

PVC의 변색 방지를 위한 새로운 보조 첨가제

개 요

경질 PVC에 EBS를 사용하는 경우

PVC는 가공시 발생하는 열에 의하여 분해가 일어나며 이로인한 색깔의 변색을 최소화하기 위하여 안정제를 첨가해주는 일은 컴파운드에 종사하는 사람들 사이에서는 잘 알려져있으며 이와 아울러 특정 유기질소 화합물 또한 PVC의 분해나 변색을 촉진시키고 착색제의 형광능을 저하시킴으로 안정제의 처방시 이에 대한 대책이 필수적이라는 것도 널리 인식되고 있다. 따라서 본 topic에서는 기존의 안정제에 보조 첨가제를 추가함으로써 이러한 문제점을 해결하는 방안에 대하여 알아보기로 하겠다.

유기 질소에 의한 변색은 연질 바이닐 제품을 폴리우레탄 발포품과 함께 사용할 경우 일어날 수 있으며 아미드 혹은 아미드를 원료로 하는 첨가제를 사용한 경질 바이닐 제품, 형광 착색제를 첨가한 모든 바이닐 제품의 사용에서도 이러한 현상을 발견할 수 있다. 또한 연질 혹은 가소화된 PVC에 우레탄 폼을 접착시킬 때 이러한 문제점이 오래전부터 알려지고 있으며 이에 대한 해결책으로 PVC의 안정제에 아연 혹은 카드뮴의 함량을 증가시킴으로서 적절한 온도에서의 열노화(heat ageing)의 개선과 초기의 색깔의 형성을 막아주는 관습적인 방법에 의하여 이를 해결할 수 있었다. 그러나 이러한 방법은 점차 절실하게 요구되지 않는 자동화 실험 규정에 덜 효과적이고 아울러 카드뮴 화합물에 대한 환경 규제라는 관점에서도 바람직하지 못하다. 최근 Mark 6045로 명명된 강하게 산화된 산(oxidizing acid)의 염(salts)을 기본 원료로 하는 보조 첨가제의 의한 다른 개선방법이 개발되고 있다. 바륨/아연 혹은 칼슘/아연 안정제와 함께 이러한 보조첨가제의 사용은 폴리우레탄의 접착으로 인한 연질 PVC의 노화에 따른 변색을 급격하게 줄여 줄 수 있다. 확실하게 알려져 있지 않지만 이러한 현상의 메카니즘은 사용된 염에 의한 아민 복합체의 형성과 아울러 변색에 원인이 되는 유기 발색단(chromophoric group)의 산화에 기인하는 것으로 알려져 있다. 연질 PVC에서의 사용과 아울러 이러한 기술은 경질 바이닐 컴파운드에도 응용이 되고 있다. 본고에서는 아민계의 윤활제인 ethylene bis-stearamide (EBS)와 quaternary 아민을 사용한 대전 방지제 및 형광 착색제를 사용하는 컴파운드에서의 Mark 6045 보다 농축된 Mark 6055의 사용에 대하여 언급하고자 한다.

EBS는 특히 장시간의 압출에 따른 분해가 일어날 경우 우수한 metal-release 특성을 갖는 효과적인 윤활제로서 인식되고 있으나 색깔의 변색이라는 부작용 때문에 그 적용범위가 다소 제약받고 있다. 따라서 이를 개선하는 방안으로 보조 첨가제를 사용하면 이러한 현상을 감소시키는 것을 알 수 있으며 organotin mercaptide가 기본 안정제로 그리고 일부의 EBS가 윤활제로 사용되는 사출 혹은 압출 공정에 직접 이러한 보조 첨가제를 투입하여 사용할 수도 있다.

보조 첨가제를 주 첨가제와 함께 사용함으로써 가공 중 색깔유지의 개선 및 가공시간을 측정함으로써 알 수 있는 동적 안정성이 우수하여짐을 알 수 있다. 또한 열 변형 온도의 증가를 유발하는 액상 안정제의 사용량의 감소를 가능하게 하여 액상 tin 안정제의 양의 증가로 예측되는 열 변형온도의 감소에 상관없이 안정제의 성능이 개선됨을 알 수 있다. 그림 1은 초기의 색깔유지 및 가공시간으로 표시되는 장시간의 안정성에 대한 Mark 6055의 영향을 보여주고 있으며 EBS를 포함한 경질 PVC 컴파운드의 190°C에서 토오크 레오메타를 사용하여 측정한 평형 점도를 아울러 보여주고 있다.

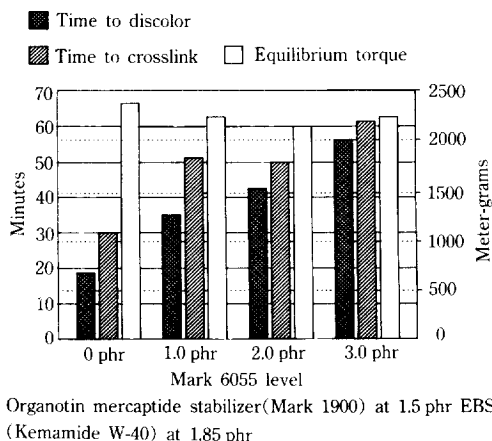


그림 1. Rigid PVC containing EBS wax lubricant : dynamic stability at 190°C

경질 PVC에 대전방지제를 사용하는 경우

Quaternary ammonium salts는 레코드 판의 재질로 사용되는 경질 바이닐 제품의 대전방지제로서 널리 사용되어져 왔고 최근들어 컴퓨터 칩과 컴퓨터 관련 제품의 포장재료로서 그 응용이 확장되고 있다. 하지만 이러한 quaternary 화합물이 내부 대전방지제로서 매우 효과적인 반면 바이닐 컴파운드의 가공 및 잔류 열 안정성에는 좋지 않은 영향을 미친다. 또한 상대적으로 비 이온성 대전방지제의 사용은 이런 색깔에 관한 안정성 문제를 줄일 수 있으나 표면 코팅 용도를 제외하고는 대전 효과가 떨어지는 문제점을 갖는다. Quaternary 화합물을 포함하고 있는 바이닐 컴파운드의 열 안정성을 증가시키는 고전적인 방법으로 안정제에 아연의 양을 증가시키는 방법이 사용되어져 왔다. 이러한 방법은 레코드 판과 같은 제품으로의 적용에는 무난하나 새로운, 색깔에 민감한 제품에 적용하는 적합하지 못하다.

이의 해결방안으로 Mark 6055의 사용은 quaternary 화합물을 포함한 바이닐 컴파운드 약점인 초기 변색 및 장기 열안정성의 문제를 제거할 수 있는 것으로 알려지고 있다. 그림 2는 methyltin mercaptide로 안정화된 PVC 컴파운드에 있어서 quaternary 대전방지제의 영향을 보여주고 있으며 보는 바와 같이 보조 첨가제(Mark 6055)의 사용에 따라 변색시간 및 blackening 시간이 개선됨을 볼 수 있다.

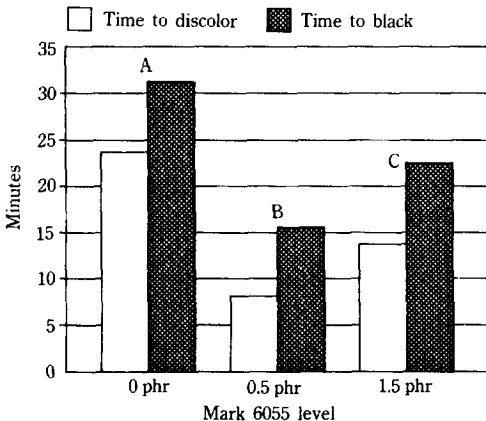


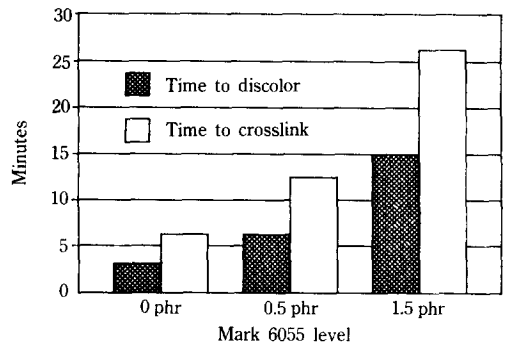
그림 2. Rigid PVC containing quaternary antistatic agent.
A. Control : no antistat.
B. Formulation 1 : contains antistat but no auxillary.
C. Formulation 2 : contains antistat and auxillary.

경질 PVC에 형광제를 사용하는 경우

형광성 첨가제는 색깔있는 고분자의 특수 효과를 부여하기 위하여 사용되어지고있다. 일반적으로 가장 널리 사용

되고 있는 형광제의 형태는 형광 염료와 매개 수지로 구성된 건조 분말상의 피그먼트이다. 대부분의 경우 염료는 원래 열 및 광 안정도가 좋지 않으나 기술적인 보완으로 다양한 고분자에 이들을 광범위하게 사용할 수 있게되었다. 하지만 형광능력은 색깔있는 고분자의 분해로 인한 부산물에 지대한 영향을 받으므로 아직 다양한 적용에 다소 제한을 받고 있다. 플라스틱, 경질 PVC 및 연질 PVC등 대부분의 PVC의 경우 형광능을 저해시키는 분해에 따른 부산물을 생성한다. 사실, 형광제에는 바이닐의 분해를 촉진시키는 유기질소 화합물을 포함하고 있다고 가정하여 생각할 수도 있다. Quenching 이라고 알려져 있는 이러한 형광성의 저하 효과는 경질 및 반경질 컴파운드의 경우에는 마찰열과 고온이 발생하는 가공초기에 발생되고 연질 컴파운드의 경우에는 가공 후반부에 발생된다. 이는 빛의 흡수, 반사, 방출의 복합적인 불균형에 의한 형광능에 영향을 주는 가공시 발생하는 conjugated unsaturation 혹은 polyene sequences와 관계가 있다. 또한 organotin mercaptide 안정제와 같은 형광제를 사용하지 않았을 경우 황을 함유한 화합물은 PVC에 매우 뛰어난 안정제로 알려져 있으나 형광 피그먼트를 첨가하면 quenching 및 분해가 함께 일어남을 볼 수 있다.

이러한 문제점은 보조 첨가제로 Mark 6055를 사용하여 초기 형광성 보존 및 장기 안정성을 개선시켜 해결할 수 있다. 그림 3은 형광성 경질 바이닐 컴파운드에 있어서 0.5에서 1.5 phr의 Mark 6055를 보조 첨가제로 사용한 안정제의 효과를 190°C에서 토오크 레오메타로서 측정하여 비교한 그림으로 보는 바와 같이 변색시간 혹은 quenching과 장시간 안정성이 증가됨을 알 수 있다. 이러한 새로운 기술은 실제적으로 모든 바이닐 컴파운드로 확장될 수 있는 것으로 사료되어지고 organotin 안정제와 함께 사용하는 것과 마찬가지로 비 카드늄 액상 및 고상 안정제와 함께 사용될 수도 있을 것이다. 따라서 이러한 보조 첨가제의 사용으로 인한 동적 및 열적 안정성의 증가에 따라 새로운



Organotin mercaptide stabilizer(Mark 1900) at 1.5 phr
그림 3. Rigid PVC containing red fluorescent dye : dynamic stability at 190°C

바이닐 형광제품의 생산 기회를 갖을 수 있을 것이다.

결 론

결론적으로 최근에 새롭게 개발된 Mark 6045/6055 보조 첨가제는 폴리우레탄 발포제품과 함께 사용하는 PVC제품은 물론 EBS 윤활제, quaternary 대전방지제, 그리고 형

광 염료를 포함하는 바이닐 컴파운드에 있어서 색깔의 변색을 완화시키는 효과가 있음이 판명되었다. 또한 이러한 새로운 안정제의 사용 기술은 이들 컴파운드의 활용성 및 적용성의 확장뿐 아니라 고분자 가공시 발생하는 유기질소 화합물에 의한 바이닐 분해의 문제점을 해결하는 방안으로도 이용될 수 있을 것이다.

(*Plastics Compounding*, July/August 32-34 (1992))

〈단국대학교 강호중〉