

히토류유기산염복합안정제의 폴리프로필렌로화방지특성

한려경, 김옥순

히토류스테아린산염이나 히토류시아누르산염과 같은 히토류유기산염들은 합성수지에 대한 열 및 빛로화방지기능이 좋을뿐아니라 가공특성을 개선하는것으로 하여 수지안정제로 널리 리용되고있으며 최근에는 개별적인 안정제들의 특성을 보다 더 높이고 원가를 낮출 목적으로 히토류복합안정제를 리용하는 방향으로 연구[1, 2]가 심화되고있다. 히토류 원소는 파장이 230~320nm인 자외선을 흡수하므로 특히 자외선방지효과가 좋고 빛로화방지특성과 기후견딜성을 크게 높여준다.

히토류유기산염들을 폴리염화비닐의 열 및 빛로화방지제로 리용한 연구결과들은 많이 소개되고있으나 폴리프로필렌에 적용한 결과는 발표된것이 없다.

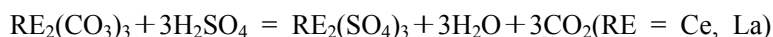
우리는 히토류화합물의 성질을 리용하여 열 및 빛에 대한 견딜성이 상대적으로 약한 폴리프로필렌의 로화방지특성을 연구하였다.

1. 히토류유기산염들의 합성

히토류스테아린산염의 합성 히토류스테아린산염의 합성은 두 단계로 진행하였다.

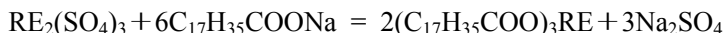
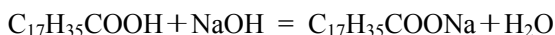
먼저 $Ce : La = 2.1 : 1$ 인 히토류탄산염으로부터 히토류류산염을 합성하였다.

반응방정식은 다음과 같다.



교반기, 온도계를 설치한 250mL 3구플라스크에 80% 류산 40g을 넣고 교반하면서 히토류탄산염 40g을 조금씩 넣는다. 이때 가스가 맹렬히 발생하면서 온도가 급격히 오른다. 이로부터 온도가 30℃이상으로 오르지 않을 정도로 탄산염을 천천히 넣어준다. 반응이 진행되면서 용액은 점차 걸죽해지는데 pH가 4정도로 될 때까지 반응시킨다. 탄산가스발생이 멎으면 물을 50mL정도 더 첨가하고 용액을 다음 반응에 리용한다.

다음으로 히토류류산염과 스테아린산나트륨으로부터 히토류스테아린산염을 합성하였다. 반응방정식은 다음과 같다.



방울깔때기, 교반기, 랭각기가 달린 1L 4구플라스크에 40% 가성소다수용액 40g을 넣고 반응온도를 100℃까지 올린 다음 스테아린산 30g을 천천히 넣어주면서 1h정도 반응시킨다. 반응물을 짚어 물에 풀 때 깨끗이 풀리면 방울깔때기로 앞에서 만든 히토류류산염을 천천히 적하한다. 반응온도 110℃, pH 8~9의 조건에서 거품이 더는 형성되지 않을 때까지 반응시킨다. 반응이 끝나면 물 100mL를 더 첨가하여 충분히 방치시키고 여과세척하여 생성물을 얻는다. 얻어진 생성물의량은 140g이었다.

히토류시아누르산염의 합성 1L 비커에 히토류탄산염 40g을 넣고 pH가 2~3이 될 때까지

끓은 질산을 천천히 첨가하면서 교반시킨다. 탄산염이 깨끗이 풀리면 총 체적이 300mL가 되도록 증류수를 넣는다. 얻은 히토류질산염용액을 다음 반응에 리용한다.

방울깔때기, 온도계, 교반기, 역류냉각기가 달린 1L 4구플라스크에 50g의 시아누르산과 75g의 증류수를 넣고 70℃에서 15min동안 교반가열하여 푼다. 40% 가성소다수용액 50mL를 30min동안 적하한다. 온도를 90℃까지 올리고 여기에 우에서 만든 히토류질산염용액을 적하하면서 교반시킨다. 적하가 끝난 후 30min동안 40% 가성소다수용액으로 pH를 9~10으로 보장하면서 계속 교반시킨다. 다음 뜨거운 상태에서 보온려과하고 용액의 체적이 1/3이 될 때까지 증류탈수하면 결정이 생긴다. 이것을 뜨거운 물로 세척하고 건조시켜 히토류시아누르산염을 얻는다. 생성물의량은 46g이었다.

2. 폴리프로필렌로화방지특성

폴리프로필렌(PP)은 구조상 3급탄소를 가지고있는것으로 하여 로화견딜성이 약하며 가공 및 보관과정에 쉽게 열이나 빛 등에 의하여 로화된다.

우리는 히토류스테아린산(St) : 히토류시아누르산(Cya)=1 : 1인 히토류유기산염복합안정제(St-Cya)의 PP에 대한 로화방지특성을 수입산안정제 《1010》과 비교검토하였다.

용융지수(MI)변화 PP수지의 MI를 측정하는 방법으로 안정제가 수지의 열로화에 미치는 영향을 검토하였다. 이때 MI는 용융지수측정기(《CEAST》)로 측정하였다. MI측정은 200℃이상의 높은 온도에서 진행되므로 이 과정에 수지는 열을 받아 로화되게 되며 그 정도는 MI값에 반영되게 된다.

PP수지에 《1010》과 St-Cya를 각각 0.2%씩 넣고 250℃에서 PP수지의 MI변화를 검토한 결과는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 안정제를 넣지 않으면 PP수지의 열로화가 계속 일어나 MI값이 점점 증가하지만 안정제를 0.2%정도만 넣어도 열에 의한 PP수지의 분해를 막을수 있으며 그 효과는 《1010》의 경우에 더 높고 즉시에 나타난다. 히토류유기산염복합안정제의 경우에는 서서히 나타난다는것을 알수 있다. 안정제를 0.6%이상 넣으면 오히려 MI값이 커지는 현상이 나타나는데 이것은 많은 량의 안정제가 녹은 상태에서 PP수지의 점도에 큰 영향을 미치는 것과 관련된다고 볼수 있다.

충격세기변화 PP수지의 로화에 미치는 안정제의 영향을 검토하기 위하여 자연로화 1달 후 충격세기변화를 검토하였다.

측정을 위하여 기계식수지사출기(180℃)에서 MI가 11.8인 PP수지를 가지고 두께 1mm, 너비 10mm, 길이 90mm인 시편을 만들고 PP수지의 충격세기를 충격강도시험기에서 샤르피충격시험법으로 측정하였다. 안정제종류와 함량에 따르는 충격세기변화는 표 2와 같다.

표 2에서 보는바와 같이 안정제를 넣지 않으면 자연로화 1달후 충격세기는 약 1/4로 작아진다. 그러나 안정제를 0.2%정도 넣을 때 로화전 충격세기는 St를 단독으로 쓴 경우에

표 1. 안정제종류에 따르는 MI변화(10^{-1} g/min)

안정제종류	시간/min			
	5	20	40	60
안정제첨가없음	11.8	12.0	12.6	13.9
《1010》	9.0	9.0	9.2	9.3
St-Cya	10.2	10.2	9.92	9.24

표 2. 안정제종류와 함량에 따르는 충격세기변화(kJ/m²)

안정제 종류		안정제 함량/%			
		0	0.1	0.2	0.3
St	로화전	8.88	11.5	15.1	16.6
	로화후	2.54	3.8	8.79	12.7
St-Cya	로화전	8.88	12.4	17.9	18.5
	로화후	2.54	6.7	13.5	16.4

는 거의 2배, 복합히토티유기산염인 경우에는 2배이상 커지며 자연로화시험후에도 안정제를 넣지 않았을 때보다 충격세기값이 크고 그 변화도 훨씬 작다. 이것은 안정제가 수지의 빛로화를 막을뿐아니라 수지와의 복합효과에 의하여 충격세기를 더 크게 해준다는것을 보여준다.

당김세기 및 늘임률변화 PP마대생산용 수지제조에 안정제를 0.2% 넣고 로화방지특성을 검토하였다. PP마대생산용 수지제조공정에서는 모재제조, 립상화와 같은 여러 단계의 열적가공과정을 거치므로 열로화가 세게 일어나게 된다. 수지피를 제조하고 자외선등에 의한 강제로화시험을 진행한 후 수지피의 당김세기와 늘임률을 측정하여 안정제의 종류와 함량에 따르는 당김세기 및 늘임률변화를 고찰한 결과는 표 3과 같다.

강제로화는 250W 자외선등으로 10h동안 조임하는 방법으로 하였으며 당김세기와 늘임률은 만능력학시험기(《HY-0230》)에서 측정하였다.

표 3. 안정제의 종류와 함량에 따르는 당김세기 및 늘임률변화

안정제 종류		안정제 함량/%			
		0		0.2	
		당김세기/MPa	늘임률/%	당김세기/MPa	늘임률/%
St	로화전	175.77	123.86	210.17	272.65
	로화후	119.88	102.7	201.55	280.6
St-Cya	로화전	175.77	123.86	221.93	253.44
	로화후	119.88	102.7	217.8	299.9

표 3에서 보는바와 같이 복합히토티유기산염을 넣을 때 당김세기와 늘임률은 각각 1.3, 2배이상 증가한다. 특히 로화시험후에도 당김세기나 늘임률이 안정제를 넣지 않았을 때보다도 훨씬 큰것을 통하여 히토티유기산염안정제가 수지의 빛로화를 막을뿐아니라 수지와의 복합작용으로 수지자체의 물성도 개선시킨다는것을 알수 있다.

맺 는 말

폴리프로필렌수지에 히토티유기산염복합안정제를 0.2% 첨가하면 가공과정에서 일어나는 수지의 열로화와 함께 보관 및 사용과정의 로화를 효과적으로 막을수 있을뿐아니라 수지의 물성도 개선된다.

참 고 문 헌

- [1] 段成 等; 塑料工业, 9, 1, 2015.
- [2] 李梅 等; 塑料科技, 1, 101, 2013.

Characteristics of Ageing Preventability of Rare Earths–Organic Acid Salt Compound Stabilizer to Polypropylene

Han Ryo Gyong, Kim Ok Sun

We synthesized rare earths stearate and cyanurate and examined the characteristics of ageing preventability to polypropylene.

Key words : rare earths stearate, rare earths cyanurate