

정밀화학 - 11주차

안정제

2005. 5. 14.



서론

- **안정제**
유기물질이 열, 광선, 산소 등에 의해 화학변화를 받아 변질, 열화하는 것을 방지하기 위해 사용하는 물질
- 열안정제, 산화방지제, 자외선흡수제, 오존열화방지제, 기타 등

열안정제

- 고분자화합물의 제조과정중 또는 사용중에 열, 광선의 작용으로부터 고분자가 파괴되는 것을 방지하기 위하여 첨가되는 물질
- 함halogen 고분자 (PVC)는 열 및 광선에 의해 염화수소 가스를 방출하여 분해가 시작된다.
- 탈염화수소가 진행되어 Polyene을 생성하여, 주쇄의 분해 가교의 생성을 유발

열안정제

PVC용 열안정제 조건

필요조건

- 1) 유리 염화수소를 불활성인 상태로 포착할 수 있는 것
- 2) 2중결합의 발생을 억제하거나 또는 이에 부가하는 등으로 소멸시킬 수 있는 것
- 3) 유리 염화수소와 결합한 물질을 무해한 형태로 할 수 있는 것
- 4) 산화, 광선을 억제할 수 있는 것

가공 및 용도상 요구 조건

- 1) 상용성 : 수지와 잘 혼화하고 친화하는 성질
- 2) 활성 : 성형가공공정 (Calender, Embosser, Extruder 등)에서 가공중의 유동 및 금형으로부터 박리의 용이성과 관계
- 3) Plate out 성 : 플라스틱 컴파운드에서 배합제가 열가공 중에 산화, 분해, 화합 등에 의해 생긴 물질이 가공기계에 부착하는 현상
- 4) 투명성
- 5) 기타 : 내유화성, 전기절연성, 내수성, 무독성 등

열안정화 기구

1) 유리염화수소의 흡착

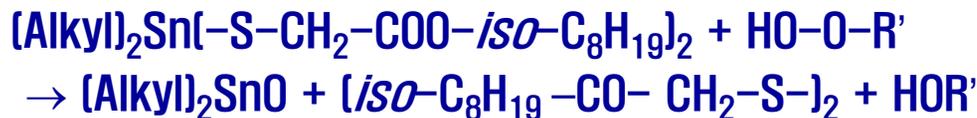
유리된 염화수소와 반응하여 무해한 것으로 만들고, 그 이상의 분해가 진행되지 않도록 함.

염화수소와 반응하기 쉬운 금속화합물이 사용됨



2) 자동산화의 방지

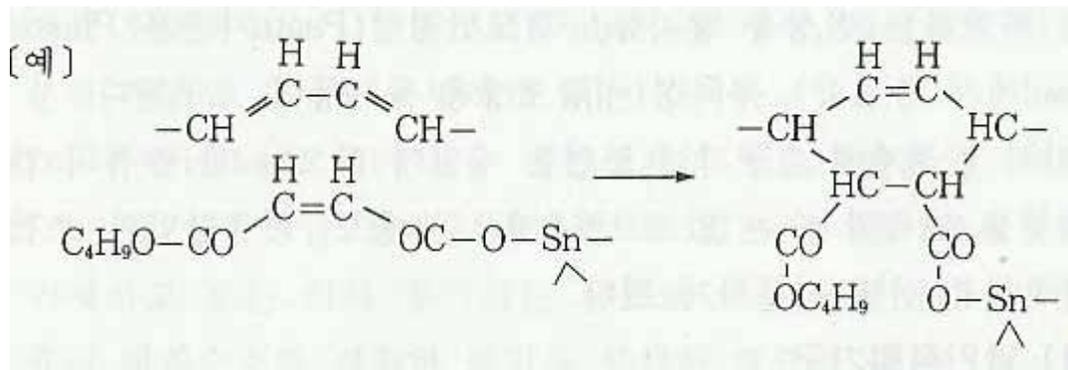
염화수소가 유리되면 인접탄소사이에 2중결합이 생성, 산소와 결합하기 쉽게 되며 자동산화에 의해 Hydroperoxide, Peroxide 등이 생긴다. 이를 분해할 필요가 있다.



열안정화 기구

3) Polyene 에의 부가

염화수소의 탈리에 의해 2중 결합의 수가 증가, polyene 구조가 되며 외력에 의해 쉽게 변형 되는 등 물성이 변한다. 따라서 polyene의 해소가 필요하다.

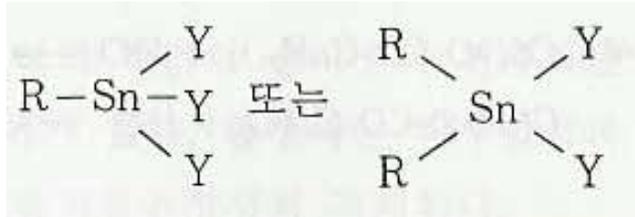


열안정제의 종류와 특성

1) 금속계 열안정제

(1) 유기주석계 열안정제

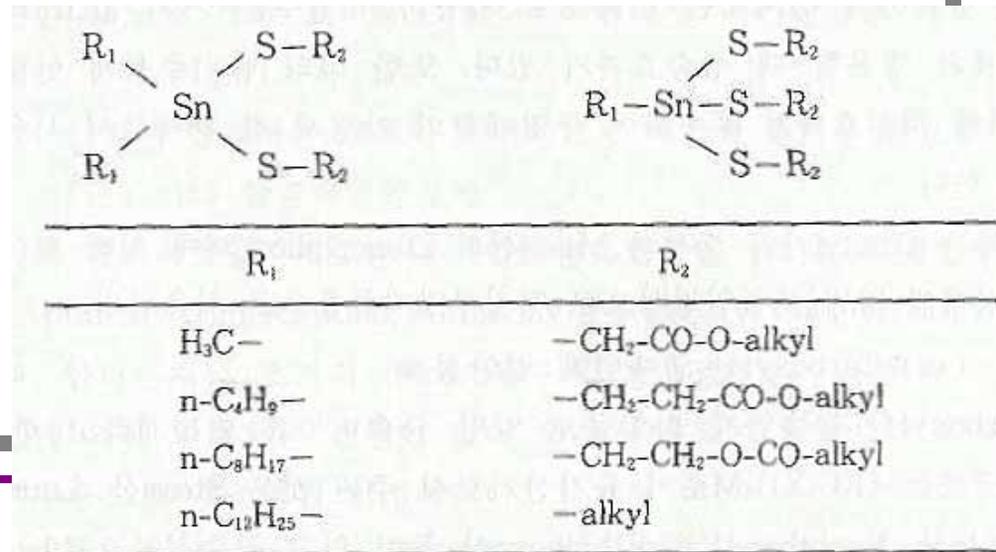
PVC 용 투명안정제로 우수한 성능을 갖고 있다.



R은 methyl, n-butyl, n-octyl 등

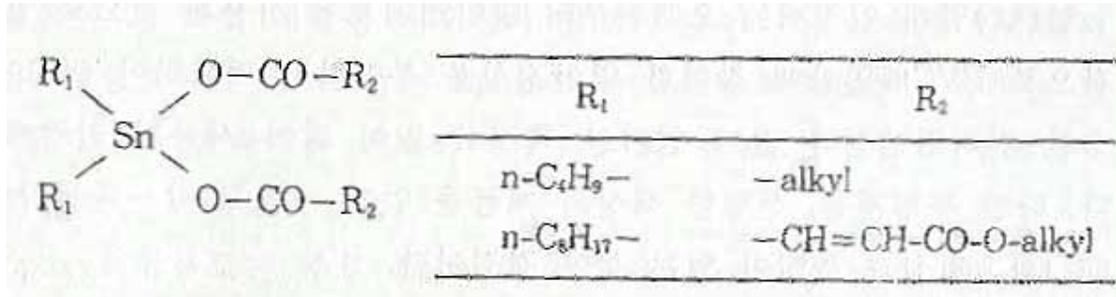
① Mercaptide계 유기주석 안정제

강력한 열안정성, 투명성, 내수성 우수
 납, Cd 염과는 유색황화물을 형성하므로
 병용 불가



열안정제의 종류와 특성

② carboxyl 산염계 유기주석 안정제



[2] Carboxyl산 금속염계 열안정제

금속비누류 열안정제

(RCOO)₂M

유기산으로 Stear산, Laur산 등, 금속은 Ca, Ba, Cd, Pb 등
양호한 열안정성, 활성, 투명성 (Pb 제외)

[3] 납계 열안정제

우수한 전기절연성, 염가

투명성이 떨어지고, 독성이 있음. 활성이 떨어져서 배합시 활[滑]제 필요.

삼염기성 황산 납 [3PbO·PbSO₄·H₂O] 이 소비량이 많다.

열안정제의 종류와 특성

2) 비금속계 열안정제

열안정제 또는 안정화조제(Costablizer)

(1) Epoxy 화합물

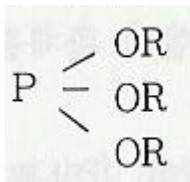
가소제 겸 안정제 작용

금속계 안정제와 병용, 상승효과

Epoxy 화 대두유, Epoxy화 ole산

(2) 유기아인산염류

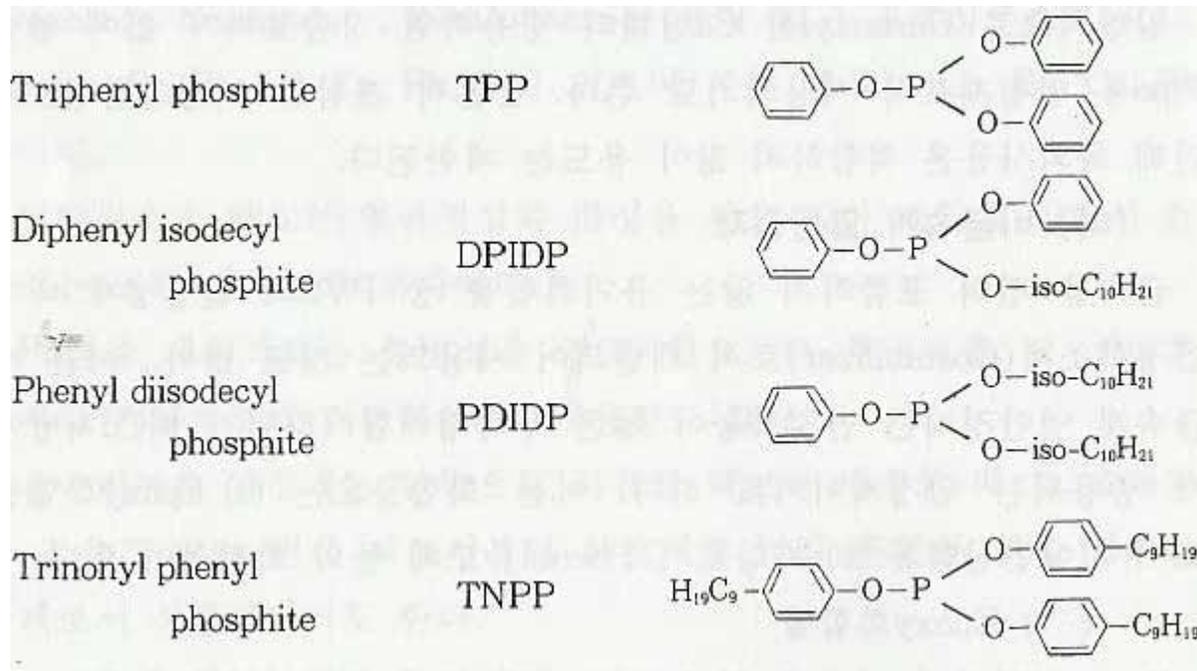
Ba/Cd, Ba/Zn, Cd/Zn 계 금속 안정제의 안정화조제



R : Alkyl, Aryl, Alkylaryl 등

열안정제의 종류와 특성

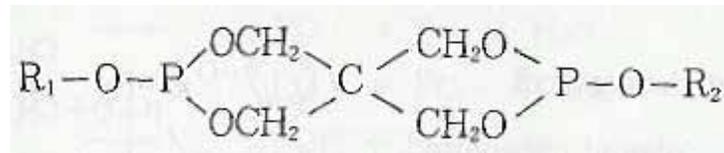
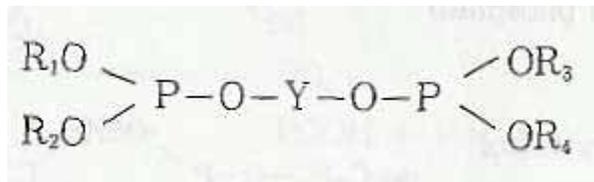
유기아인산계 안정화조제



열안정제의 종류와 특성

고분자량의 유기아인산염류

Bisphosphite 류

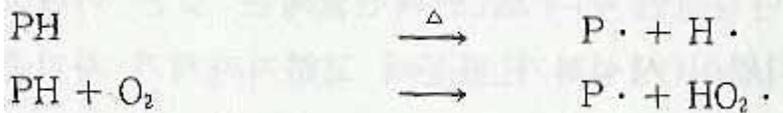


산화방지제

- 산화방지제란 : 고분자재료가 광선을 받아 산소와 반응하여 분자가 절단되든가 가교가 일어나 분자량, 분자구조 등이 변하는 것을 방지하기 위한 시약

- 고분자의 산화 기구

연쇄개시



고분자가 열, 광선 등에 의해 자유라디칼 생성
고분자가 산소에 의해 자유라디칼과 hydroperoxy라디칼 생성

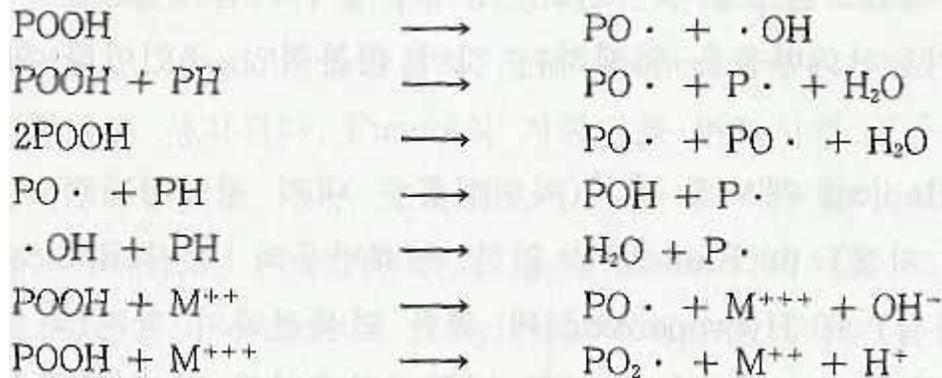
연쇄전파



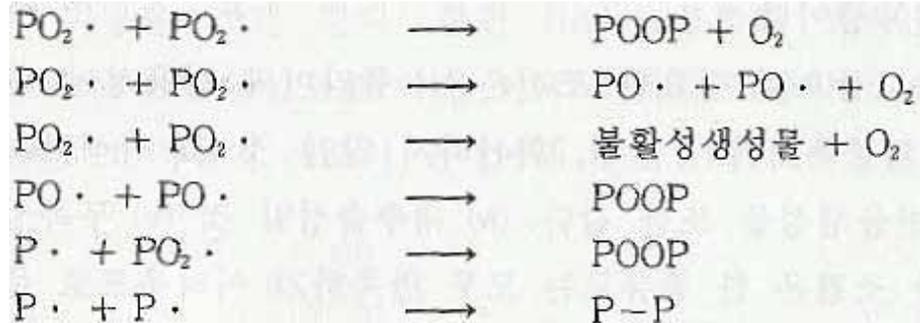
라디칼이 산소와 반응, peroxy라디칼 생성
고분자와 반응하여 hydroperoxide

산화방지제

연쇄가교



연쇄종결



Oxy라디칼, hydroxy라디칼 생성

물 생성

알콜 생성

플라스틱 중에 금속이 포함되어 있으면
금속이온의 촉매작용에 의해 용이하게
Oxy라디칼, Peroxy라디칼 생성

산화방지제

- 산화방지제의 필요조건
 - 1) Radical 개시를 방지
 - 2) Radical 에 의한 연쇄반응 방지
 - 3) Hydroperoxide 에 의한 연쇄전파 방지
 - 4) 중금속에 의한 자동산화촉진 방지

- 가공, 용도상 필요 조건
 - 1) 폴리머와 상용성
 - 2) 폴리머 가공온도에서 안정, 휘발하지 않을 것
 - 3) 착색하지 않거나 적을 것
 - 4) 내추출성일것
 - 5) 무독성일 것

산화방지제의 종류와 특성

기능에 따른 분류

- 1) Radical 포착제 (1차 산화방지제)
- 2) 과산화물분해제 (2차 산화방지제)
- 3) 금속불활성화제 (자동산화촉진 금속이온 불활성화제)
- 4) 산화방지조제

1. Radical 포착제 (inhH)

반응계 중의 Peroxy 라디칼 ($PO_2\cdot$)의 포착



Phenol 계

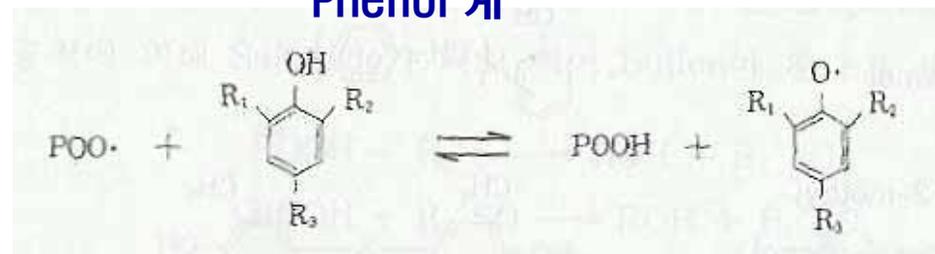


표 14-4

Amine 계 화합물은 고무의 노화방지제로 사용된다.

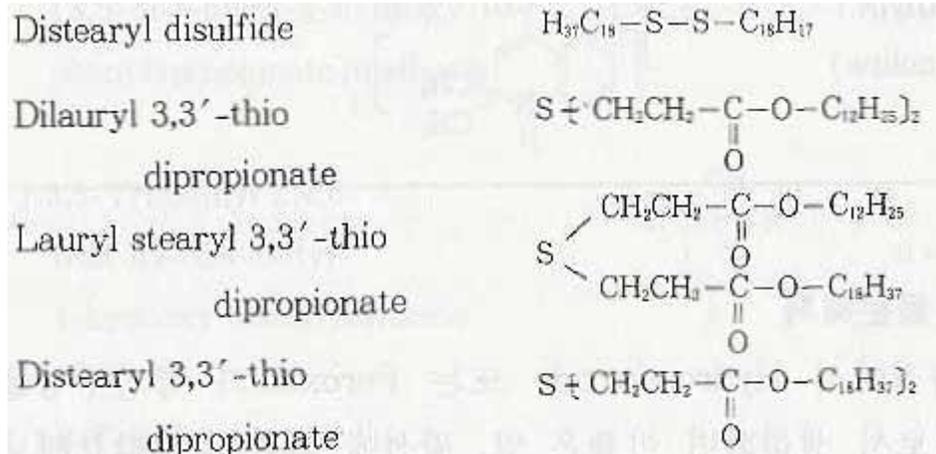
산화방지제의 종류와 특성

2. 과산화물 분해제

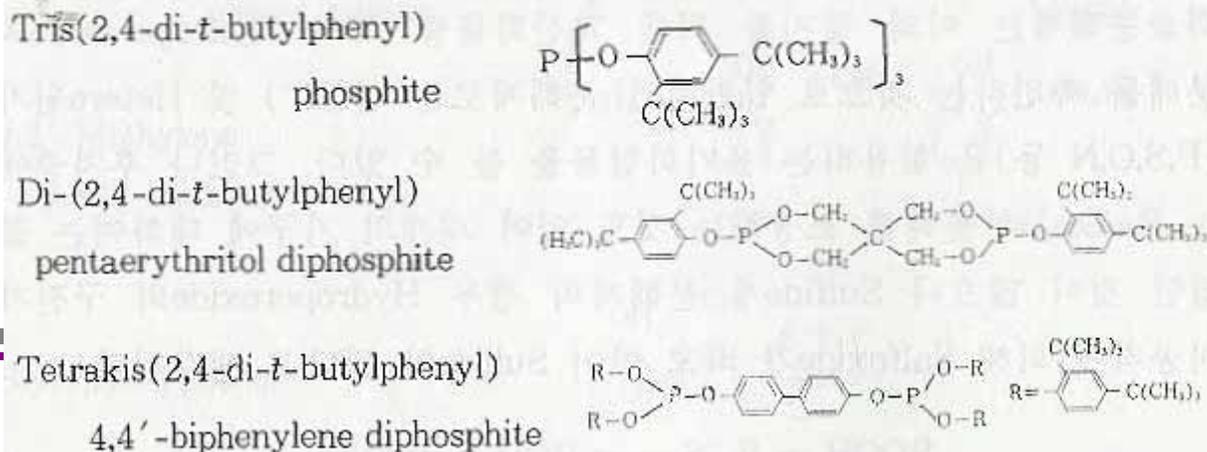
Hydroperoxide의 분해를 촉진하는 것

산과 Hetero원자 (P, S, O, N)을 함유하는 유기화합물

함 유황화합물



함 인화합물



산화방지제의 종류와 특성

3. 금속 불활성제

플라스틱 중에 금속이 포함되어 있으면 금속이온의 촉매작용에 의해 용이하게 Oxy라디칼, Peroxy라디칼 생성된다.

금속이온의 촉매작용은

- 1) 금속이온과 반응기질과의 배위에 의한 접촉
- 2) 전자이동
- 3) 생성라디칼의 탈리

따라서 금속이온의 영향을 제거하기 위하여 반응기질과 금속이온의 접촉을 저해시키고, 금속이온의 산화환원전위를 저하시켜야 한다.

적당한 chelate 제를 사용, 이의 배위자로 불활성인 금속착체를 형성시켜 안정화시킨다.

표 14-6

