밀접한 관계를 가지며 일반적으로 다가알코올 > 2가알코올 > 1가알코올의 순으로 착체능력을 나타내며 이에 비례하여 열 안정화효과를 발휘하는 것으로¹¹⁾ 발표되고 있다.

PVC의 방사선 안정화에 관한 연구 (1)



이와 관련하여, 본 실험에서는 이들 안정화조제에 의한 PVC의 방사선 안정화효과를 검토하기 위하여 안정화조제로 알코올의 OH기의 갯수와 구조를 각각 달리한 2가알코올인 1,2-propanediol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 2,3-butanediol, 1,2-hexanediol, 1,5-hexanediol, 1,6-hexanediol, 2,5-hexanediol, 1,2-cyclohexanediol, poly(butadiene)diol과 다가알코올인 1,2,4-butanetriol, glycerol(1,2,3-propanetriol), sorbitol, pentaerythritol, dipentaerythritol을 각각 배합한 PVC를 방사선 조사전과 후의 색차변화를 측정하여 표 1, 2에 나타냈다.

표 1에서 2가알코올에 의한 PVC의 착색억제 효과는 propanediol < butanediol << 1,2-cyclohexanediol, hexanediol, poly(butadiene)diol 순으로 2가알코올의 주쇄길이에 비례하여 증진되고 있으며, 2가알코올의 OH기의 위치변화에 따른 착색억제 효과는 극히 적은 것을 볼 수 있다. 특히 2가알코올의 주쇄의 탄소수가 6개 이상인 cyclohexanediol, hexanediol, poly(butadiene)diol은 우수한 착색억제 효과를 보여 주고 있는 반면에 1,2-propanediol은 제일 저조한 것으로 나타내고 있다. poly(butadiene)diol의 착색억제 효과는 butanediol보다 약 2배 이상 증진되고 있음을 볼 수 있으며 이것은 알코올의 주쇄길이에 의한 효과로 볼 수 있

표 1. 2가알코올의 안정화 효과

Table 1. Stabilization effect of diols*

Additive ^b	δa	δb	δW	δE	I'
	Irrad.	Irrad.	Irrad.	Irrad.	
PVC	0.1	14.9	11.7	15.2	100
1,2-Propanediol	0.0	13.7	8.1	13.7	90
1,2-Butanediol	0.0	12.4	7.2	12.6	83
1,3-Butanediol	0.1	10.6	7.2	10.8	71
1,4-Butanediol	0.0	11.4	6.3	11.4	75
2,3-Butanediol	0.0	11.4	6.3	11.4	75
1,2-Hexanediol	0.0	6.8	3.8	6.8	45
1,5-Hexanediol	0.2	6.3	7.2	6.3	41
1,6-Hexanediol	0.1	5.8	3.4	5.8	38
1,2-Cyclohexanediol	0.0	6.9	4.1	6.9	45
Poly(butadiene)diol	0.2	5.2	2.7	6.0	39

*Irradiated(Irrad.) in air at room temperature to 5 Mrad total dose with gamma ray.

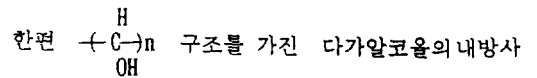
^bEach sheet contained DOP(20 phr), Zn/Ca(2/1) - St (3 phr) and additive (3 phr); δa represents the difference of redness; δb represents the difference of yellowness; δW represents the difference of whiteness; δE represents the total colour difference.

$$I' = [\delta E / \delta E (PVC)] \times 100$$

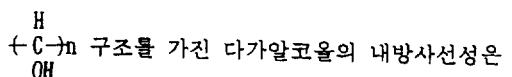
다. 한편 butanediol은 열에 대하여⁷⁾ 안정화 작용

을 나타내지 않는 반면에 방사선에 대하여 안정화 작용을 나타내는 상이한 현상을 발견할 수 있었다. 따라서 2가알코올의 방사선 안정화기구는 앞에서 언급한 $ZnCl_2$ 에 대한 알코올의 OH기의 착체능력에 의존하는 이온반응의 안정화기구보다 알코올의 주쇄에 의하여 안정화를 나타내는 라디칼 반응기구가 지배적으로 일어나는 것으로 추정된다. 즉 열과 방사선에 대하여 PVC의 분해¹³⁾는 동일한 정도로 일어나기 때문에 안정화조제의 안정화 작용은 열과 방사선에 상이한 것으로 설명할 수 있다. PVC를 공기중, 진공중 또는 물중에서 방사선조사시키면 탈염화수소반응을 일으켜 PVC의 착색을 나타내며, 질량이 감소되나 PVC를 1가알코올인 methanol에 침지시켜 방사선조사한 것은 반대로 질량의 증가를 가져오며, 일반적으로 관측되는 탈염화수소반응에 의한 착색현상은 거의 나타내지 않는 것으로 알려져 있다²⁾. 이것은 methanol이 방사선에 대한 외부보호제로서 작용한 결과로 methanol의 α -수소가 이탈되어 생성된 라디칼이 PVC의 분해를 억제하는 것으로 해석되며, 또한 methanol에 의한 PVC의 열 안정화효과를 증진시킬 수 없는 점과 비교하였을 때 안정화조제의 안정화작용은 방사선과 열에 대하여 상이하게 나타남을 알 수 있었다. 이와 유사한 현상으로 방사선에 대한 양이온교환수지의 이온교환능의 손실을 억제하기 위한 연구¹⁴⁾에서 양이온교환수지를 ethanol(CH_3CH_2OH), methanol(CH_3OH), 물(H_2O)에 각각 넣어 방사선 조사하였을 때 $G(SO_3^-)$ 값은 각각 ethanol 0.27, methanol 0.34, 물 0.53으로 탄소수가 많은 ethanol이 방사선 보호제 또는 라디칼 포착제로서 높은 안정화효과를 주는

것으로 보고되고 있다. 따라서 표 1에서 2가알코올의 주쇄길이에 비례하여 나타나는 착색억제 효과는 앞에서 언급한 알코올의 탄소수에 비례한 라디칼 포착제의 기능에 의한 것으로 해석할 수 있다. 일반적으로 알코올(RCH_2OH)의 방사선반응은 α -수소원자의 이탈이 일어나며 $RCHOH$ 라디칼을 발생시킨다. 수소의 생성물(yield)은 직쇄상 알코올에서 최대가 되며, 직쇄상에 가지(branch)가 많을수록 반대로 수소의 생성물은 최소가 되며 전체적으로 불규칙하게 결합이 끊어져 탄화수소 생성물이 최대가 된다. 즉 이들 알코올의 내방사선성은 1차알코올 > 2차알코올 > 3차알코올의 순으로 나타내는 것으로 알려지고 있다¹⁵⁾.



성은 구조단위수 n에 비례 하는 것으로 보고되고 있다¹⁵⁾. 이와 관련, 다가알코올의 경우는 표 2에서 나타낸 바와 같이 sorbitol만이 색차억제효과를 나타내고 있으며 1,2,4-butanetriol, glycerol, pentaerythritol, dipentaerythritol은 미첨가시보다 오히려 높은 착색을 나타내는 것으로 이들 다가알코올의 OH기 갯수에 의한 착색억제효과가 전혀 없음을 보여 주고 있다. pentaerythritol, dipentaerythritol이 착색억제효과를 나타내지 못하는 것은 앞에서 논의한 바와 이들 3차알코올은 방사선에 의해 α -수소원자의 이탈보다 탄화수소로 분해되는 것이 지배적으로 일어나기 때문에 라디칼포착제로서 기능을 나타내지 못하는 것으로 해석할 수 있다.



n에 비례하며, α -수소의 이탈이 용이하지 않는 점에서 n=3인 1,2,4-butanetriol과 glycerol(1,2,3-propanetriol)은 방사선에 의해 탄화수소로 쉽게 분해되어 방사선 안정화 조제로서 기능을 발휘하지 못하는 것으로 해석할 수 있으며, 한편 n=6인 sorbitol은 내방사선성을 가지는 것으로서 방사선에너지 이동제로서 기능을 발휘하여 PVC의 주쇄의 방사선 분해를 억제하는 것으로 해석된다. 한편 이들 2가알코올과 다가알코올의 방사선 안정화 작용을 비교하면 2가 알코올이 다가알코올에 비해 안정화작용이 상당히 우수한 것으로 나타나 열안정화작용과 반대의 경향을 보이고 있음을 알 수 있었다. 이것은 앞에서 언급한 알코올의 방사선분해 생성물과 관련지을 수도 있다.

표 2. 다가알코올의 안정화 효과

Table 2. Stabilization effect of polyols^a

Additive ^b	δa	δb	δW	δE	I ^c
	Irrad.	Irrad.	Irrad.	Irrad.	
PVC	0.1	14.9	11.7	15.2	100
1,2,4-Butanetriol	11.6	18.8	24.9	26.4	174
Glycerol	3.5	13.8	15.7	17.0	112
Sorbitol	7.3	9.3	13.5	13.8	91
Pentaerythritol	3.6	18.1	14.8	18.9	124
Dipentaerythritol	7.4	15.7	14.3	17.8	117

^aRefer footnotes given in Table 1.

표 1, 2의 결과와 이상의 고찰로부터 알코올의 안정화작용은 방사선과 열에 대하여 상이하게 나타내

고 있는 것을 알 수 있었으며 2가알코올의 방사선 안정화 기구는 2가알코올의 α -수소원자가 방사선에 의해 이탈되어 생성된 hydroxyl methyl 라디칼($\sim\dot{C}HOH$)이 PVC 라디칼($-CH_2-\dot{C}Cl-CH_2CHCl$, $-CHCl-\dot{C}H-CHCl-CH_2-$ 또는 $-CH_2-\dot{C}H-CH_2-\dot{C}H-Cl$)과 결합하여 탈염화수소반응을 억제하는 라디칼반응기구가 지배적으로 일어나며 2가알코올의 OH기가 $ZnCl_2$ 와 반응하여 PVC의 안정화를 주는 이온반응기구는 부수적으로 일어나는 것으로 추정된다.

4. 결 론

이상의 결과 및 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 방사선 안정화조제로서 기능을 나타내고 있는 알코올은 2가알코올이며 열 안정화조제로 알려진 다가알코올 특히 3차알코올은 방사선 안정화 작용을 나타내지 못하고 있다.
- 2) 2가알코올의 방사선 안정화 작용은 2가알코올의 OH기의 위치에 관계없이 주쇄 길이에 비례하여 나타내고 있다.
- 3) 2가알코올의 방사선 안정화기구는 2가알코올의 α -수소원자가 방사선에 의해 이탈되어 생성된 hydroxyl methyl 라디칼($\sim\dot{C}HOH$)이 PVC 라디칼 ($-CH_2-\dot{C}Cl-CH_2CHCl$, $-CHCl-\dot{C}H-CHCl-CH_2-$, $-CH_2-\dot{C}H-CH_2-\dot{C}H-Cl$)과 결합하여 탈염화수소 반응을 억제하는 라디칼 반응기구가 지배적으로 일어나며 2가알코올의 OH기와 $ZnCl_2$ 와 반응하여 PVC의 안정화를 주는 이온반응기구는 부수적으로 일어나는 것으로 추정된다.