



# Chapter 1. 고분자와 첨가제

## • Outline of Chapter

- 고분자 재료의 안정화 및 첨가제의 역할
- 고분자 재료의 열화
- 고분자 재료의 첨가제의 현황

# 고분자 재료의 중합기술의 발전

고분자의 물성은 일차구조뿐만 아니라 분자량·분자량분포, 입체규칙성에 의존하는 부분이 커지고 있다. 이들의 제어된 고분자를 얻기 위해 중합반응 자체를 고도로 잘 제어하는 정밀고분자합성이 필요하다.

1956년에 Szwarc는 스티렌 음이온중합에서 개시 및 성장반응만 진행하고 연쇄이동이 나 정지반응이 진행하지 않는, 리빙중합계를 발견하였다.<sup>1)</sup> 이 계에서 고분자의 분자량은 사용하는 개시제와 단량체의 비에 의해 임의로 제어가 가능하며 고분자의 분자량분포는 거의 1이 된다. 1980년대에 리빙양이온중합,<sup>2)</sup> 1990년대에 Georges, Matyjaszewski는 리빙 라디칼중합<sup>3) 4)</sup>을 발견하였다. 이들 리빙중합은 분자량·분자량분포를 제어함으로써 블록 공중합체의 합성법으로도 유용하다.

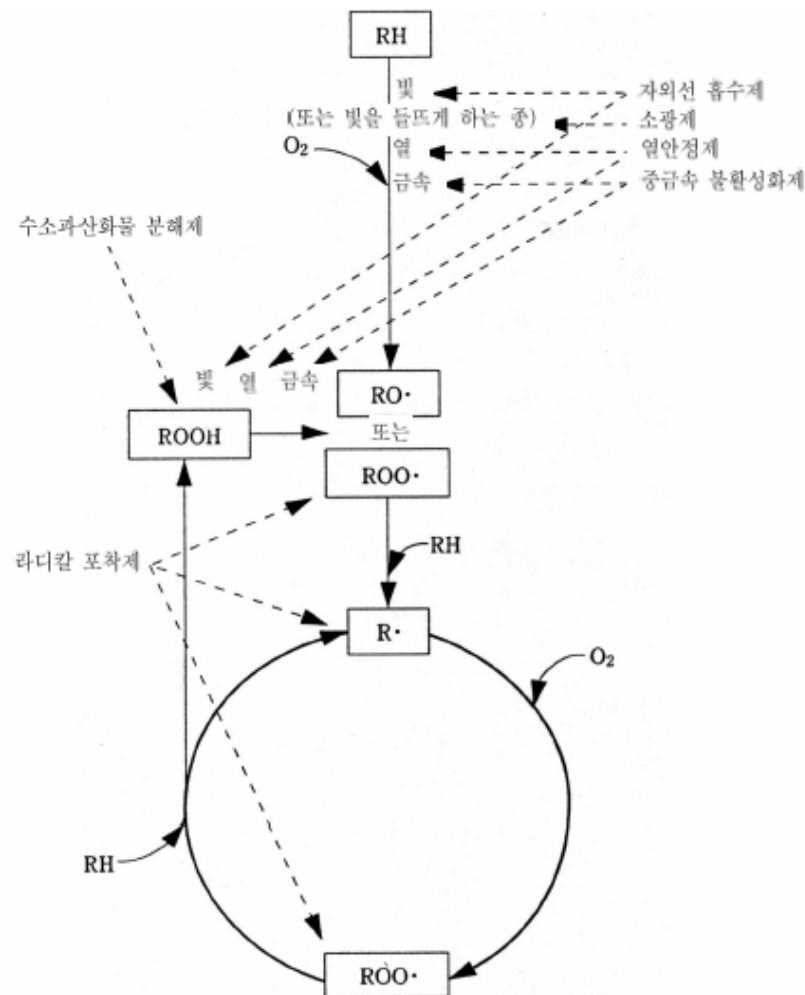
Kaminsky, Sinn은 에틸렌이나 프로필렌의 중합에 현저하게 높은 활성을 보이는 metallocene 촉매를 개발하여<sup>5)</sup> 배위자(配位子)를 변화시켜 atactic, isotactic, syndiotactic 생성고분자의 입체규칙성을 용이하게 제어할 수 있게 되었다.

# 고분자 재료의 열화와 안정제의 역할

플라스틱은 보통 유기물질과 같으며 산화에 의한 저항성이 적은 것이 많고 산소 존재하에서 서서히 산화열화된다. 열화는 본질적으로 열이나 자외선 등에 의해 유발되는 자동산화에 의한 것이 대부분이다. 예외로 몇 가지가 있으며 예를 들면, PVC는 수지로 부터 HCl이탈이 최초로 일어나는 열화반응이며, 이탈한 HCl이 다시 탈 HCl을 촉진하기 때문에 산화방지와 병행하여 PVC 중의 이탈하기 쉬운 Cl의 보호, 이탈한 HCl의 중화 등에 의한 안정화가 필요하다.

빛에 의한 악영향을 제거하기 위해 자외선 흡수제 또는 소광제(消光劑), 라디칼 포착제(捕捉劑)의 일종인 HALS가 사용되며, 산화방지를 위해 자동산화를 가속화시키는 중금속을 포착하는 중금속불활성화제, ROO·, RO· 등의 라디칼 포착에 라디칼 포착제, ROOH의 비라디칼적 분해를 위해 수소과산화물(hydroperoxide) 분해제가 각각 유효하다.

# 고분자의 열화과정과 첨가제



# 안정화제의 종류

표1.2.1 안정화제의 분류

용도별	기능 대분류	기능 소분류	구조
금속킬레이트화제	라디칼연쇄개시저지제	중금속불활성화제	Hydrazide계 Amide계 등
광안정제		자외선흡수제 Quencher	Benzotriazole계 Triazine계 Benzophenone계 유기 Ni계
산화방지제	라디칼포착제	HALS Phenol계산화방지제	Hindered piperidine계 Hindered phenol계 Semihindered phenol계
	과산화물분해제	인계산화방지제 황계산화방지제	Phosphite계 Phosphonate계 Thioether계

# 안정화제의 특징 I

일반적인 유기물질과 플라스틱의 산화열화와 안정화에서 서로 다른 점은 화학반응을 주체로 하는 열화 및 안정화를 받는 것은 고분자물질이라는 점이다. 안정화의 화학반응이 잘 일어나기 위해서 안정화해야 할 플라스틱 속에서 안정화제가 움직일 수 있어야 한다. 안정화제가 적당한 mobility를 갖지 않으면, 열화점에 도달하기 어렵고, 열화가 안정화에 선행하여 열화가 진행될 수 있다. 이것은 특히 가공할 때 안정화의 중요한 점이다.

안정화는 화학반응이므로 안정화제는 적절한 mobility가 필요하다. 그러나 mobility가 큰 첨가제는 플라스틱 성형품으로부터 도산하기 쉬운 단점이 있다. 안정화제의 설계에서 시장의 needs를 파악한 다음, 양자의 타협점을 발견하여 관능기의 수와 분자형을 결정하는 것이 중요한 기술과제이다.

**Optimization !!**

# 안정화제의 특징 II

안정화는 화학반응이 일어나는 것이며 그러므로 안정화하는 상대분자량이 큰 것은 플라스틱의 morphology에도 안정화에 영향을 줄 수 있다. 안정화제가 플라스틱 내부에서 균일하게 분포되는 것은 드물다. 결정 속에는 거의 존재하지 않으며, amorphous한 부분에 많이 분산되어있다. 결정의 과다, 크기 등, 플라스틱의 morphology가 안정화에 영향을 준다.

플라스틱의 기능성은 첨가제에 의해 개선되는 경우가 많다. 난연성(難燃性)의 부여, 투명성의 부여, 기계적 강도(強度)의 향상 등 여러 가지 기능을 가지는 첨가제가 개발되고 있다. 폴리프로필렌의 투명성을 크게 개선하는 기능을 갖는 조핵제(造核劑)는 가공할 때 수지에 용해하고 냉각할 때 빨리 석출하여 결정이 되거나 또는 수지 속에서 network를 형성하여 큰 결정이 생성되는 것을 방지함으로써 투명성을 개선할 수 있다.

# 열화의 정의

폴리올레핀과 같은 유기계 고분자재료는 여러 가지 환경에서 사용되는 동안, 물리·화학적 작용을 받아 서서히 고유의 특성을 잃어 마침내 실용에 견딜 수 없게 된다. 이와 같이 재료가 변질해 가는 현상을 열화라고 부른다. 이것에 대응하는 영어로 degradation [즉, de : 저하, grade : 품질]이 일반적으로 사용된다. 그러나 고분자재료에서는 더 넓은 의미를 갖으며, 구성단위의 결합이 끊어져 저분자량화되는 것을 가리키는 분해 (decomposition)까지 포함하여 사용된다.

고분자가 열화를 일으키면 겉모양이 변하고 강도(強度)나 신장 등의 여러 가지 물성이 저하되며, 화학구조의 변화 등 여러 가지 증상이 나타난다. 이것은 화학반응에 의해 고분자 특성의 발현이 떨어지는 분자량이나 분자사이의 힘이 점점 손상되기 때문이다. 잔류응력(殘留應力, 성형·가공시에 시료 중에 남은 뒤틀림)이 서서히 작용하여 결정화되어 무르고 약해지거나 가소제가 도실(逃失)하여 유연성을 잃어버리는 것과 같은 물리적 원인이 있기 때문이다.



# 열화의 원인과 증상

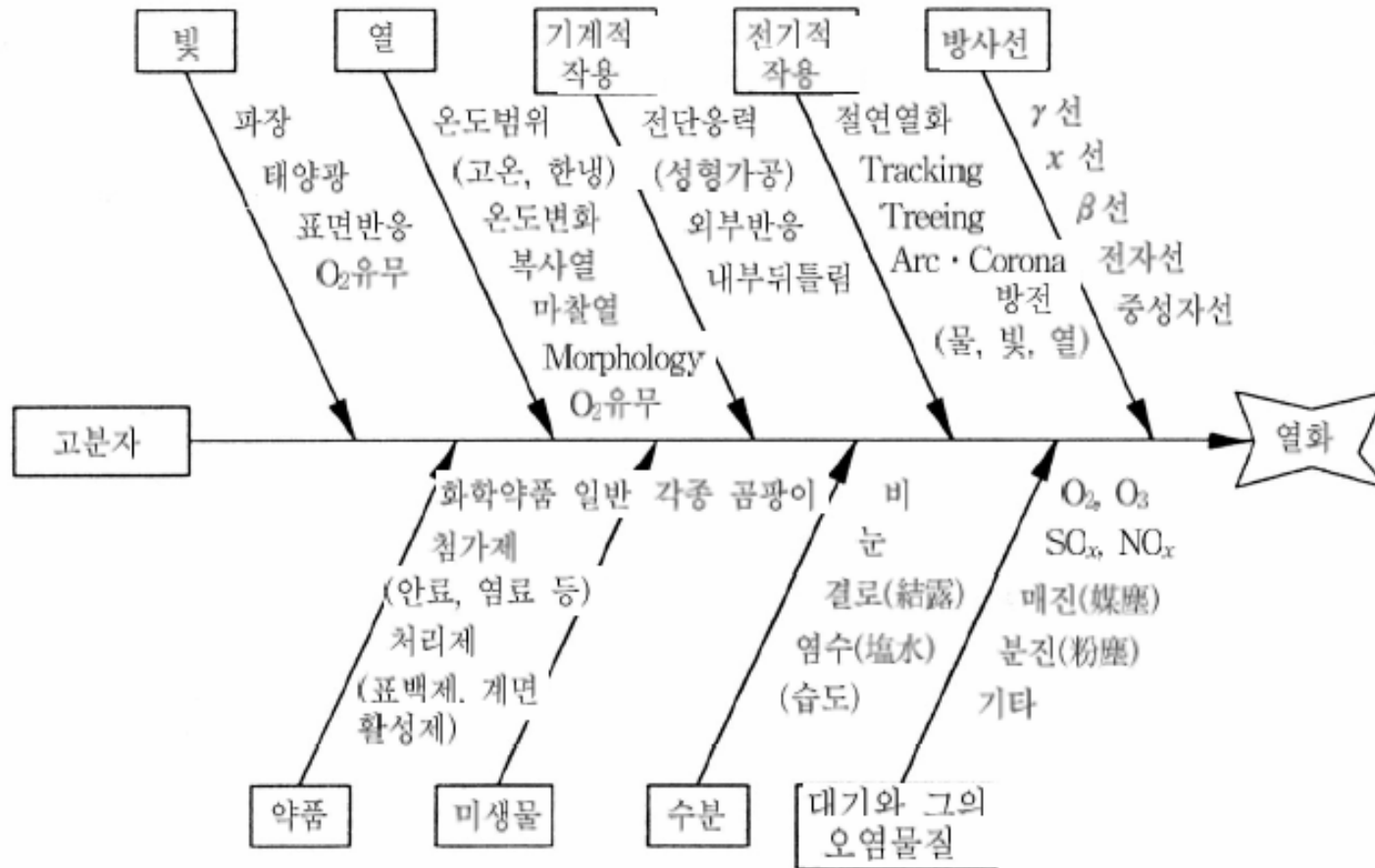


그림 13.1 고분자의 열화요인<sup>1)</sup>

# 열화의 증상

표 1.3.1 열화의 증상<sup>1)</sup>

외관 · 형태변화	광택의 저하, 변색, 백화(白化), 담화(曇化), 균열, 박리(剝離), Chalking 등. 결정영역, 밀도의 증가 등.
물성변화	인장(引張) · 충격 · 굴절 · 굽기 강도, 신장 등의 역학특성의 저하. 열적성질, 광학특성, 전기 절연성(電氣 絶緣性) 등의 저하 기타 기능의 저하
화학구조의 변화	주쇄절단(主鎖切斷)(분자량의 저하), 가교반응, 측쇄의 반응 산소를 함유한 관능기(>C=O, ROOH, -OH, >C=C< 등)의 생성과 증가. 관능기의 이탈 등.

# 열화 메커니즘

고분자의 열화는 본질적으로 각각의 고분자사슬의 화학반응에 의해 일어난다. 빛, 열 등의 작용에 의해 고분자사슬 위에 활성화한 반응점(라디칼)이 일단 생성하면 산소가 들어가 화학반응이 연쇄적으로 진행된다. 이와 같은 반응을 자동산화라고 한다. 이 반응은 온화한 조건에서도 용이하게 일어나며 산소가 없는 계에서는 일어나지 않는다. 이와 같이 산소는 고분자의 열화반응에서 가장 중요한 요인 중 하나이며 그의 농도와 확산속도에 의해 고분자의 열화거동이 현저하게 영향을 받는다. 따라서 산소농도(압)에 의해 생성되는 라디칼종(알킬라디칼과 퍼옥시라디칼)의 비율이 달라진다.

고분자의 열화가 자동산화에 의해 진행될 경우, 분자량의 저하로 산소를 갖는 관능기 예를 들면, hydroperoxide(-OOH), aldehyde(-CHO), ketone(>C=O), carboxylic acid (-COOH), ester(-COOR), alcohol(-OH) 등이 생성한다. 고분자의 종류나 반응조건에 의해 가교반응(架橋反應)이 일어난다.

# 열화 메커니즘

그런데 화학구조적으로 안정해 보이는 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀이 열화되는 이유는 무엇인가? 실제로 고분자가 합성·제품화되기까지 중합·조립(造粒)이나 성형가공 공정을 거친다. 이 사이에 고분자는 기계적 작용(전단응력)과 열적 작용을 받아 조금씩 열화하여 다른 종류의 구조를 생성하거나 미량의 금속이 남으며(중합촉매가 남거나 장치로부터 혼입), 이것들은 매우 미량의 불안정한 이종구조(異種構造)나 불순물로서 열화 개시의 거점이 되기 때문이다.

# 결정화도에 의한 영향

고분자는 분자사슬이 집합하는 것에 의해 그의 특성이 나타나며, 일반적으로 분자사슬의 배열이 좋은 곳은 결정영역(結晶領域)이 형성되고 배열이 흩어진 곳은 비결정영역을 형성한다. 그러므로 양자의 비율이나 집합의 방법(morphology ; 형태)에 의해 고분자의 특성은 현저하게 영향을 받는다. 고분자의 결정은 봉상(棒狀)의 미셀(micelle)과 중첩된 구조를 갖는 lamellar 구조가 있다. 후자가 다시 집합한 구정(球晶)이 발견된다.

이와 같은 형태를 갖는 고분자의 열화는 분자사슬의 집합형태와 깊은 관련이 있고, 결정영역과 비결정영역에서 분자의 운동성과 산소의 확산이 크게 다르며, 산소반응은 산소가 용이하게 확산할 수 있는 비결정영역에서 우선적으로 일어난다. 따라서 고분자의 열화 반응은 미시적으로 보면 불균등한 반응이다. 그의 특징적인 예를 몇 가지 설명하겠다.

# 시료 표면과 내부의 반응성

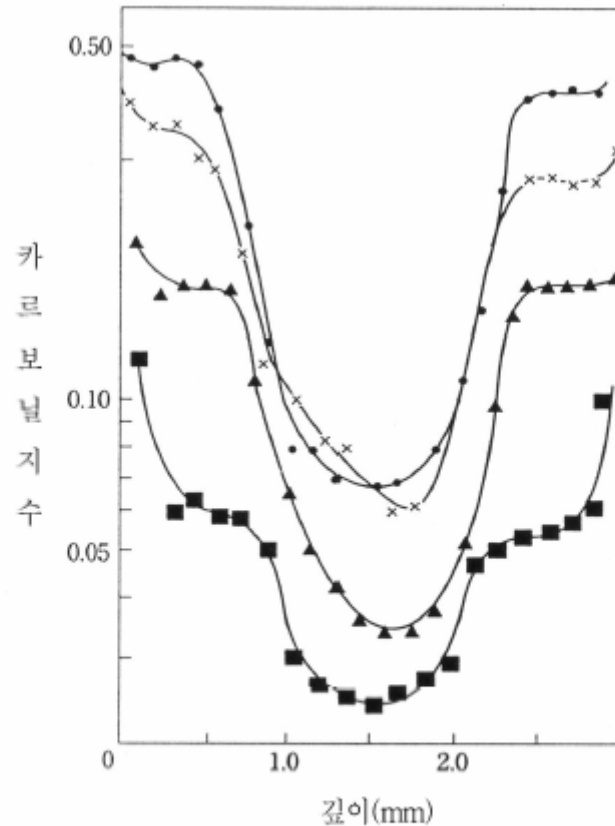
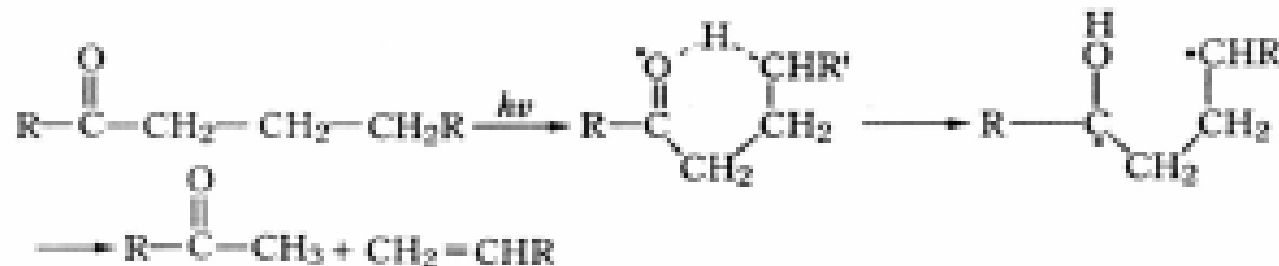


그림 1.3.2 옥외 노출된 폴리에틸렌의 카르보닐기의 생성량과 깊이의 관계

- : 67H (200kWh),      × : 188H (670kWh) [Innisfail],
- ▲ : 83H (410kWh),    ● : 173H (1054kWh) [Cloncurry].

# 전이온도와 반응성

고분자의 물성은 유리전이온도( $T_g$ )와 용점( $T_m$ )을 경계로 현저하게 변한다는 것이 잘 알려져 있으며 고분자의 열화의 양상도 전이온도를 경계로 크게 변한다.<sup>6)-8)</sup> 예를 들면, 광분해성 고분자로 잘 알려져 있는 에틸렌·일산화탄소 공중합체의 광분해 거동은 유리전이온도( $-30^{\circ}\text{C}$ )에 근접하면 급히 변하고 이것보다 고온이 되면 Norrish II 반응의 양자(量子) 수율이 매우 커져 일정한 값(0.025)이 된다(표 1.3.2 참조).<sup>7)</sup> 이것은  $T_g$ 보다 고온이 되면 주쇄의 국부적인 운동이 허용되며 다음 식과 같은 육각형 고리의 여기상태(勵起狀態)를 거쳐 Norrish II 반응이 일어나기 때문이다.



# 전이온도와 반응성

표 1.32 에틸렌-CO (1%) 공중합체의 고상광붕괴(固相光崩壞)<sup>7)</sup>  
(Type II 반응)에서 온도효과

온도(°C)	비닐기 생성의 양자수율
90	0.025
24	0.025
-25	0.025
-50	0.015
-68	0.013
-95	0.005
-150	0.000

양자수율이란 흡수 광 양자수에 대한 방출량 양자수의 비



# 전이온도와 반응성

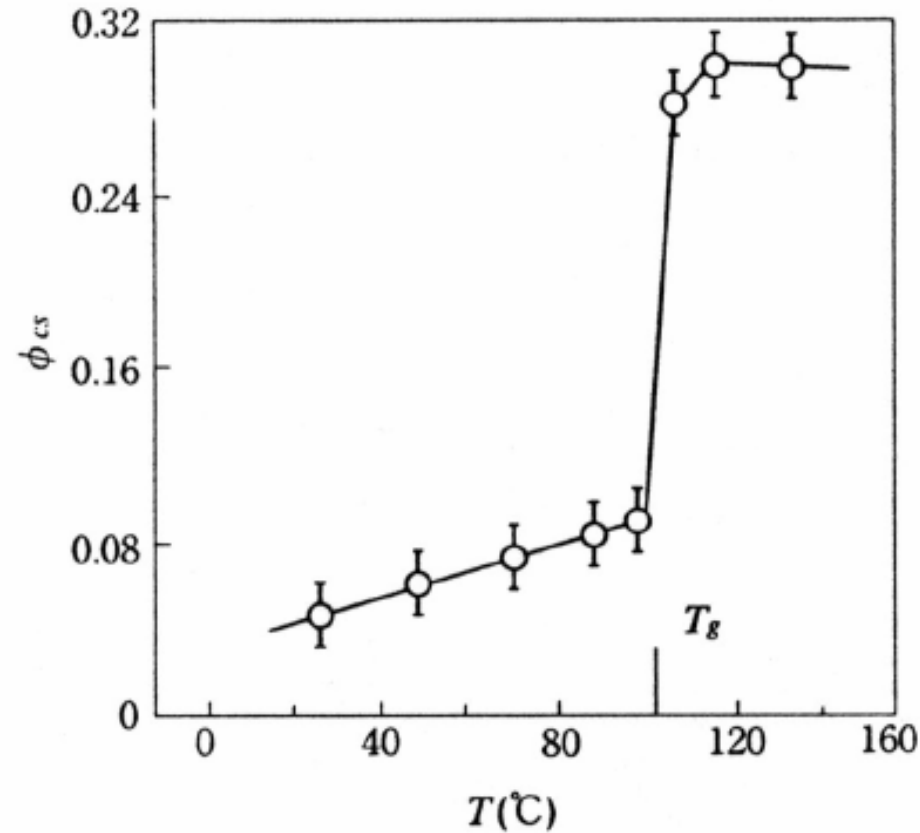


그림 1.33 스티렌·페닐비닐케톤 공중합체의 고상광분해에서 온도의 효과<sup>8)</sup>  
필름의 두께 : 0.5mm,  $\phi_{cs}$  : 주쇄의 양자수율, 조사광 : 313nm

# 균열의 방향성

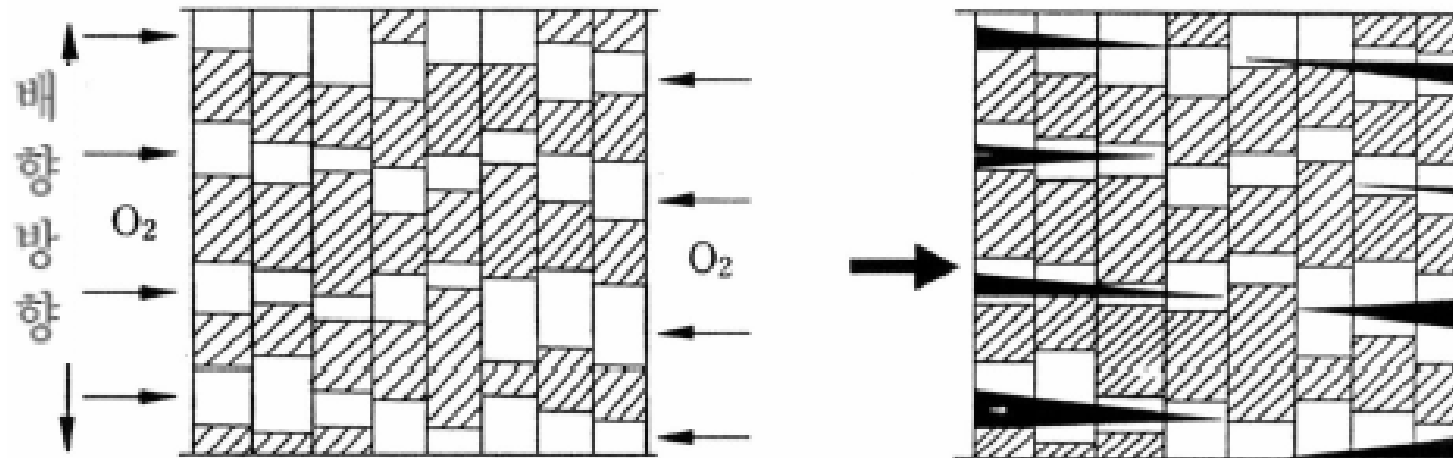


그림 1.3.4 배향시료의 산화시 균열발생 모델<sup>9)</sup>

사선부 : 결정영역    흰부분 : 비결정영역

# 균열의 방향성

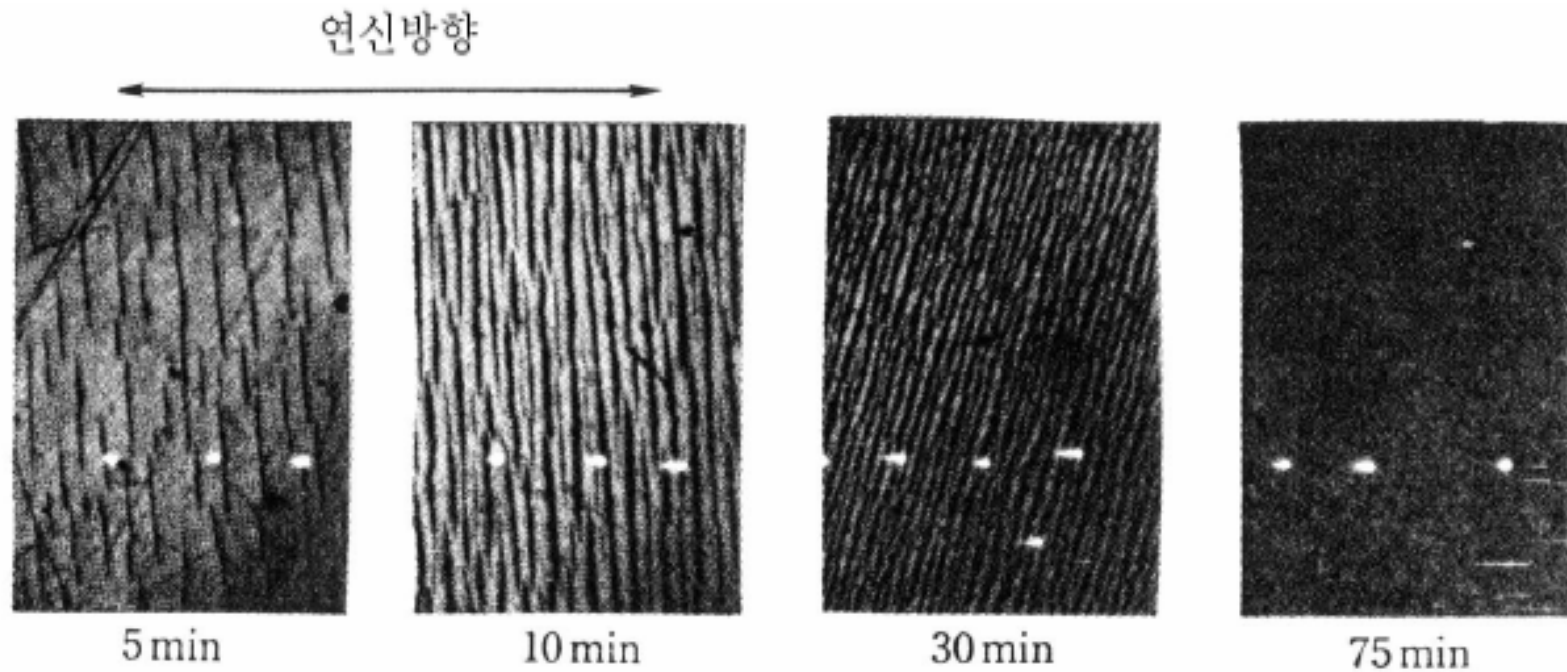
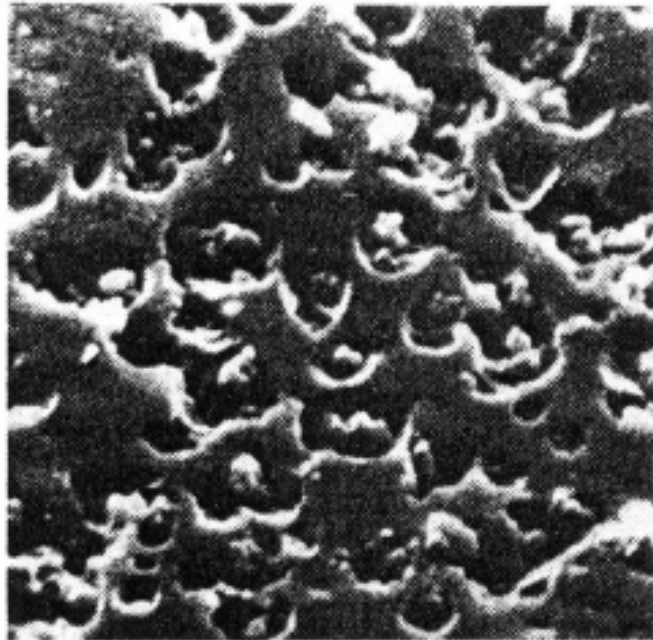


사진 1.3.1 Polyoxymethylene의 광조사시 발생하는 균열의 방향성<sup>10)</sup>  
고압수은등, 큰 파장, 대기압 조사(照射)

# Chalking 현상

TiO<sub>2</sub> Anatase 첨가



20~40h 광조사후

TiO<sub>2</sub> Rutile 첨가



240~260h 광조사후

사진 1.3.2 TiO<sub>2</sub>첨가 polypropylene의 chalking(TiO<sub>2</sub> 평균입경 : 0.1~0.5  $\mu\text{m}$ )<sup>11)</sup>

# 전기 트리의 발생

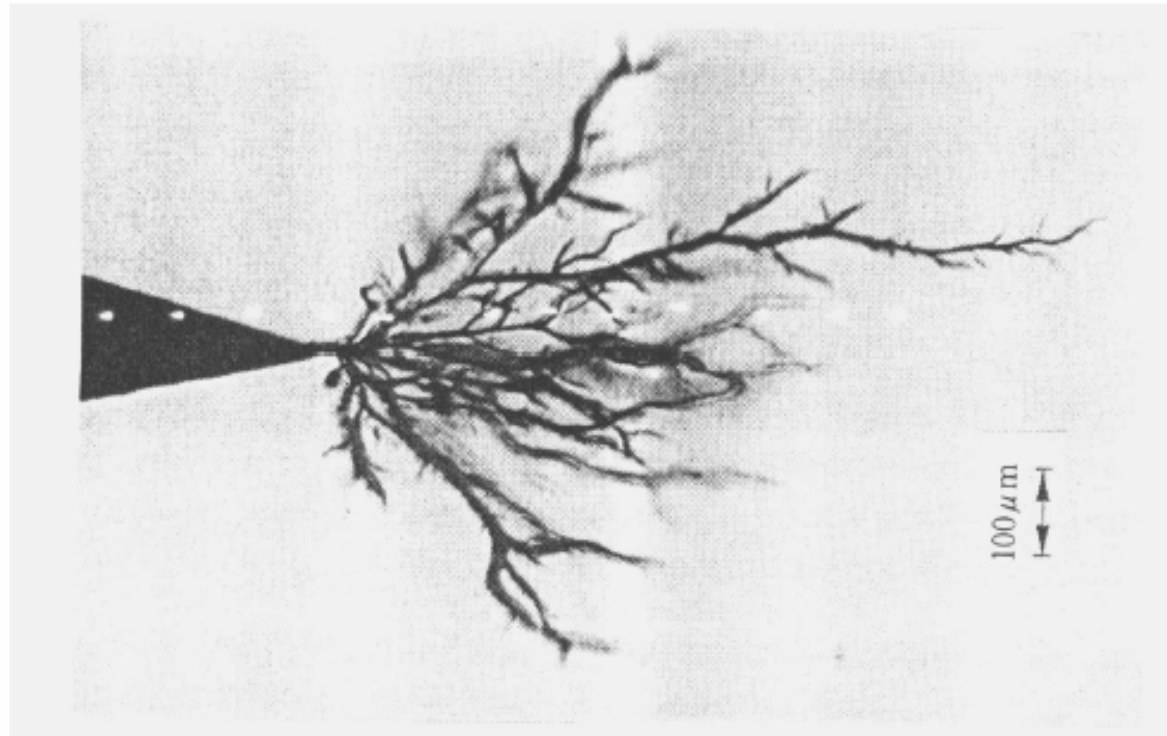


사진 1.3.3 전극의 선단으로부터 발생한 전기 트리. 구정의 표면(비결정)에 따라서 나뭇가지 모양으로 성장한다<sup>12)</sup>

# 열화의 주요인\_열열화

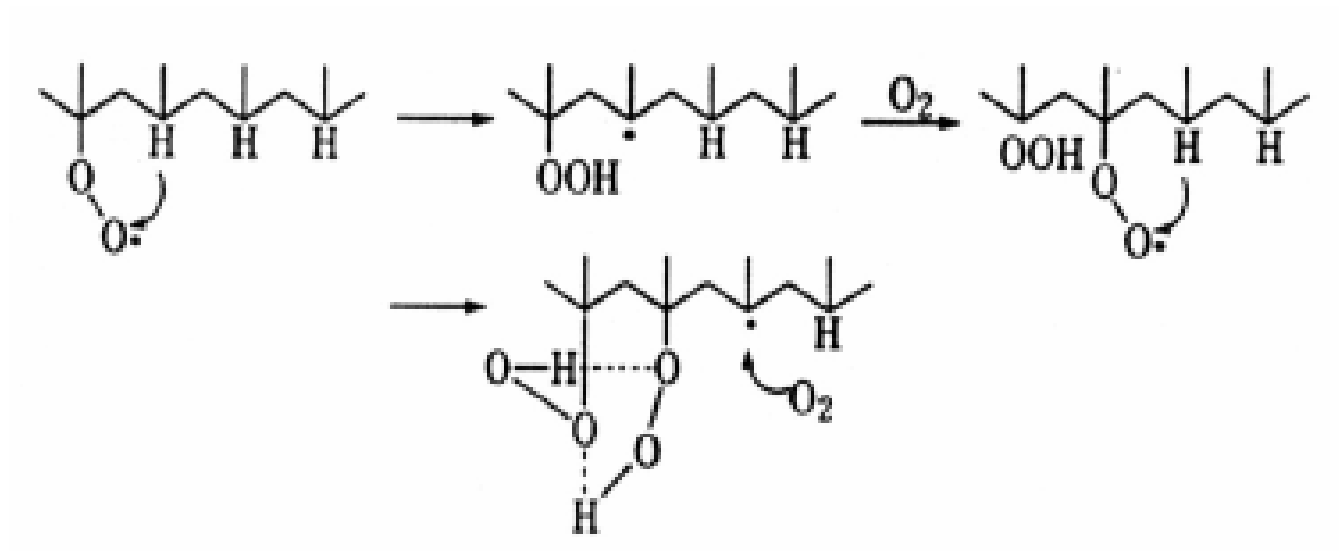
고분자를 가열하면 변형, 연화, 유동 등의 물리적 변화와 주쇄의 절단, 가교, 산화반응 등의 화학적 변화가 일어난다. 열열화에서는 온도가 중요한 인자이며, 고온 영역에서는 산소가 없어도 주쇄절단 등의 열분해가 일어나고 산소 존재하에서는 자동산화반응이 일어나기 때문에 저온영역에서도 열화반응이 용이하게 진행된다.

# 열화의 주요인\_열열화

고분자의 열산화열화(熱酸化劣化)는 산소가 개입하여 자동산화가 진행된다는 것은 이미 기술하였으며 고분자의 산화반응은 비결정 영역에서 우선적으로 일어나기 때문에, 결정화도 등의 morphology의 영향을 크게 받는다. 또한, 중합이나 성형가공에서 생성한 미량의 분기구조(分岐構造), 가교구조, 불포화기 등 다른 종류의 구조나 불순물이 열화 개시에 중요한 역할을 한다.

입체규칙성에 대한 영향은 매우 크며 syndiotactic polypropylene은 isotactic polypropylene보다 훨씬 열화에 대하여 안정하다.<sup>13) 14)</sup> 이것은 isotactic 고분자는 삼차탄소에 peroxyradical에 의한 인접  $\alpha$ -수소의 분자내 떼어내기 반응이 쉽게 일어나며 생성된 hydroperoxide가 2분자분해반응을 일으키는 것과 동시에 에너지 면에서 유리하기 때문이다(다음 식 참조).<sup>13) 14)</sup>

# Isotactic 고분자의 열열화





# 열화의 주요인\_광열화

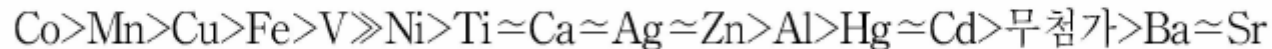
고분자의 광열화도 광화학반응의 원리에 따라 빛에너지의 흡수에 의해 시작된다. 고분자에 의해 흡수된 빛에너지는 ① 방열(放熱)·방사(放射)에 의해 물리적으로 활성을 잃는 과정, ② 에너지 이동과정, ③ 화학반응과정에 의해 손실된다. 광화학반응에서 에너지 이동과정은 에너지 공여체(供與體)(增感劑)에 의한 열화개시와 수용체(受用體)(消光劑)에 의한 광안정제와 관련되기 때문에 고분자의 열화 및 안정화기구를 자세히 살펴볼 필요가 있다.

고분자가 열화를 일으키기 위해서 빛에너지를 흡수할 수 있는 관능기, 즉 발색단(發色團)이 고분자 속에 존재해야 한다. 일반적으로 많은 유기고분자는 무색이며 가시부(약 380nm보다 장파장 영역)에서 흡수가 일어나지 않기 때문에 증감제와 착색된 불순물이 없는 한, 가시광(可視光)은 중요하지 않으며 자외선 영역의 빛만 문제가 된다. 실용상 문제가 되는 태양광의 경우 지구상에 도달하는 빛의 파장이 약 290nm보다 길기 때문에 이 영역의 빛을 흡수할 수 있는 발색단을 갖는 고분자만 광열화를 받는다. 최근 오존 hole

**폴리 올레핀류 보다는 방향족계 고분자가 심각!**

# 열화의 주요인\_금속화합물

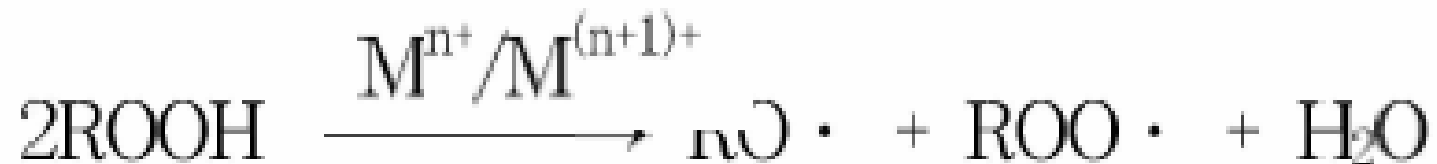
고분자가 금속화합물과 서로 관련되는 기회는 매우 많다. 예를 들면, 남아있는 중합 촉매와 성형가공시에 혼입되는 불순물 금속화합물, 또는 안료와 같이 임의로 가해지는 금속화합물이 있다. 전선피복재료와 도막재료(塗膜材料) 등은 계속적으로 기재(基材)의 구리나 철 등과 접촉한다. 이와 같이 고분자와 여러 가지 관련된 금속과 그의 화합물은 고분자의 열화에 지배적인 영향을 준다. 예를 들면, polyolefin의 열산화에 대한 스테아린산 금속의 접촉작용의 순위는 다음과 같다.



그러나 고분자의 열화에 대한 금속화합물의 작용은 매우 복잡하며 여러 가지 요인에 의해 좌우된다. 예를 들면, ① 고분자의 종류, ② 고분자가 노출된 환경(열, 빛, 방사선 등), ③ 금속의 종류, ④ 금속의 원자가, ⑤ 금속화합물의 음이온 또는 배위자(配位子) 등에 의해 현저하게 다른 영향을 나타낸다.

# Hydroperoxide의 접촉분해

금속화합물의 주된 촉진작용의 하나이며 고분자의 열화로 중요한 역할을 하는 hydroperoxide를 다음과 같은 redox 반응에 의해 자유라디칼에서 접촉분해하여 연쇄생장반응을 촉진한다.



# 열화 과정

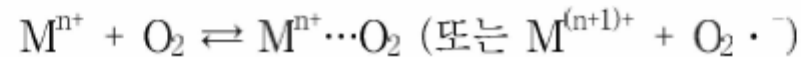
## 고분자와 직접반응

열화의 초기단계에서 기질의 고분자와 금속이온이 직접반응하여 자유라디칼을 생성한다.



## 산소의 활성화

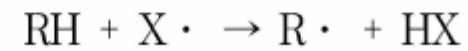
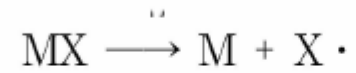
금속이온과 산소사이에서 전하이동착체(charge transfer complex, CT錯體) 또는 활성산소를 생성하여 이들의 활성종이 고분자를 공격한다.



# 열화 과정

## 금속화합물의 분해

금속화합물 자체가 빛 등의 에너지에 의해 분해, 활성화된 라디칼을 생성하여 기질을 공격한다.



# 열화 과정

## 광증감작용(光増感作用)

금속화합물이 흡수한 빛에너지가 고분자로 이동하여 고분자의 광반응이 개시된다.



여기서 M : 기저상태(基底狀態)의 금속화합물

M\* : 여기상태(勵起狀態)의 금속화합물

RH : 기저상태의 기질고분자

RH\* : 여기상태의 기질고분자

# 열화의 평가방법

증상	평가방법
외관·형태변화	육안, 광학현미경, 전자현미경(SEM), 광택계, 색차계, 밀도계, 기기분석(UV-V, IR, X-선회절법, X-선광전자분광계 등)
물성변화	응력-뒤틀림곡선(Instron), 기타 측정 동적점탄성(動的粘彈性)( $\tan \delta$ , $E'$ , $E''$ ) 열분석(TG, DSC, DTA) 전기절연성(전기저항), 유전정접(誘電正接)( $\tan \delta$ ) 등 기타 기능 : 전도성, 전자파 shield성, 자력 등
화학구조의 변화	분자량 측정(GPC), 기기분석(UV-V, IR, NMR 등)

# 열화의 평가방법\_IR

IR에 의한 관능기:  $-OOH$ ,  
 $>C=O$ ,  $-OH$ ,  $>C=C<$   
 의 함량의 변화를 관찰 가능

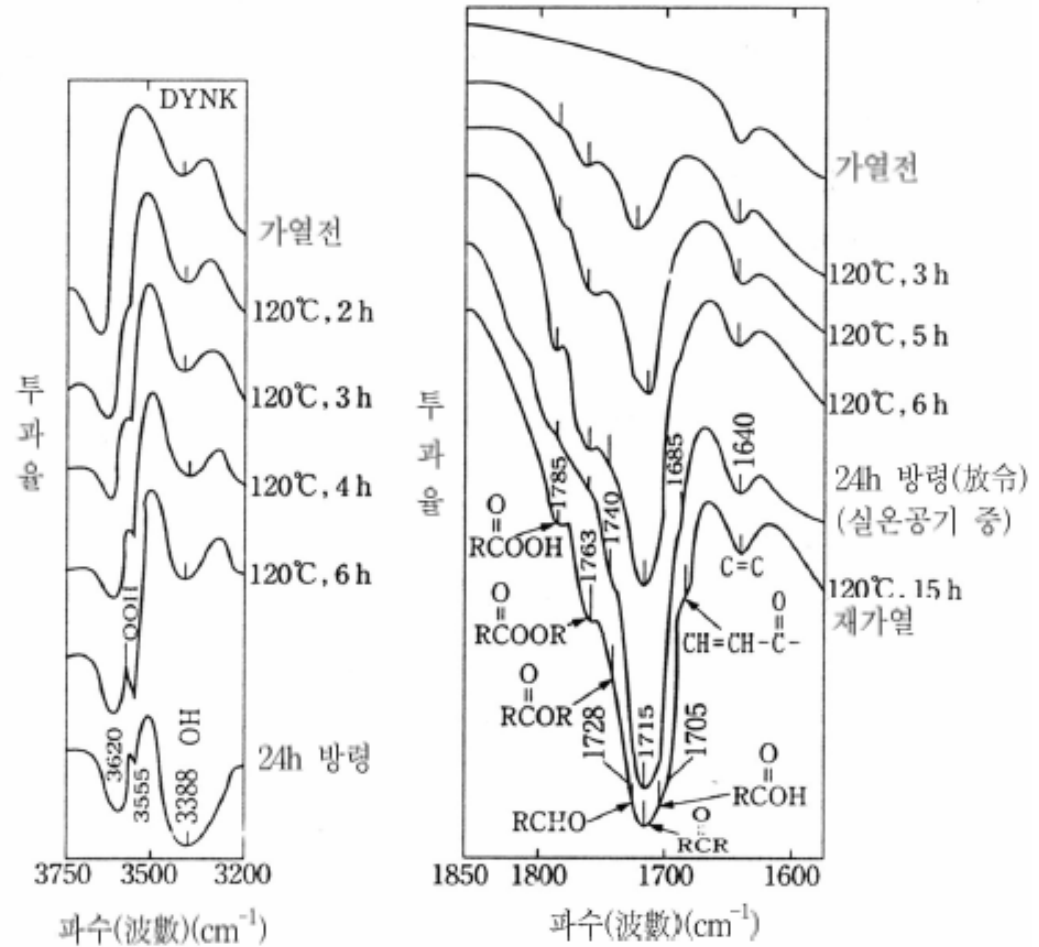


그림 1.3.5 저밀도 polyethylene의 열산화시 적외선흡수 스펙트럼<sup>16)</sup>



# 열화의 평가방법

- ① 산소흡수법 : 열화시에 소비되는 산소의 양을 측정한다(산소장치가 그림 1.3.6에 나타나 있다).
- ② 전자스핀공명법(ESR, spin trapping) : 열화시에 생성하는 라디칼의 종류를 동정(同定)하여 반응기구를 추정한다.
- ③ 발광스펙트럼분석(형광, 인광) : 여기상태의 해석(여기 및 발광파장, 수명 등을 측정)으로부터 열화 개시종이나 그의 기구를 추정한다.
- ④ Gaschromatography-질량분석(GC-MS) : 분해생성물을 동정한다.
- ⑤ 화학발광법(Chemiluminescence) : 열화시에 여기상태로부터 방사되는 매우 미약한 빛( $10^{-12} \sim 10^{-15} \text{W/cm}^2$ )을 측정한다. 매우 초기의 열화를 검출한다.

# 산소 흡수법의 장치

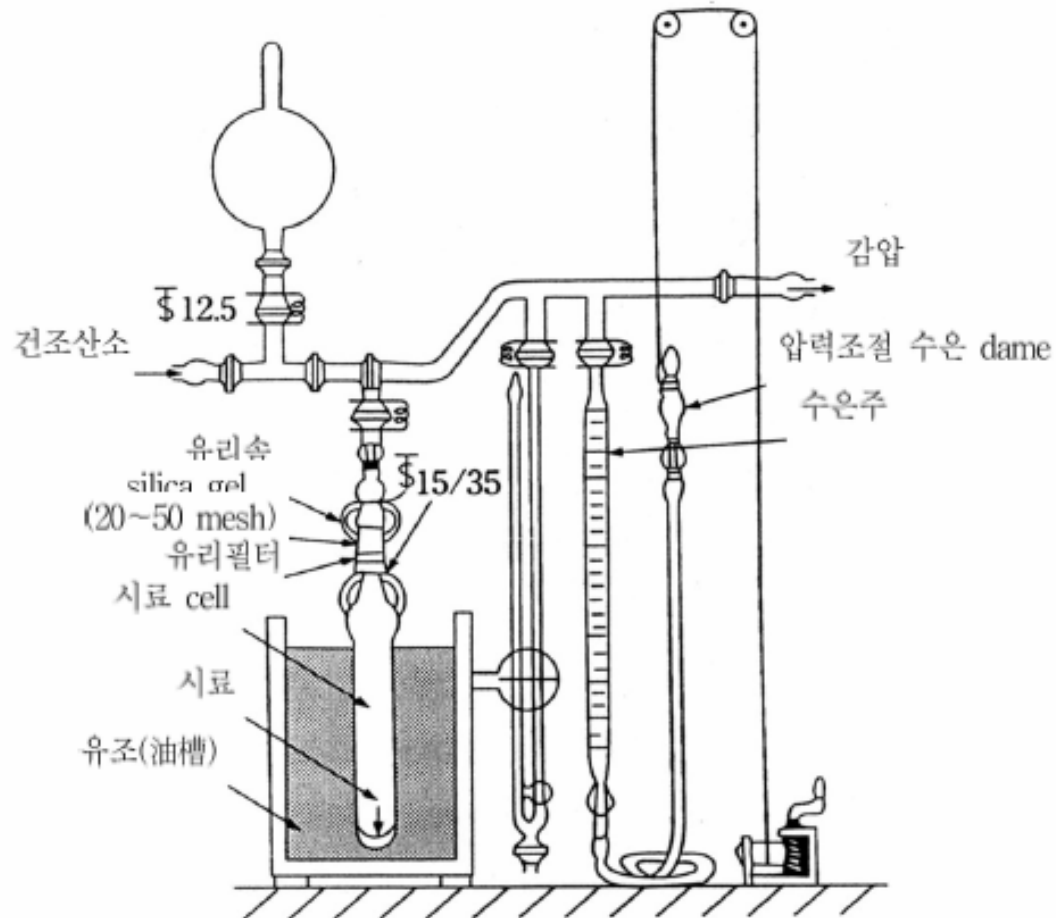


그림 1.3.6 산소흡수장치<sup>1)17)</sup>

# 고분자 첨가제

고분자의 장점을 확대하고 결점을 보완하기 위해 새로운 기능을 창출할 목적으로 고분자에 첨가제를 가한다. 실용되는 고분자의 대부분은 첨가제를 함유하고 있다. 고분자 단독으로 사용되는 것은 별로 없다.

고분자 기능의 대부분이 첨가제에 의해 지배된다. 그러므로 문명의 유지·향상·합리화에 고분자용 첨가제가 필수적이다. 주요 첨가제가 표 1.4.1에 나타나 있다.

# 각종 고분자 첨가제

종류	기능	기능발현기구	구체적인 예
안정제	내구성 향상 빛·열·전단응력에 의한 고분자의 산화 열화의 방지	빛 에너지변환 활성산소의 불활성화 라디칼 포착 과산화물 안정화	Hydroxybenzophenone유도체 Ni phenolate Hindered phenol 유기아인산에스테르
충전제	강성(剛性) 향상 기능부여	충전제의 고강성이용 충전제의 기능복합	Talc, Cerite, 유리섬유, 압전재(壓電材), 카본블랙
난연제	난연화	라디칼 포착 흡열 탄화·가교 중질불연가스발생	할로겐화 유기화합물 Mg·Al 수산화물 폴리인산암모늄
대전방지제	대전방지(帶電防止)	도전층(導電層)형성	글리세린 모노지방산에스테르
조색제	강성향상 투명상향상	결정핵형성 고분자 사슬 구속	유기인산 부분금속염 Dibenzylidene sorbitol유도체
착색제	착색 미장성(美粧性)부여	가시광선의 선택적 흡수·반사	카본블랙, 산화티탄 금속phthalocyanine, Bengala
활제(滑劑)	성형가공성향상 제품표면의 활성향상	표면에 활성박막형성	알칸산아미드, 알켄산아미드 지방산에스테르
Antiblocking제	필름고착방지	필름표면에 미소의 요철형성	미립(微粒)실리카
가소제	유연성부여	분자간력완화	프탈산에스테르

# 미래의 고분자 첨가제 과제

- ① 미래환경 예측 · 첨가제의 미래과제 (기능) 설계
- ② 기능을 발현시키는 작용기구창출
- ③ 작용기구를 발현하는 구체적인 화학구조설계
- ④ 화학구조를 창출하는 반응설계 · 합성
- ⑤ 첨가제배합설계
- ⑥ 첨가제기능평가
- ⑦ 첨가제분석
- ⑧ 공업생산

# 고분자 첨가제의 과제

표 1.4.2 미래 환경과 고분자(첨가제)의 과제

환경	과제	과제해결기술의 요점	관련첨가제
자원고갈	고분자의 유효이용	내구성 · 강도(強度) Recycle	산화방지제 자외선흡수제
생태환경열화	고분자폐기물감소	동상(同上)	동상
식량부족	해면고도이용 자재 (海面高度利用資材) 농업자재의 고도화	동상	동상
		동상 · 기능화	방담(防曇) · 광선택흡수
안전 · 위생의 의식향상	고분자의 변질방지 내 $\gamma$ 선살균성고분자 난연화	내구성 내 $\gamma$ 선성 혁신적인 난연화기구창출	동상 산화방지제 난연제
노령화	경량화 · 강인화 의료기재합리화 내용물장기보호포장	고강성화 · 강인화 내 $\gamma$ 선 · 전자선 살균성 자외선흡수성 저가스투과	핵제(核劑) 산화방지제 자외선흡수제

# 내구성의 개선

고분자는 철과 다르게 녹이 썩지 않는다는 인식이 일부 있으나 그렇지 않다. 지구 대기의 가혹한 산화분위기 중에 고분자는 녹이 썩어 썩는다. 특히 자외선에 노출되거나 고온에 노출되면 변화는 빨라진다. 주요한 범용고분자인 polypropylene은 산화를 방지하는 첨가제 없이 실용화하는 것이 불가능할 정도로 산화에 약하지만, 산화방지제를 첨가함으로써 수십 년을 넘는 내구성을 부여할 수 있다. 산화를 억제하는 기능을 갖는 첨가제는 안정제이다. 그러므로 안정제는 모든 고분자에 공통으로 중요한 첨가제이며 고분자의 내구성, 즉 수명을 지배한다.

# 개시반응의 억제\_자외선 흡수

태양광은 전자파이며 그의 에너지는  $E = h\nu$ 로 표시된다. 파장이 짧을수록 1광자(光子)당 에너지가 크다. 자외선은 단파장이므로 큰 에너지를 갖는다. 지표면에 도달하는 최단파장에 가까운 300nm의 자외선의 에너지는 399kJ/mol이며, 가시광선 영역과 경계인 400nm는 299kJ/mol이다. 고분자의 결합해리 에너지가 표 1.4.3에 나타난 것처럼 자외선 에너지 영역에서 고분자계 중에 자외선 흡광구조가 있으면 결합해리가 일어난다. 자외선은 고분자 산화반응의 강력한 개시원(開始源)이다. 가시광선, 적외선의 에너지는 고분자의 결합해리 에너지에 비해 작으며 개시원으로 기여하는 것은 작지만 일단 라디칼이 발생하여 결합해리 에너지가 떨어지면 그의 효과는 무시할 수 없다.



# 결합 해리 에너지

표 1.4.3 결합해리 에너지(kJ/mol)

$\text{CH}_3\text{-H}$	427	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5$	347
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-H}$	393	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-H}$	155
$(\text{CH}_3)_3\text{C-H}$	380	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$	109
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-H}$	297	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$	71

# 개시반응의 억제

## ■ 일중항(一重項) 산소의 불활성화(Quenching)

고분자계 중에 광증감제의 작용을 하는 성분(예를 들면, 유기안료)이 존재하면 일중항 산소(여기상태에서 반응성이 풍부함)가 발생하여 고분자 산화반응의 개시원이 될 수 있다.

일중항 산소의 불활성화제(quencher)로 Ni-phenolate가 사용된다. 녹~청의 착색성은 사용상 제약된다.

## ■ 고분자의 혼련(混練) · 성형시의 저온화 · 저전단화(低剪斷化)

고분자의 혼련, 성형시의 고온, 높은 전단은 고분자 사슬의 절단을 일으켜 고분자 산화반응을 개시시킨다. 필요한 최소의 전단조건하에서 혼련 · 성형을 실시해야 한다. 또한 가소제, 활제(滑劑) 첨가에 의한 저온화의 가능성도 검토해야 한다.

# 성장반응의 억제

개시반응의 완전한 방지는 불가능하다. 개시반응에 의해 라디칼이 발생하면, 공기 중에서 산소와 반응하여 연쇄적으로 산화반응이 진행된다. 실용상의 안정화(산화방지) 기술에 있어서 성장반응의 억제가 중요한 역할을 한다.

## ■ 라디칼의 포착과 안정화

라디칼의 포착·안정화는 오르토 위치에 큰 입체장애를 가지는 페놀유도체가 유효하다. 오르토 위치의 기(基)는 라디칼 포착제로서 반응성 향상과 역반응 억제에 유용하다. 라디칼 포착제는 화학적 반응성 뿐만 아니라 고분자 속으로 확산속도, 용해성, 도실성(逃失性), 다른 첨가제와 상호작용 등이 효과를 지배한다. 내열분해성, 저착색성, 무독성, 싼 가격 등이 요구된다. 각종 페놀계 산화방지제가 실용에 공급되고 있다. 라디칼 포착제로 작용이 끝난 산화 생성체는 quinone 구조를 갖으며 착색성을 갖는 것이 결점이지만, 배합을 잘 하면 실용적으로 문제가 없다. 빛을 받으면 실효(失效)가 빠르며 카본블랙 존재하에서 효과가 떨어지기 때문에 배합에 주의가 필요하다. 방향족 아민이 유효하지만, 착색성, 안전위생성의 관점에서 제약

~ 11 ~

# 성장반응의 억제

## ■ 과산화물의 비라디칼적 분해(환원)

성장과정에서 생성하는 과산화물은 분해하여 2개의 라디칼이 되기 때문에 안정한 화합물로 변환시킬 필요가 있다. 비라디칼적 분해제로 인계 산화방지제와 황계 산화방지제가 있다. 인계 산화방지제로서는 방향족계 유기아인산(有機亞磷酸)이 주된 것이며 인산의 산화에 의해 과산화물을 알코올로 환원시킨다. 황계 산화방지제로 dialkyldithiopropionate가 일반적이며 sulfoxide나 sulfone의 산화에 의해 과산화물이 알코올로 환원된다. 알킬기로 dodecyl, tetradecyl, octadecyl 등이 있다. 알킬기의 탄소수는 고분자에 대한 용해성·확산속도 등 물리적 조건이 들어가 효과에 큰 영향을 미치게 한다. 기타 tetrakis[methylene(3-dodecylthiopropionate)] methane이 있으며 페놀계 산화방지제와 병용계로 상승효과가 매우 크다.

# 성장반응의 억제

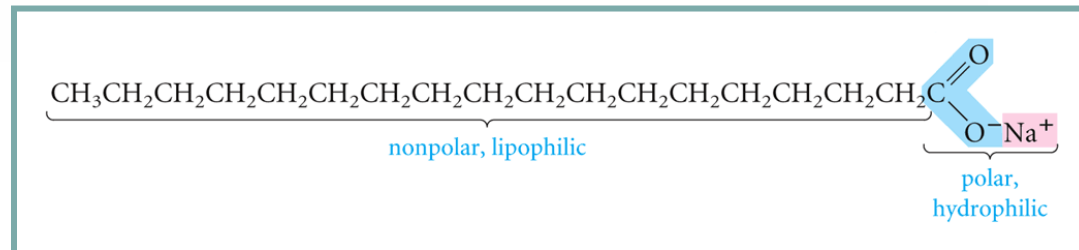


## ■ 금속불활성제

전이금속은 과산화물을 접촉적(接觸的)으로 분해하여 고분자의 산화를 촉진한다. 특히 구리의 영향이 크며 전기제품의 용도로 주의가 필요하다. Hydrazine, hydrazide 유도체가 금속 해방지제(害防止劑)로 사용된다. 작용기구는 금속이온의 chelate 포착이다. 고분자에 대한 용해성이 부족한 것이 많으며 고분자로부터 bleed out되는 문제가 많기 때문에 주의가 필요하다.

## ■ 촉매잔사와 불활성화제

고분자 중합촉매 회수율이 매우 향상되어 고분자 중의 촉매잔사는 감소하였지만 촉매가 하나도 없는 것은 아니다. Polyolefin에서는 염화수소가 남아있을 가능성이 있다. 이것을 중화시키기 위해 금속비누, 예를 들면, 스테아르산 칼슘이나 hydrotalcite를 첨가한다.



# 안정제의 도실 방지

## 도실방지(逃失防止)

산화방지제는 고분자가 산화되는 과정에서 발생하는 고분자 라디칼, 고분자 과산화물과 신속하게 반응해야 한다. 그러기 위해서 고분자중에 빠르게 확산·이동할 필요가 있다. 확산속도가 크고 고분자에 대한 용해성이 적으면 고분자로부터 도실하여 효과를 잃게 된다. 산화방지제가 높은 기능을 발휘하기 위해서 적절한 확산속도를 유지하며 도실하기 어려운 구조를 갖을 필요가 있다.

# 난연성

## 난연성(難燃性)

화재의 관점에서 안전성 향상을 위해 건재(建材), 건축내장재, 가전제품 등에 사용되는 고분자는 난연성이 요구되는 것이 많다.

Polyolefin을 비롯하여 대부분의 고분자는 고도의 가연성이며 난연화가 곤란하고 현재 난연화 기술은 시장의 요구에 충분히 대처할 수 있는 수준이 아니다. 저연화(低煙化)·발생가스의 저독화(低毒化)를 도모하며 위생적으로 문제가 없는 소량의 난연제로 난연화할 수 있는 기술개발이 기대된다.

# 내방사선

## 내 $\gamma$ 선성(내방사선살균성)

문명의 고도화에 따라 의료기구, 자재의 수요량 증대와 고도의 위생성을 요구한다. 위생성 요구에 대응하기 위해 고분자로 만들어진 일회용 주사기·수액용기 등은 고분자 필름을 밀폐포장한 후에  $\gamma$  선을 조사하여 살균한다. 이 방법은 살균처리 후 오염방지로 매우 유용하다.

고분자의 분자절단에 충분한 에너지를 가지는  $\gamma$  선 조사(照射)는 고분자의 분자량 저하에 의한 포장재·내용물의 강도저하와 저분자화합물의 생성에 의한 주사액·수액(輸液)의 오염을 일으킬 수 있다. 그러므로 고분자의  $\gamma$  선 열화방지책을 적용할 필요가 있다. 이 방법으로 고분자의 일차구조의 개량·성형조건의 연구로부터 고차구조의 개량에 의한 고분자 자체의 내  $\gamma$  선 향상과 첨가제에 의한 개량이 있다. 첨가제의 기여도가 매우 크다.



# 고분자의 강인화/강성화

표 1.4.4 조성별로 분류한 충전제

무기화합물	규산염	Talc(활석), Cullet, Mica(운모), Asbestos, 유리섬유, 유리 balloon, 유리비드, 규산칼슘, Bentonite
	산화물	실리카, 규조토, 알루미나, 산화티탄, 산화철, 산화아연, 산화마그네슘, Ferrite, 알루미나섬유
	수산화물	수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 염기성탄산마그네슘
	탄산염	탄산칼슘, 탄산마그네슘, Dolomite
	(아)황산염	황산칼슘, 황산바륨, 황산암모늄, 아황산칼슘
	탄소	카본블랙, Graphite, 탄소섬유, 탄소중공구(炭素中空球)
	기타	금속가루(철, 구리, 납, 알루미늄), 황화몰리브덴, 보론섬유, 탄화규소섬유, 금속섬유, 티탄산칼륨, 붕산아연, 메타붕산바륨, 붕산칼슘
유기화합물	방향족 폴리아미드섬유, 폴리프로필렌섬유, 나일론섬유, 전분, 목분(木粉), 목면, Jute(황마), 종이, 플라스틱 조각, 고무조각, 각섬유(殼纖維)(야자, 땅콩, 벼, Almond)	

# 조핵제

결정성 고분자의 강성(탄성률)은 결정화 특성에 의존한다. 결정화 특성은 고분자의 일차구조에 지배되며 성형가공조건에도 지배되지만 조핵제(造核劑)의 첨가에 의해서도 조정 가능하다. 첨가제의 효과는 크며 중요하다.

조핵제를 작용기구에 의해 분류하면

- ① 고분자가 결정화할 때 결정종(結晶種)이 되는 것
- ② 고분자의 결정 개시 온도에서 고분자의 열운동을 국부적으로 억제하여 고분자 자신의 결정화 거동을 지원하는 환경을 만들어내는 것으로 나누어진다.

# 중합기술의 발전과 첨가제 기술

Polyolefin의 제조에서 담지형(擔持型) 촉매의 사용·촉매성능의 향상(중합수율 향상)은 고분자 중의 중합촉매의 농도저하로 이어지며 촉매 실활(失活)·탈촉매 행정(行程)의 간략화에 기여한다. 촉매잔사물의 종류와 양의 변화는 촉매잔사물 중화제의 검토를 필요로 한다.

촉매성능 향상(polypropylene 입체규칙성의 향상)은 부생하는 atactic polypropylene이 감소하여 경비삭감에 기여하였다. 제품 polypropylene의 결정성 향상은 고강성화를 가져왔다. 고강성화의 특징을 살리기 위해 이미 언급한 핵제가 유효하다.

Polyethylene 중합촉매의 발전으로 생산된 선형저밀도 polyethylene은 고압 라디칼 중합 저밀도 polyethylene에 비해 용융성형시의 점도가 높고, 처음에는 성형성에 문제가 제기되었으나 주로 성형가공기술의 진보에 의해 해결되었다. 그러므로 본질적인 첨가제 배합기술의 변화가 필요하지 않는다. Polyolefin의 성형가공속도 향상제의 혁신이 촉매 기술과는 관계가 없다는 것은 매우 바람직하다.