



Chapter 2_2. 고분자 첨가제의 전개

• Outline of Chapter

- 중금속 불활성화제
- 조핵제
- 가소제

금속불활성화제

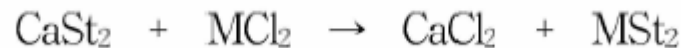
폴리올레핀의 산화열화는 각종 금속염에 의해 촉진되기 때문에 안정화를 목적으로 금속비누나 hydrotalcite류, 중금속 불활성화제 등이 첨가된다. 이들을 총칭하여 금속불활성화제로 부르며 첨가 목적이나 작용기구가 어느 정도 다르다.

금속비누류나 hydrotalcite류는 폴리올레핀의 중합촉매로부터 유래하는 산성물질의 포착, 즉 중화제적인 작용에 대해 중금속불활성화제는 중합촉매로부터 유래되는 금속염이나 혼입하는 각종 중금속, 직접 금속과 접촉하는 용도에서 일어나는 산화열화에 대하여 금속이온을 chelate하여 안정화시켜 산화열화를 억제한다.

금속불활성화제

할로젠화합물을 함유하는 Ziegler Natta계 중합촉매를 사용하여 중합하는 폴리올레핀은 그대로 가공, 제품화하면 잔존중합촉매가 열이나 자외선 등의 요인으로 분해하여 할로젠라디칼이나 할로젠화수소 등을 유리하는 경향이 있다. 이들은 가공기의 부식을 일으킬 뿐만 아니라 고분자 열화를 일으키기 때문에 중화제로서 금속비누가 많이 사용된다.

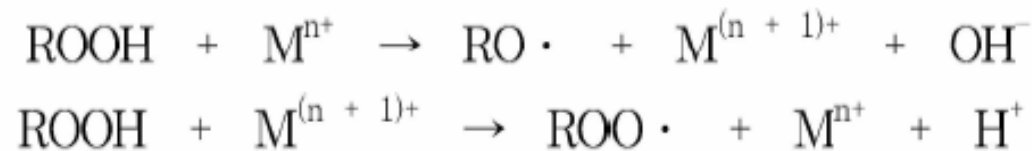
폴리올레핀에 첨가되는 가장 일반적인 금속비누는 스테아르산 칼슘으로 중합촉매인 할로젠화물과의 반응은 다음과 같은 일반식으로 나타난다. 첨가량은 중합촉매의 잔존량에 의해 다르며 수지 100부에 대해 0.05~0.15 정도이다.



할로젠화수소에 대하여 중화효과가 있는 hydrotalcite류도 마찬가지로 Ziegler Natta계 중합촉매를 사용하여 중합하는 폴리올레핀의 산성물질 불활성화제로 사용된다. Hydrotalcite류는 각각 수산화알루미늄, 수산화마그네슘을 핵으로 한 층상구조를 갖고 그의 중간층에 존재하는 탄산이온이 이동 가능한 교환성이온으로 되어 유리음이온을 포착한다.

금속불활성화제

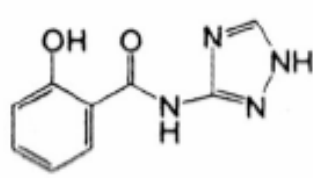
직접 구리선에 접촉하는 전선의 피복재로 사용되는 폴리에틸렌이나 filler 중의 불순물이나 중합촉매잔사로 혼입하는 중금속염을 함유한 폴리올레핀은 산화열화가 강하게 촉진된다. 이 금속촉매의 주된 작용은 고분자의 자동산화에서 다음의 redox 반응에 의해 생성하는 hydroperoxide(ROOH)의 분해, 즉 라디칼의 생성을 촉진한다.



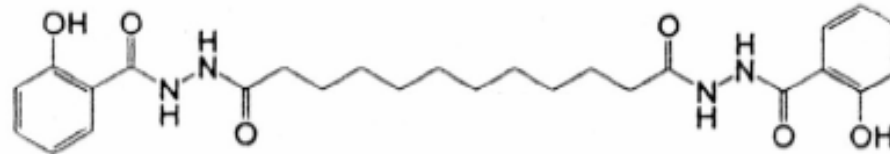
자동산화계에서 미량의 중금속이온이 존재하여 redox계가 성립하면 개시반응속도는 중금속이 없는 경우보다 빨라지고 유도기(誘導期)는 대폭 단축된다. 중금속불활성화제의 가장 기본적인 작용은 중금속이온과 chelate의 형성에 기초를 두고 있으며 redox 전위를 저하시키는 것이다.

금속불활성화제

① Salicylic acid 유도체

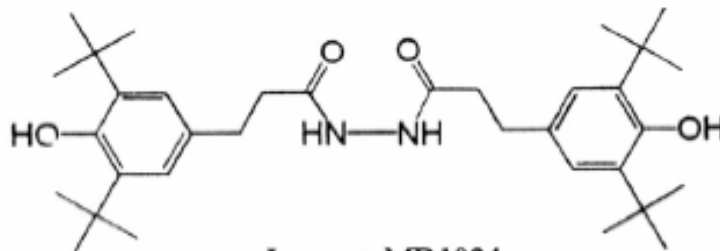


ADK STAB CDA-1
(旭電化)



ADK STAB CDA-6
(旭電化)

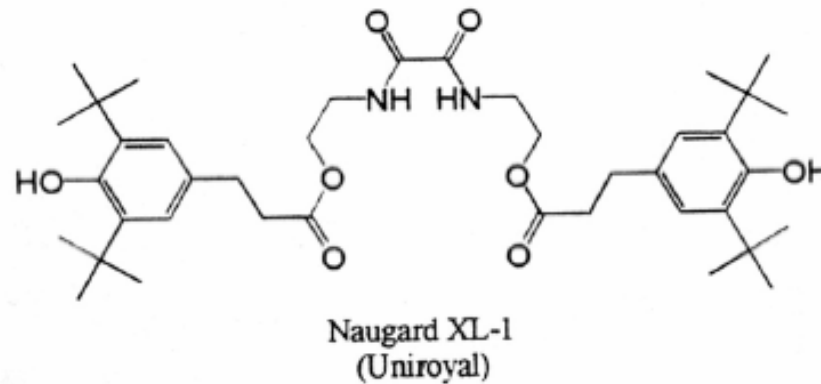
② Hydrazone 유도체



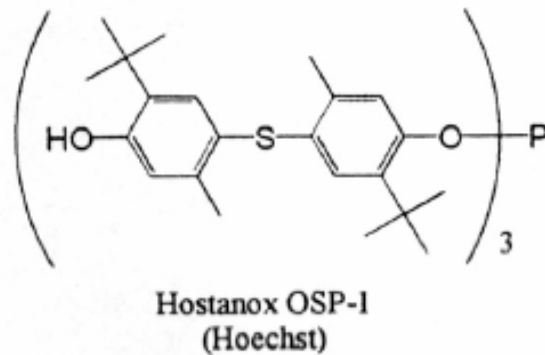
Irganox MD1024
(Ciba S.C.)

금속불활성화제

③ Oxalic acid amide 유도체

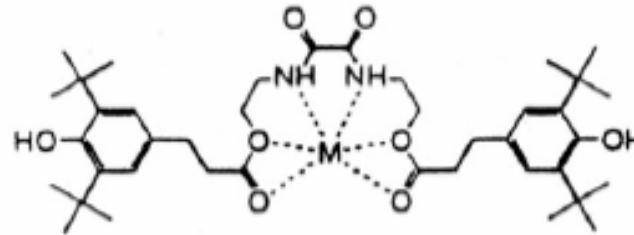


④ 황합유 phosphite



작용기구_킬레이트화

Naugard XL-1
(Uniroyal)



Hostanox OSP-1
(Hoechst)

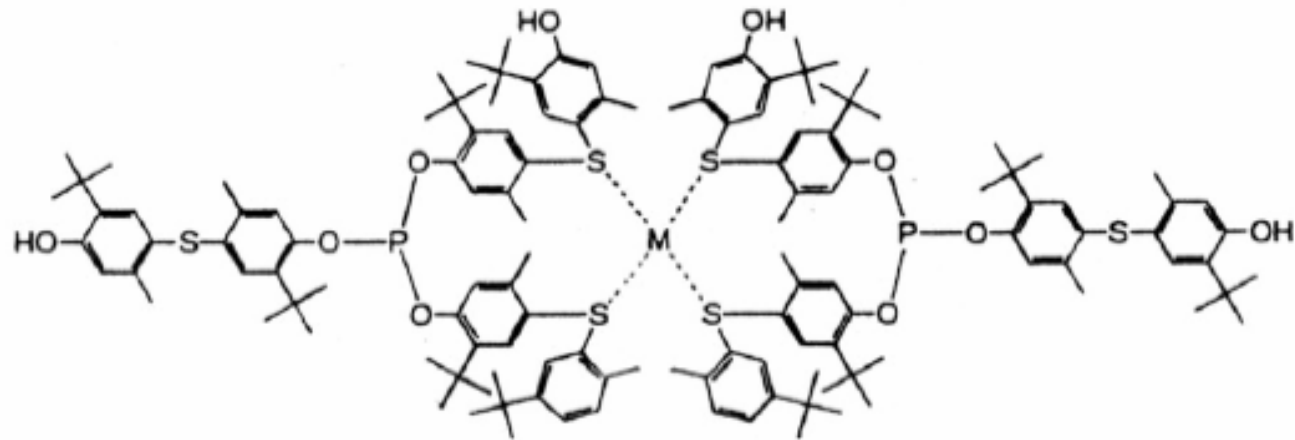
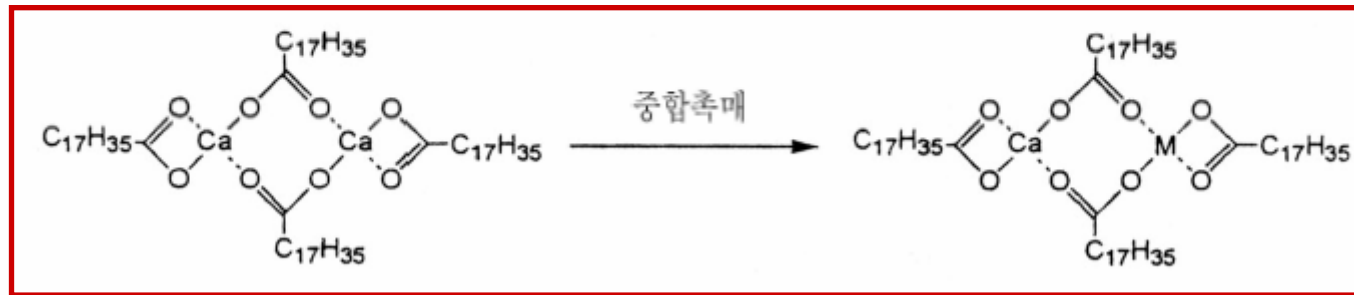


그림 2.4.1

난연성

금속비누의 중합촉매 안정화는 중금속을 불활성화하여 폴리올레핀의 안정화를 돕는다는 견해가 있다. 이 경우



와 같이 금속비누가 중합촉매의 양이온을 포착함으로써 착체를 형성하여 중합촉매와 ROOH와 접근을 방해하여 ROOH 분해를 억제한다.

각종 스테아르산 금속염을 첨가한 폴리프로필렌의 열안정성이 조사되었다(그림 2.4.2).⁸⁾ 그 결과 대부분의 스테아르산 금속염이 열화를 촉진하고 서열은 ROOH의 분해 활성과 동일하며 다음과 같다.



스테아르산 금속염의 영향

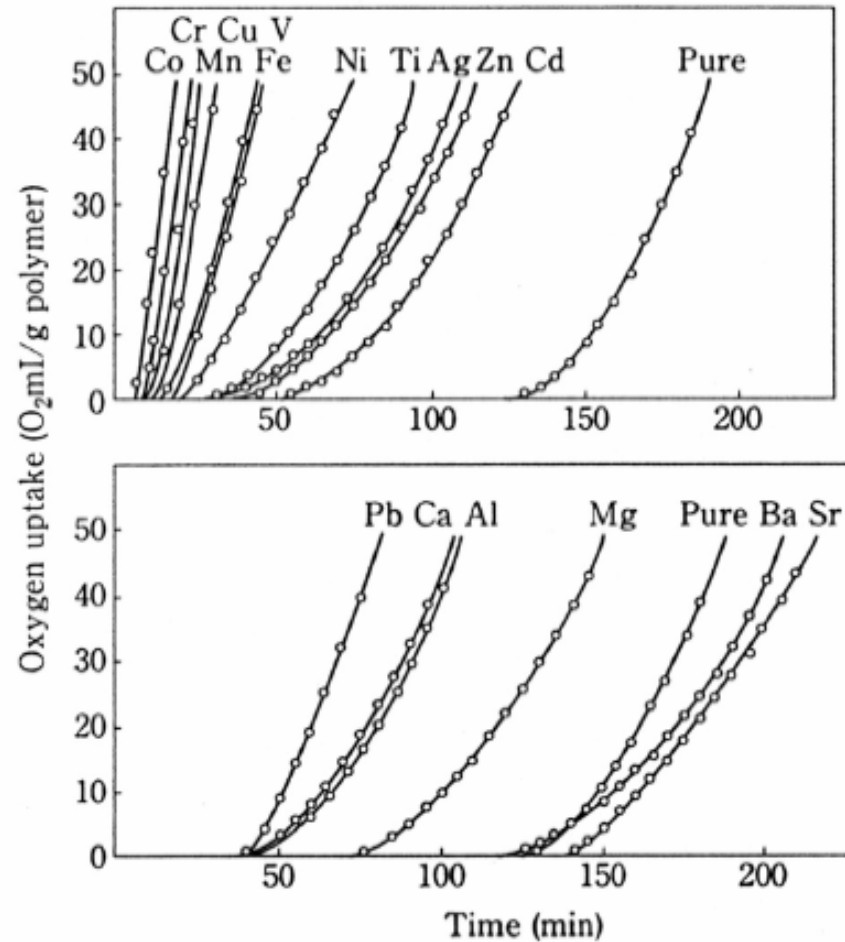


그림 2.4.2 각종 스테아르산 금속염의 영향⁸⁾

열 안정성 향상효과

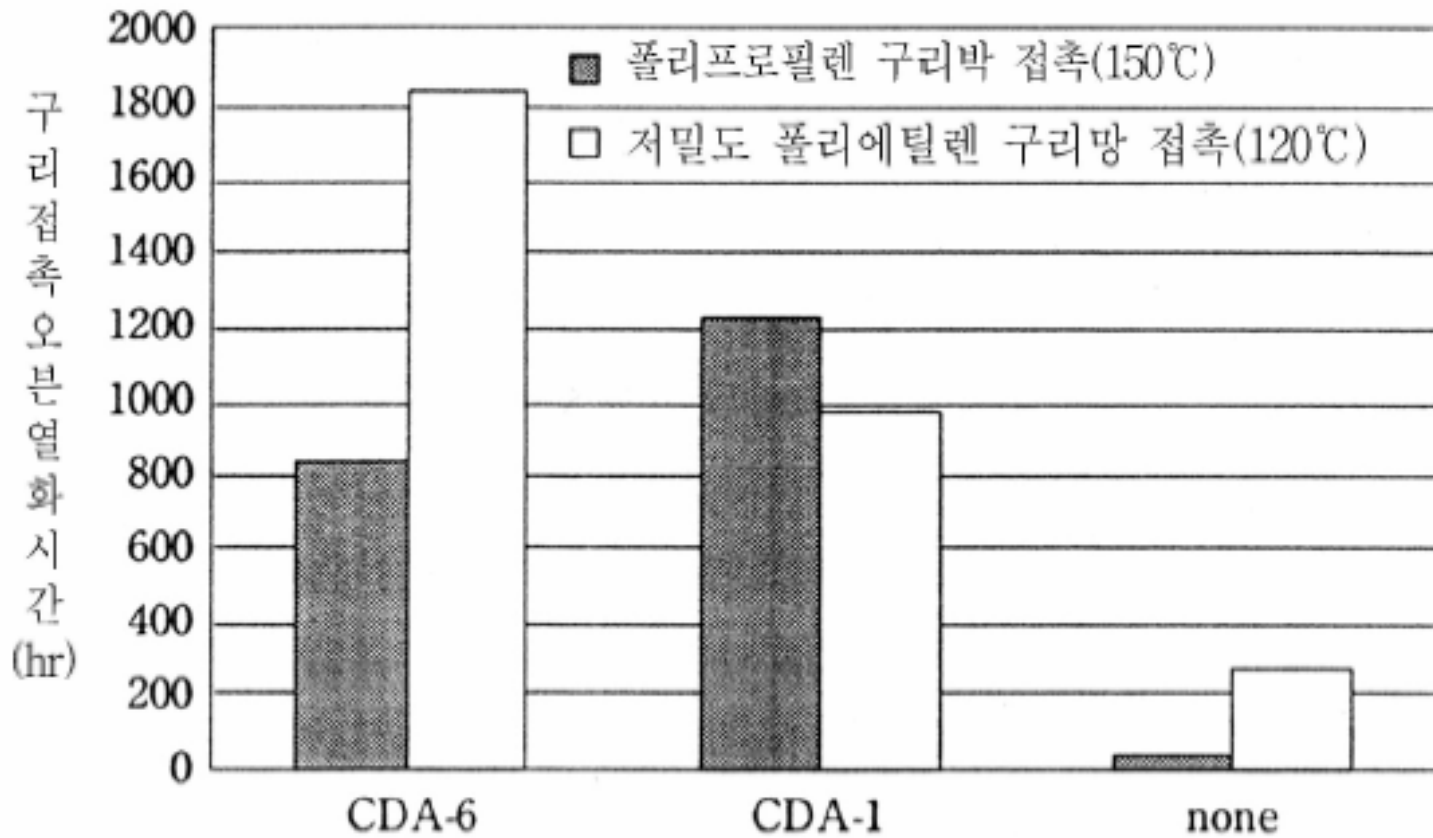


그림 2.4.3 중금속 불활성화제의 열안정성 향상효과 (페놀계 산화방지제 base배합)

조핵제

폴리프로필렌의 핵생성은 비교적 느리기 때문에 조핵제의 첨가효과가 크며 조핵제에 의한 기능화도 기술발전에 도움을 준다. 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리아미드 등도 조핵제의 첨가효과가 크며 조핵제의 종류는 약간 다르지만 같은 형태로 요구성능이 높은 공업부품에서 여러 가지로 사용된다.

소량 첨가하여 폴리프로필렌의 여러 가지 물성을 개량하여 성형성을 향상하는 조핵제는 폴리프로필렌의 고기능화에 매우 유용한 첨가제이다. 폴리프로필렌에 고성능 조핵제를 첨가하면 제품의 열변형온도를 향상시켜 얇은 제품설계의 폭을 넓힐 수 있다. 또한 폴리프로필렌으로 달성할 수 없는 투명성 향상에도 효과가 있는 등, 용도 확대에 크게 공헌하고 있다. 제품의 생산성 향상 효과도 크며 예를 들면, 가공 사이클 시간의 단축에 의해 cost down도 가능하다.

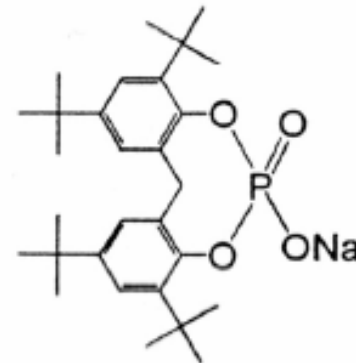
인산 금속 염류

2.5.1 인산금속염류

물성개량효과는 인산금속염류로 분류되는 ADK STAB NA-11이 가장 우수하다.

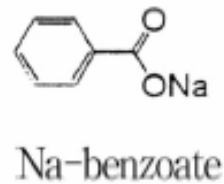
폴리프로필렌과 친화성이 높은 알킬벤젠이 구조속에 들어있어 용점이 폴리프로필렌의 용점보다 높기 때문에 미세한 핵제가 용융 고분자에 분산하여 핵을 생성한다고 추정된다. ADK STAB NA-11은 폴리프로필렌의 열변형 온도와 강성 등의 물성을 현저하게 향상시킴과 동시에 투명성도 부여한다. 또한 열적으로도 안정하며 냄새가 없다.

ADK STAB NA-11
(旭電化)

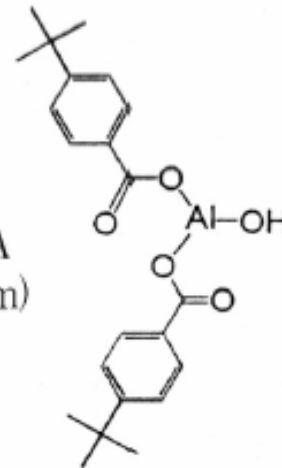


카르본산 금속염류

유기카르본산 금속염류가 폴리프로필렌에 대하여 조핵효과를 나타내는 것은 옛날부터 알려졌으며 각종 유기카르본산 금속염이 광범위하게 검토되고 있다. 이 중에서 안식향산 금속염과 tert-부틸안식향산 알루미늄염은 물성 개량효과가 비교적 높고 상품화되었다.

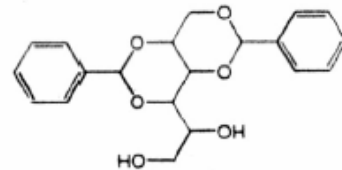


Al-PTBBA
(Shell Chem)

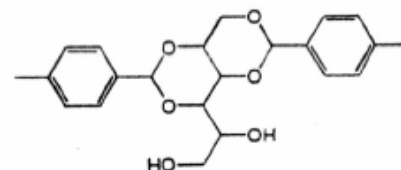


벤질리덴 소르비톨류

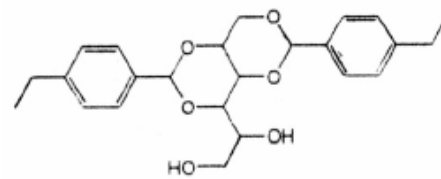
벤질리덴 소르비톨계 화합물로서 EC-1, Gelall MD, NC-4가 알려져 있다(그림 2.5.1). 기본골격은 소르비톨과 치환 벤즈알데히드의 축합구조로 수산기가 잔존한다. 이것이 폴리프로필렌 중에서 분자간 수소결합을 형성한 다음, 다시 network로 성장하여 폴리프로필렌의 결정핵 생성을 촉진한다. 벤질리덴 소르비톨계 화합물은 투명화 효과가 우수하지만 난점은 가공성형중 분해물이 독특한 알데히드 냄새를 발생하는 것이다. 비교적 냄새가 약한 화합물은 EC-1이지만, 첨가효과는 Gelall MD가 우수하다. Millad 3988은 위생성의 문제 때문에 사용되지 않는다.



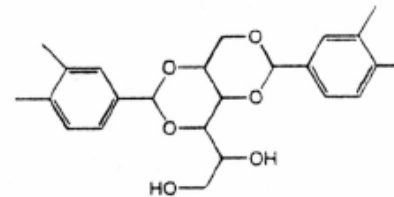
EC-1
(EC化学)



Gelall MD
(新日本理化)



NC-4
(三井化学)



Millad 3988
(Milliken)

성형효율의 향상

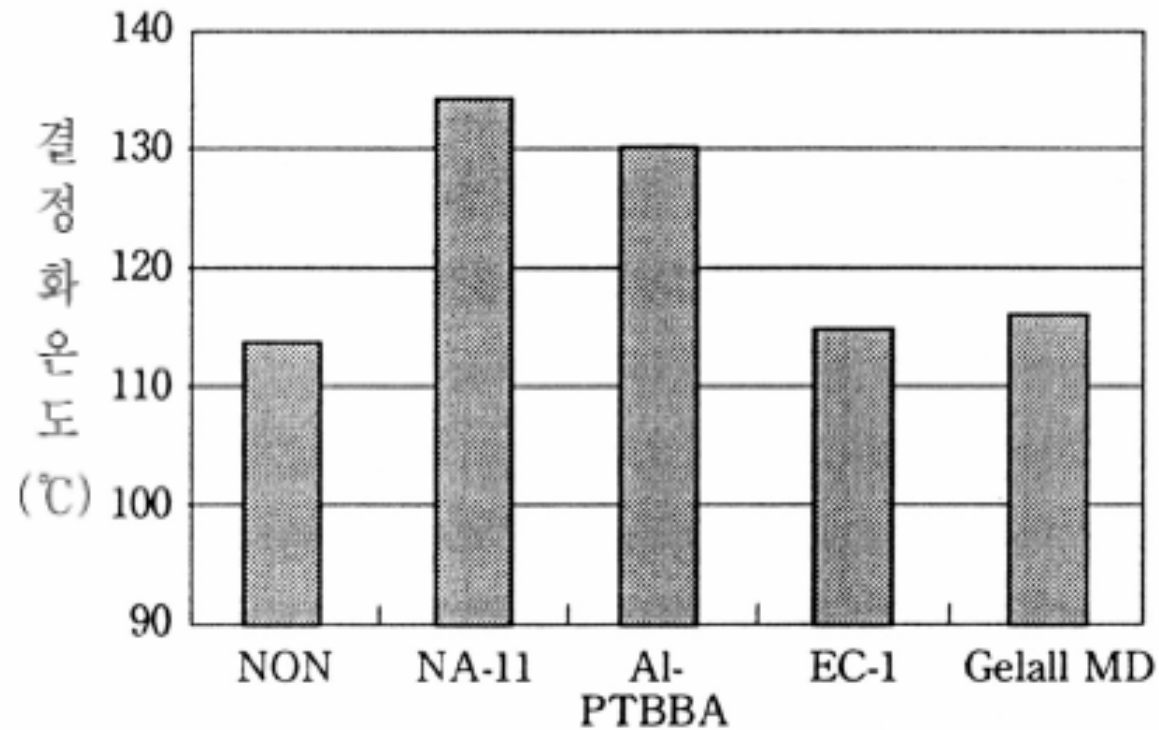


그림 2.5.2 각종 조핵제에 의한 폴리프로필렌의 결정화 온도의 상승

성형효율의 향상

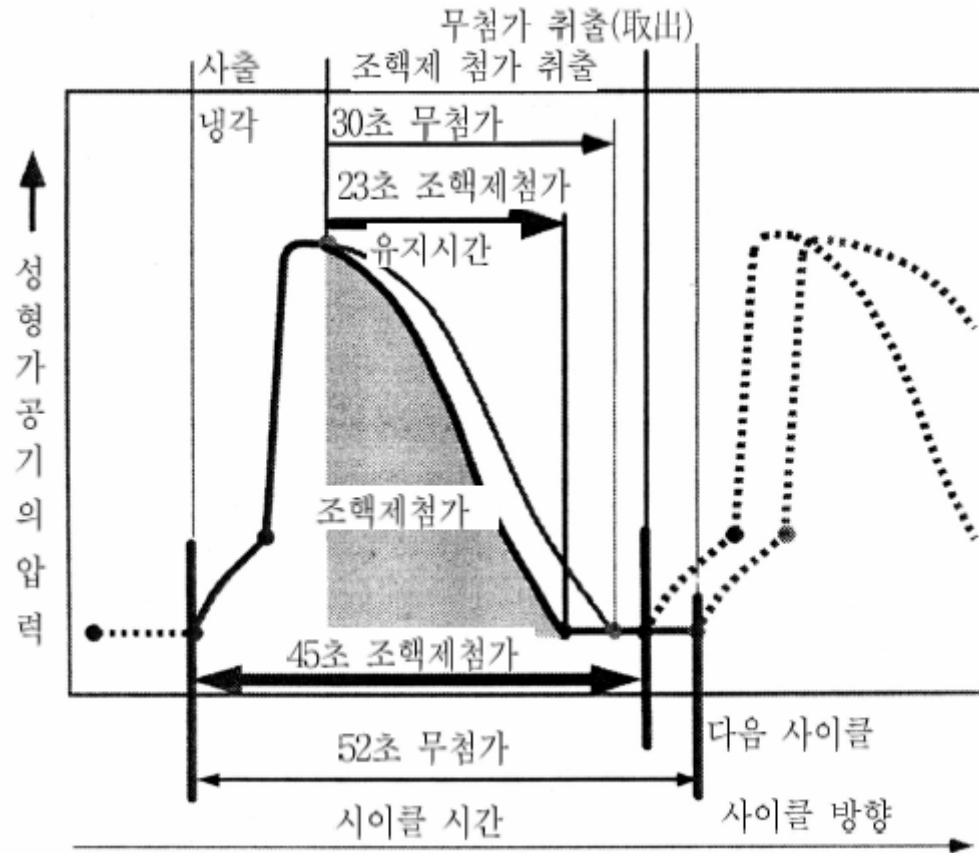


그림 2.5.3 조핵제 첨가에 의한 성형 사이클 단축효과

투명성의 향상

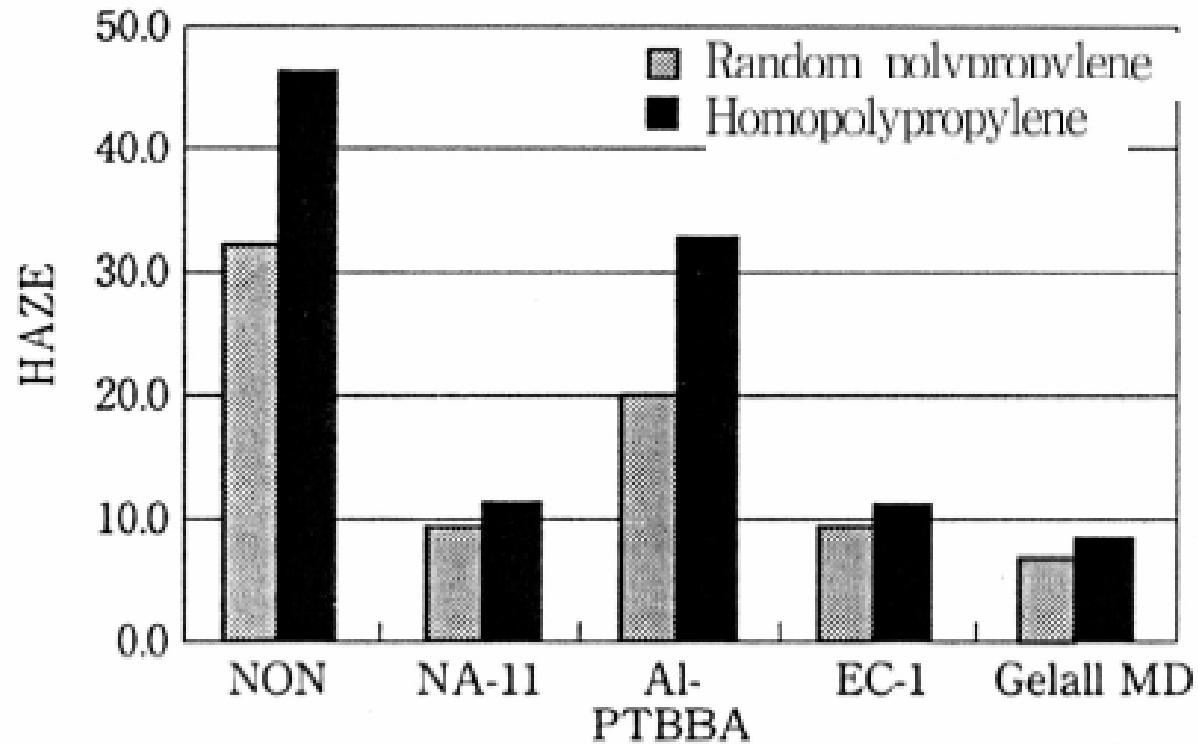


그림 2.5.4 조해제 첨가 폴리프로필렌의 투명성 개량효과

열변형온도의 상승

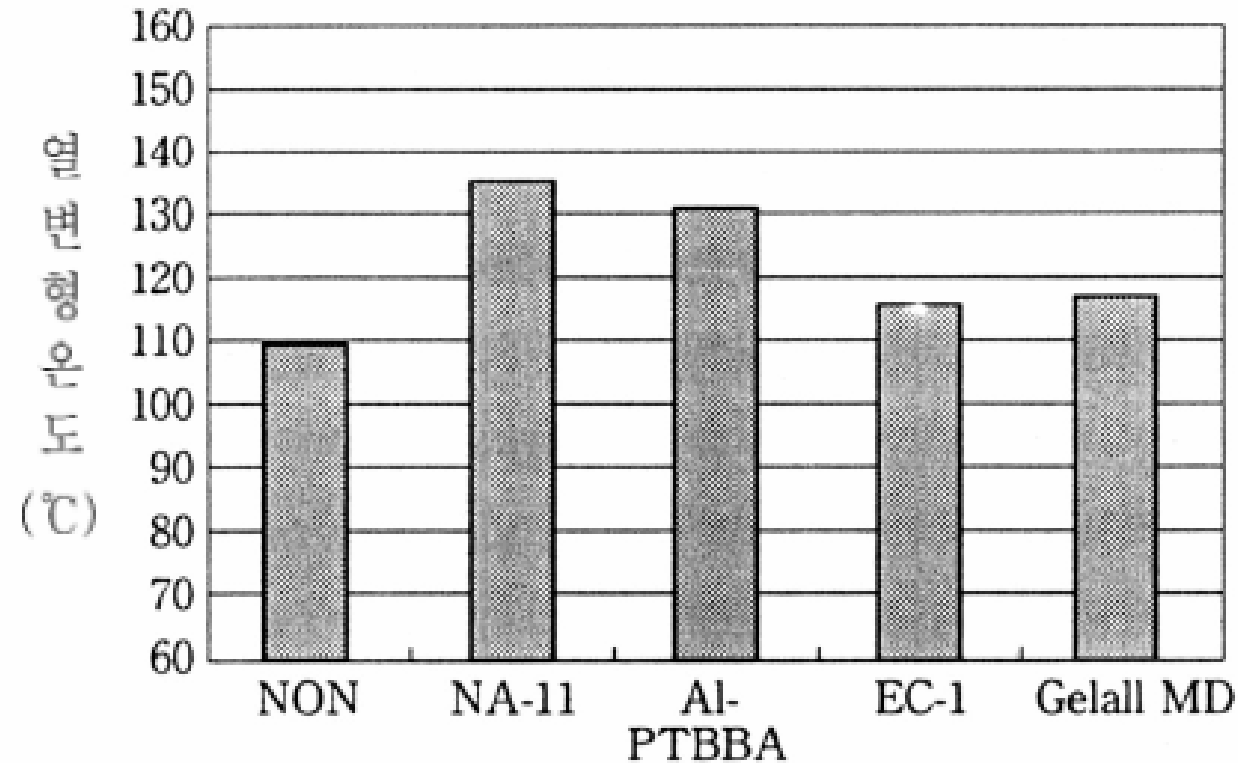
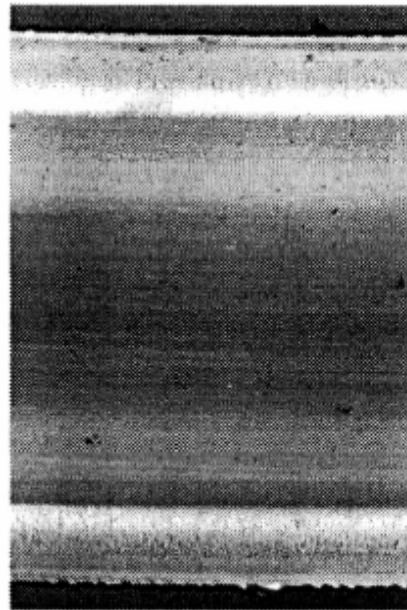
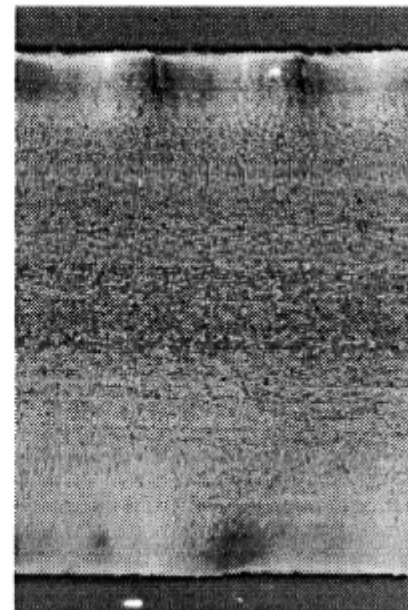


그림 2.5.5 조핵제 첨가에 의한 폴리프로필렌 열변형온도 개량효과

강성의 향상



NA-11 첨가 배율 100배



미첨가 배율 100배

사진 2.5.1 ADK STAB NA-11 첨가 폴리프로필렌에서 얻어진 성형품의 단층 현미경 사진

강성의 향상

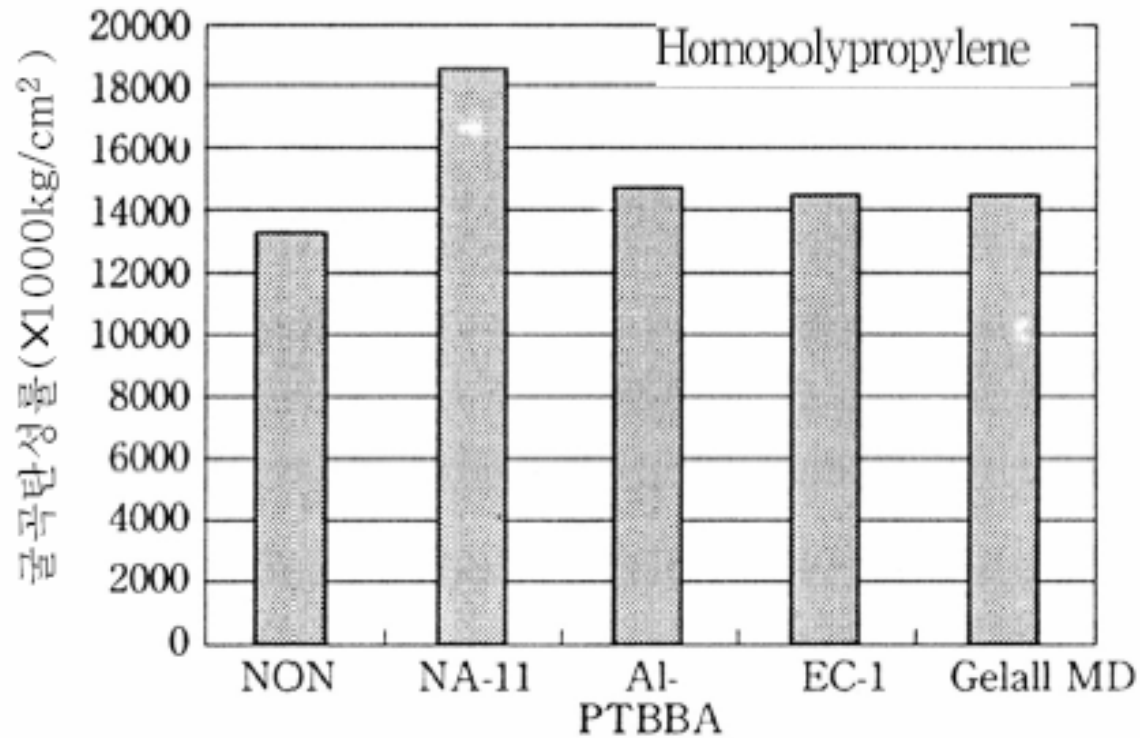


그림 2.5.6 각종 조핵제 첨가제에 의한 폴리프로필렌 굴곡탄성률의 향상

박막화 및 첨가제의 삭감

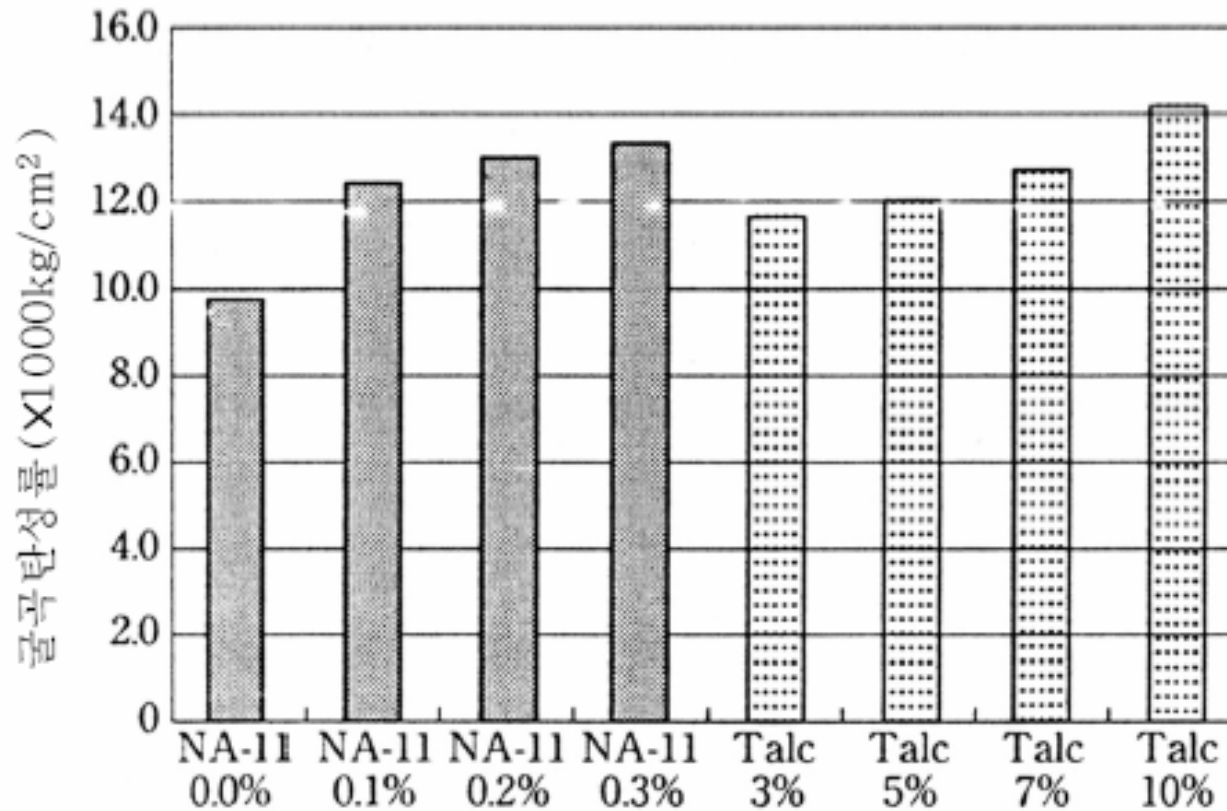


그림 2.5.7 폴리프로필렌 굴곡탄성률의 향상에서 조핵제와 talc의 비교

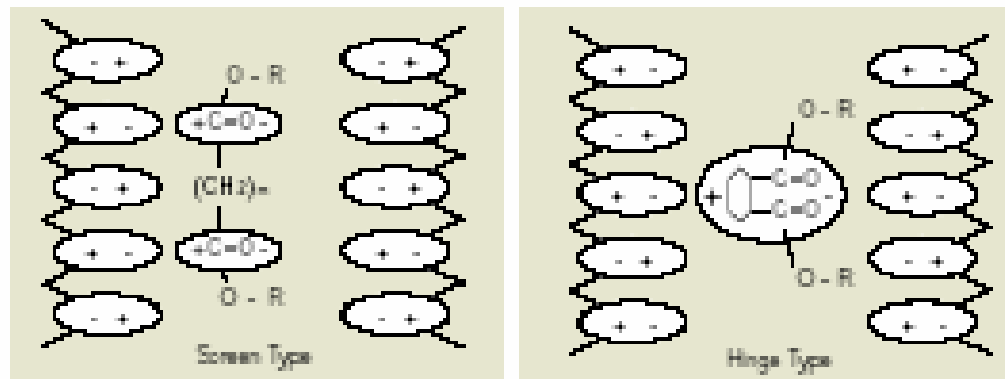
가소제

서론

- 고분자의 유연성이나 가공성을 개량하기 위해서 여러 가지 첨가제가 사용되는데, PVC의 경우 상온에서 단단하고 깨지기 쉬운 유리상 물질이지만 여기에 가소제를 첨가하므로써 용융온도 및 용융 점도를 저하하여 성형 가공하기 쉬운 상태가 된다.
- 이와 같이 플라스틱의 부서짐을 제거하고 소성가공하기 쉽게 하는 것을 가소화(plasticization)라고 한다.
- 대부분의 가소제는 활성이 없는 액체로서 용매의 기능과 유사한 역할을 하지만, 용제와 비교하여 분자량이 크고 휘발하기 어려운 점에서 용제와 다르다.

가소제의 작용기구

- PVC는 분자사슬상호간에는 상당히 강한 분자간의 힘이 작용하고 있으며, 유동온도 이상에서는 열분해의 위험이 있음
- 분자사슬의 열운동이 활발히 일어나 분자간의 힘이 감소되었을 때 가소제를 PVC에 분자 간에 침입시켜 분자사슬의 극성과 가소제의 극성부에서 용매화하여 분자사슬의 접근을 방해하는 동시에 저온에서의 PVC분자세그먼트의 마이크로브라운운동을 가능하게 하여 상온에서 유연한 플라스틱을 얻을 수 있게 한다.
- 극성가소제에 의한 PVC의 분자간 가소화 기구를 모형적으로 표시하면 극성방향족화합물에 의한 Hinge형과 극성지방족 화합물에 의한 Screen형으로 구분 지을 수 있다.



가소제의 작용기구

- 1) PVC분자간의 전기적인 힘에 의해서 서로 끌어당김. (분극현상)
- 2) PVC에 열을 가하면 분자사슬의 열운동에 의해 분자간 간격이 넓어짐.
- 3) 가소제분자가 PVC 분자상에 침투(분자사슬의 분극부와 가소제의 극성부작용)
- 4) 냉각후 가소제는 그 위치가 남아서 분자사슬의 근접을 막음으로써 분자사슬의 운동이 쉽고, 유연한 플라스틱이 됨.



가소제의 분류

화학구조에 의한 분류

프탈산계
트리멜리트산계
포스파이트계
에폭시계
폴리에스터계
알리파딕계
항염소계

특성에 의한 분류

내열성
난연성
내한성
내광성
내이행성
무취성
반응성



가소제의 분류

상용성에 의한 분류

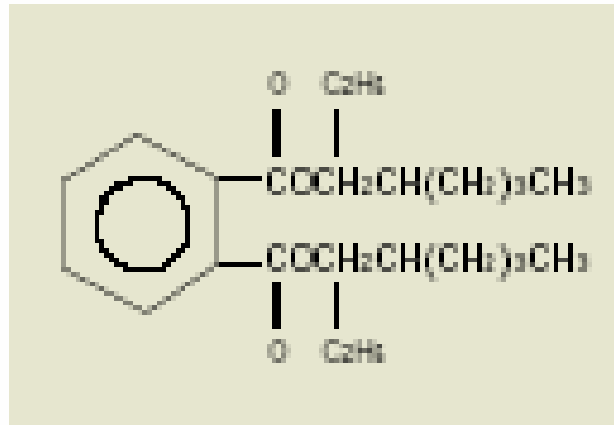
1차 가소제 : PVC와의 상용성이 우수하여 단독으로 사용할 수 있는 가소제
DOP, DINP, DIDP, DBP, TOTM 등

2차 가소제 : PVC와 상용성이 낮아 과량사용이 어렵고 과량사용시 표면으로
기어 나오는 이행현상이 심한 반면, 1차가소제와 적절히 사용 시
가소제 성질을 서로 보완시킬 수 있을 뿐 아니라 제품가격을
낮추는데 사용
염소화파라핀, 에폭시화대두유, 지방산계가소제 등

프탈산계 (Phthalic acid ester)

- PVC와의 상용성이 우수하여 가장 많이 사용되고 있는 가소제
- DBP(di-butyl-phthalate), DOP(di-2-ethylhexyl phthalate), DINP(di-isononyl phthalate), DIDP(di-isodecyl phthalate), BBP(butyl benzyl phthalate)등
- 대표적인 가소제는 DOP로서 전체가소제 사용량 중 75%정도를 차지할 정도로 가장 범용적인 가소제이다.
- DBP, BBP는 사용시 가소제손실(loss)로 인한 물리적 성질이 열악하여 단독보다는 용도에 맞게 다른 가소제와 혼용사용
- DINP, DIDP는 저휘발성 가소제로 인조피혁, 필름에 많이 사용된다.

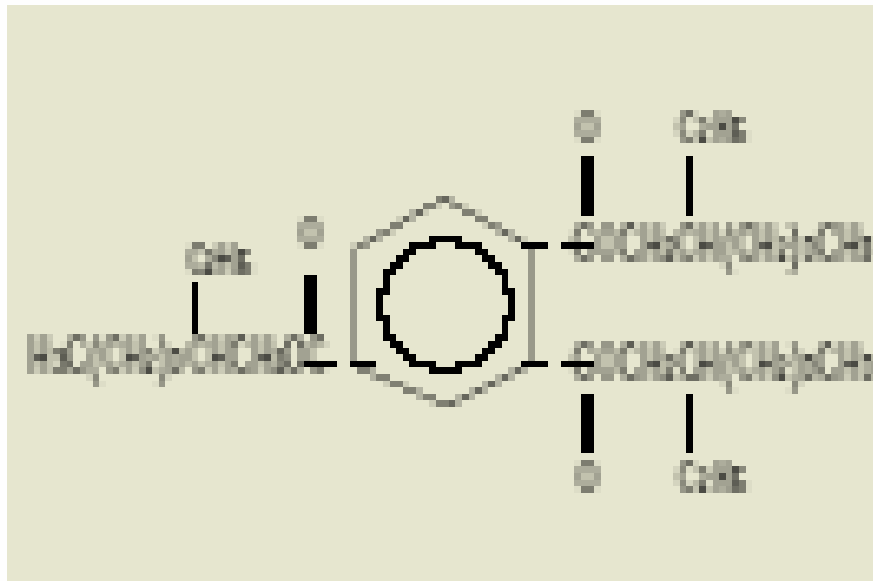
DOP



트리멜리트산계 (Trimellitic acid ester)

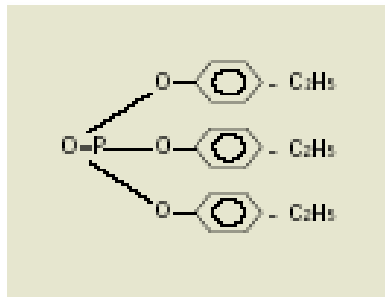
- 상용성 및 가소화효율이 프탈산계 가소제와 비교하여 약간 떨어지는 반면 낮은 휘발성, 내유성, 내열성 등이 특히 우수하여, 내열전선용으로 많이 사용되고 있다.
- TOTM(tri-ethylhexyl trimellitate), TINTM(tri-isononyl trimellitate), TIDTM(tri-isodecyl trimellitate) 등이 있으며, 이중 TOTM이 가장 널리 사용되고 있다.

TOTM



포스파이트계 (phosphoric acid ester)

- ▶ 난연성, 내유성, 전기절연성이 우수
- ▶ 열 및 광안정성, 그리고 내한성 등이 프탈산계보다 떨어져 1차가소제와 혼용
- ▶ 종류로는 TCP(tri-cresyl phosphate), TOP (tri-2-ethylhexyl phosphate), CDP(cresyl diphenyl phosphate)



TCP

에폭시계 (epoxy)

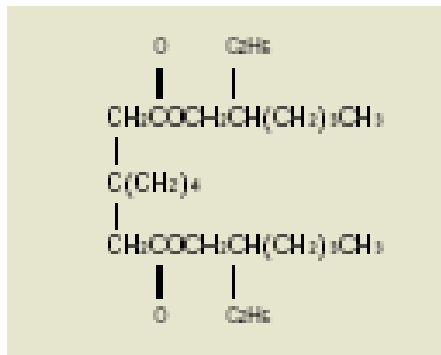
- 불포화지방산글리세롤 에스터의 이중결합을 과산화수소나 과초산으로 에폭시화한 것
- ESO(epoxidized soybean oil)과 ELO(epoxidized linseed oil)
- 이들이 함유하는 에폭시기는 염소가스를 포착하고 금속비누계 안정제와의 병용으로 상승효과에 의한 열안정성을 개선한다.
- 가소화 효과가 뛰어나며 내한성, 무독성 가소제로 사용된다.

폴리에스터계 (polyester)

- 평균분자량 1,000~8,000정도의 저중합도 폴리에스터가 많이 사용된다.
- 일반 가소제보다 분자량이 크므로 휘발,추출, 이행현상이 거의 없으며, 열안정성도 양호하나 내후성이 떨어진다.
- 점도가 높으므로 블랜드시 주의해야하며 카렌다 가공시에 대량사용하면 plate-out현상이 발생한다.

알리파틱계 (aliphatic acid ester)

- 선형 디카르복실산과 가지달린 알콜을 반응시켜 제조하는 2차가소제
- 고온에서 에스터들이 결정화하는 경향이 있어 제조시 선형 알콜은 피한다.
- DOA(di-2-ethylhexyl adipate), DOZ(di-2-ethylhexyl azelate), DIDA(di-isodecyl adipate)등
- 저온 유연성 때문에 내한성 가소제로 널리 사용되고 있다.
- DOA가 가장 많이 사용되나, 프탈레이트계보다 상용성이 떨어져 1차가소제와 병용하여 휘발, 이행, 추출현상이 일어나기 쉬우므로 사용시 주의를 요한다.



DOA

특성 및 용도

제 품	화 학 명	화 학 식	특성(장점)	용 도	비 고
DOP	Di 2-ethyl hexyl Phthalate	$C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$	상용성	범용	PA+2-EH
DINP	Di iso nonyl Phthalate	$C_6H_4(COOC_9H_{19})_2$	저휘발성 점도안정성	전선컴파운드 자동차용실란트	PA+INA
DIDP	Di iso decyl Phthalate	$C_6H_4(COOC_{10}H_{22})_2$	내열성 Anti-fogging 성	전선컴파운드 자동차내장재	PA+IDA
DBP	Di iso butyl Phthalate	$C_6H_4(COOC_4H_9)_2$	상용성 저온작업성	접착제 도료	PA-BA
DOA	Di 2-ethyl hexyl adipate	$(CH_2)_4(COOC_8H_{17})_2$	무독성 내한성	랩 가스킷	AA+2-EH
TOTM	Tri 2-ethyl hexyl tri-mellete	$C_6H_4(COOC_8H_{17})_3$	고온내열성 내이행성	전선컴파운드	TMA+2-EH

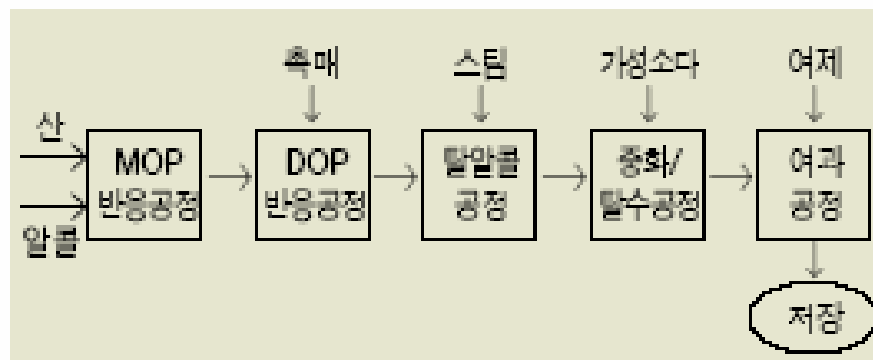
특성 요약

특성치	DBP	DOA	DOP	DNP	DIDP	TOTM	
분자량	278	371	391	419	447	547	
인장강도	낮다	—————▶				높다	
신율	높다	◀—————					낮다
수축률	작다	◀—————					느리다
경도	무연하다	◀—————					딱딱하다
흡수율	높다	◀—————					높다
가열감량	장다	—————▶				적다	
내열성	떨어진다	—————▶				항상된다	
노화성	떨어진다	—————▶				항상된다	
내후성	떨어진다	—————▶				항상된다	
내충성	떨어진다	—————▶				항상된다	
내이물질성	떨어진다	—————▶				항상된다	
전기전도성	중성	중성	중성	중성	중성	우수	
내광성	중성	우수	중성	중성	중성	중성	

제조 공정

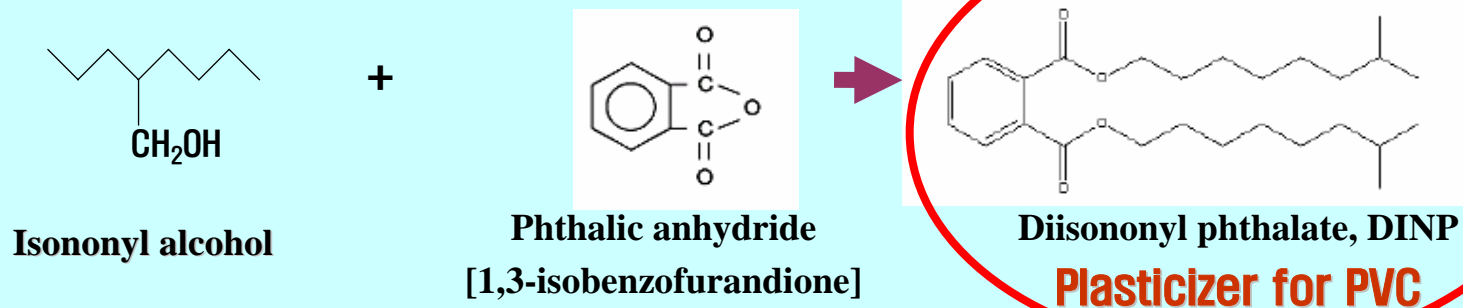
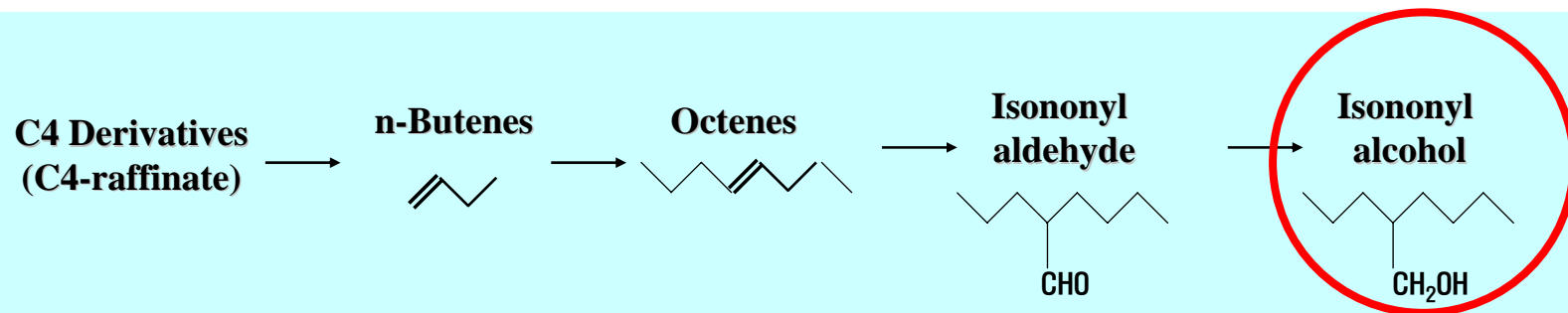
가소제는 일반적으로 산(acid)과 알코올(alcohol)을 주원료로 하여 무기 촉매하 에서 2 단계의 에스테르 반응에 의해서 만들어진다.

- 1단계(1,2차 반응공정) : 원재료 인 산과 알코올을 반응시키는 공정
- 2단계(탈 알코올 공정) : 반응 속도를 촉진시키기 위해 과잉으로 투입된 잔류 알코올 회수 공정
- 3단계(중화/탈수 공정) : crude DOP 중에 포함되어 있는 산과 미 반응물(PA,MOP)을 알카리로 중화 시킨 후 반응공정에서 생성되는 수분 및 중화수 중의 수분을 제거 하는 공정
- 4단계(여과 공정) : 여제(규조토, 백토)를 이용하여 흡착에 의해 색상개선 및 촉매염 등을 제거하는 공정



C₄ 유분으로부터 DINP 제조

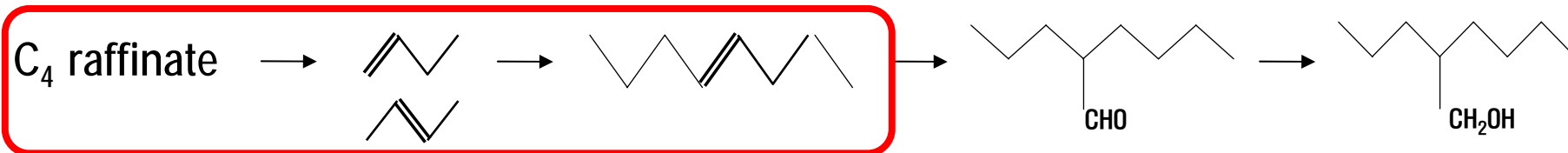
Synthesis of diisononyl phthalate (DINP)



Research Background

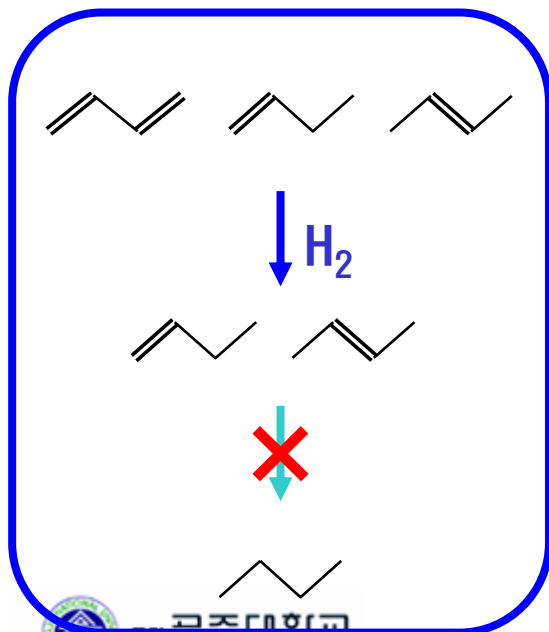
- Utilization of C₄ raffinate
- Production of valuable isononyl alcohol (starting material for DINP)
- DINP is a environment-friendly plasticizer

Selective hydrogenation & dimerization

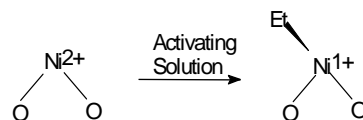


Selective Hydrogenation

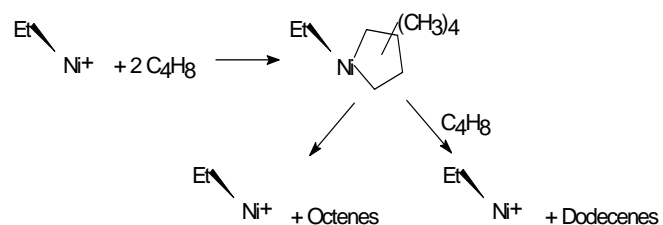
Dimerization



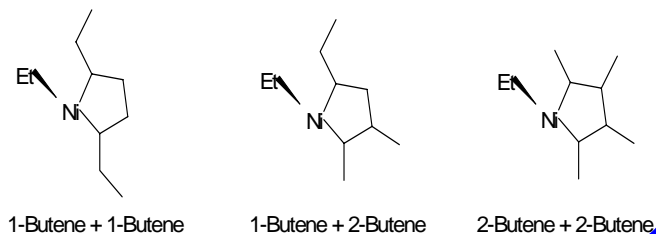
Activation



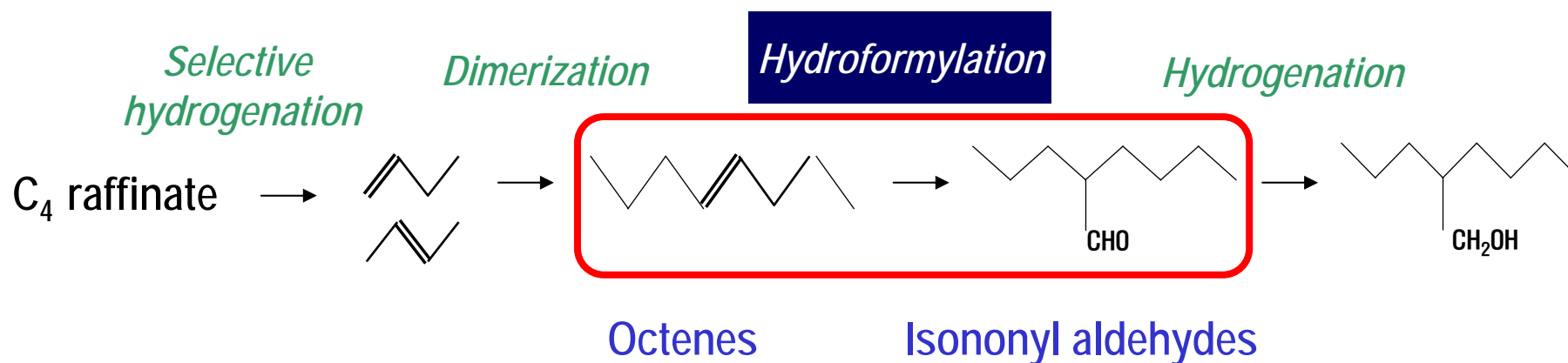
Dimerization & Trimerization



Reaction Intermediates

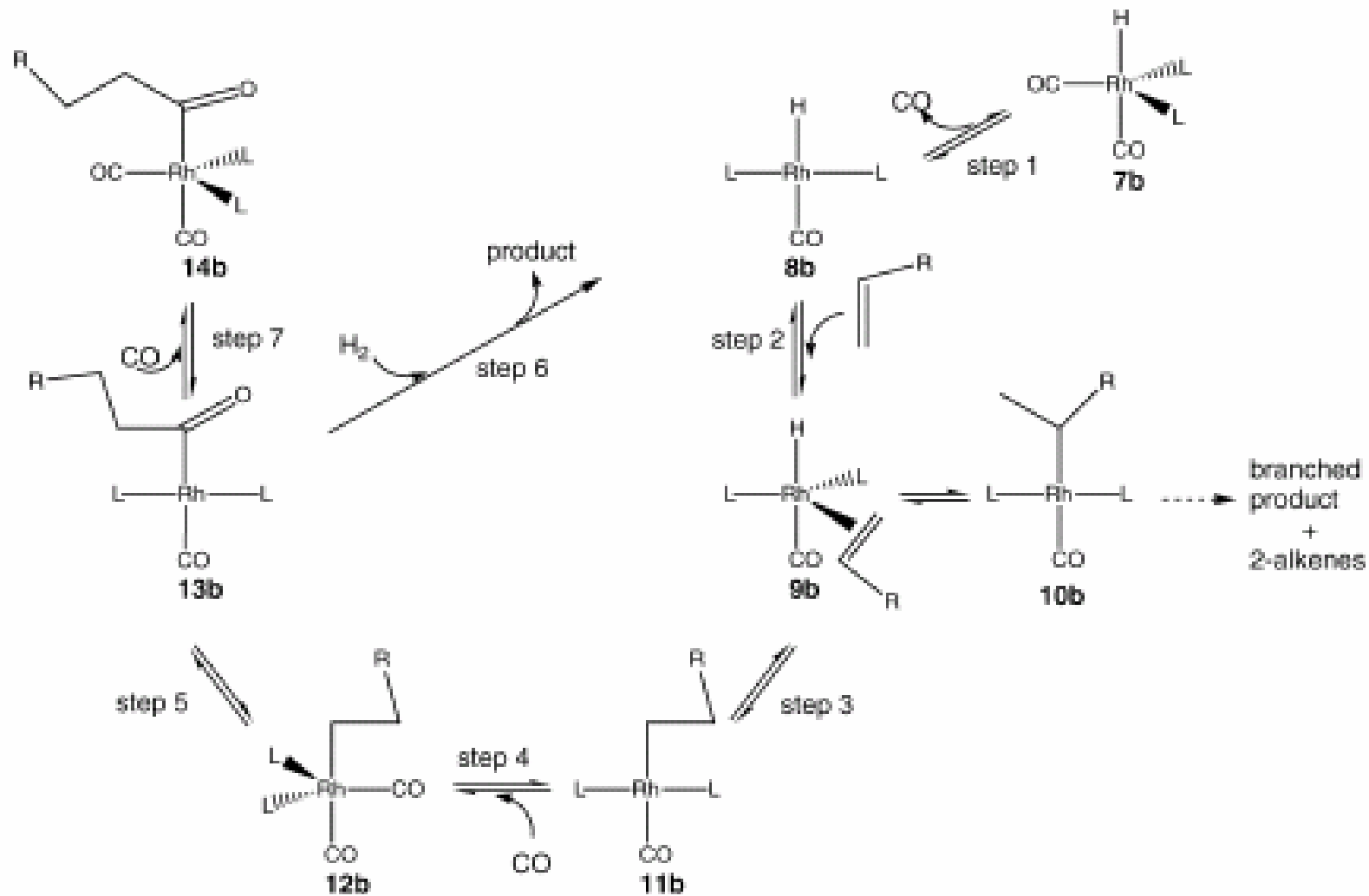


Hydroformylation of octene mixture

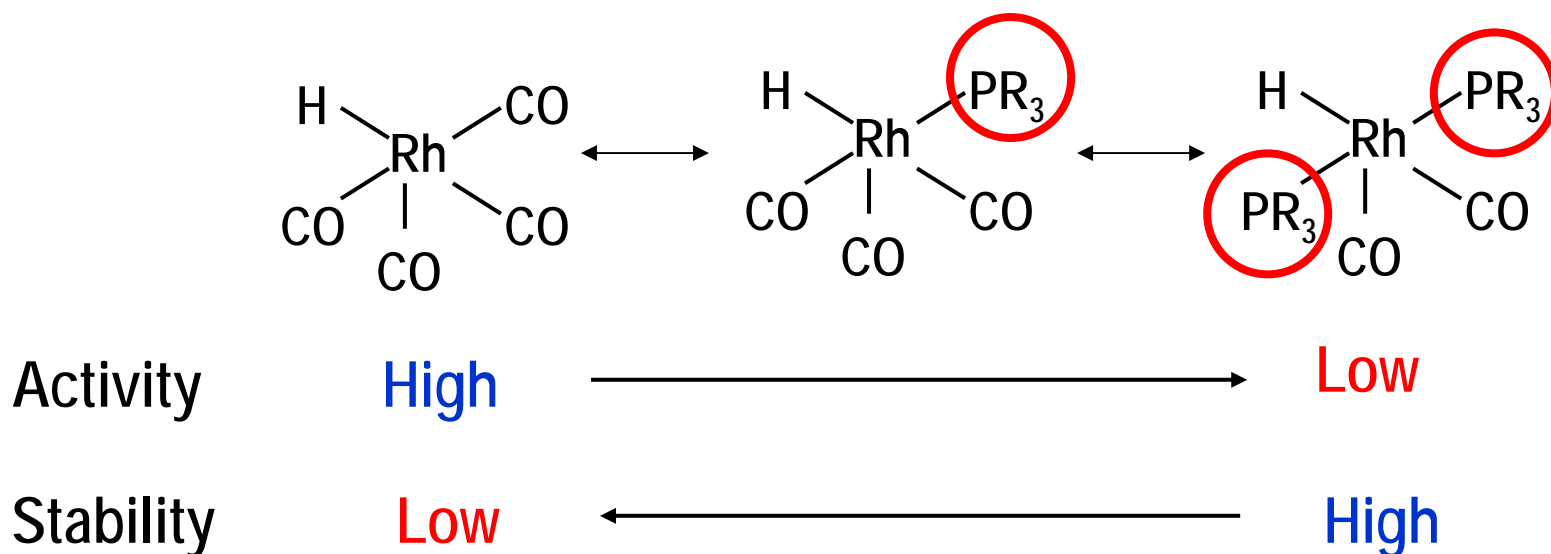


11.0 wt% of dimethylhexenes
68.3 wt% of methylheptenes
20.7 wt% of normal octenes

Reaction mechanism of hydroformylation by Rh

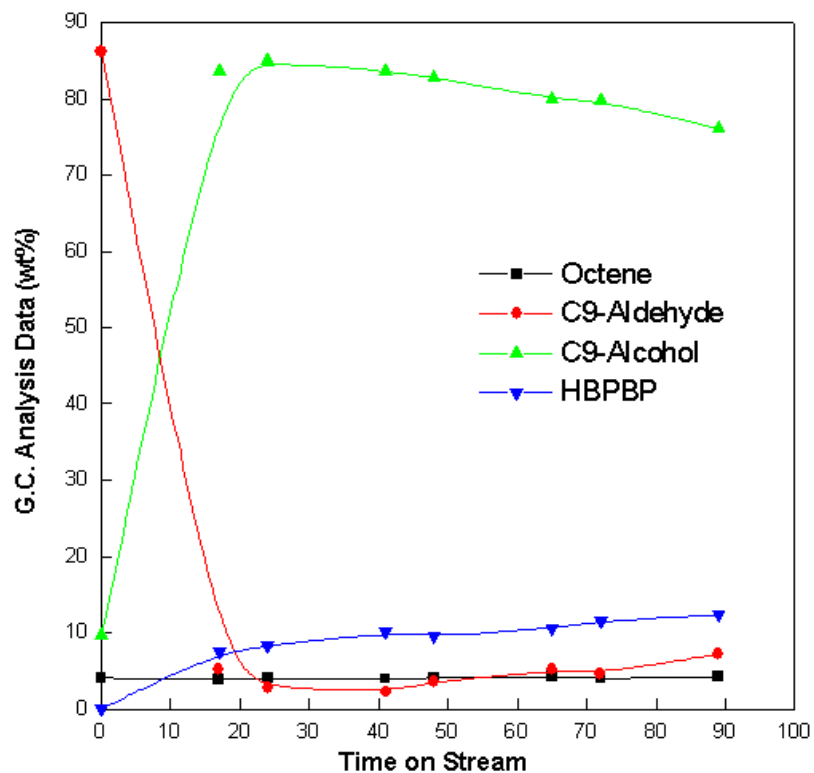
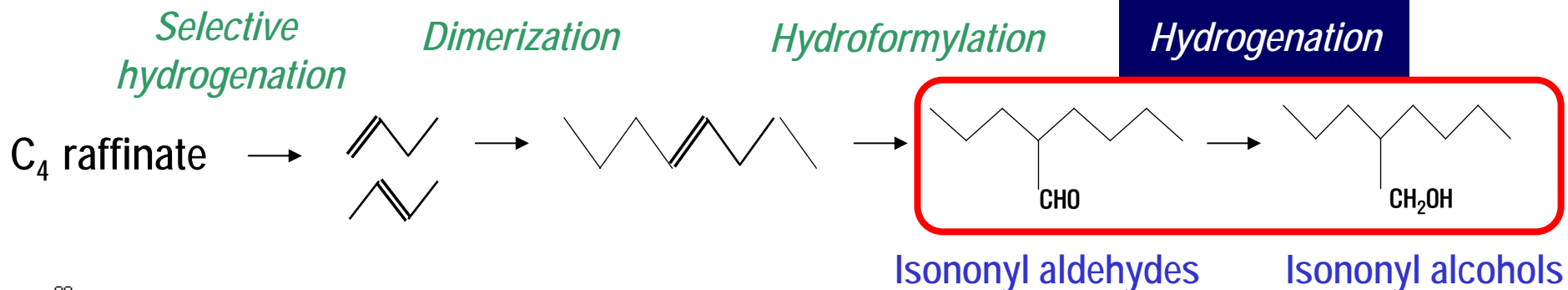


Effect of ligands on catalytic activity and stability of Rh catalyst



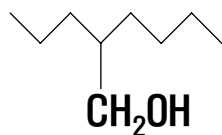
- Traditional catalyst containing the phosphine ligands exhibits a low activity in the hydroformylation of the mixture of internal and/or branched-olefin
- To develop a new ligand to increase catalyst stability as well as to maximize activity and selectivity.

Hydrogenation of isonyl aldehydes



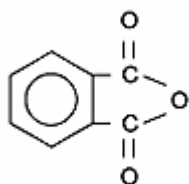
Hydrogenation of isonyl aldehydes to isonyl alcohols over Cu/ZnO (130 °C, 800 psi)

Synthesis of DINP from isononyl alcohol and phthalic anhydride



Isononyl alcohol

+



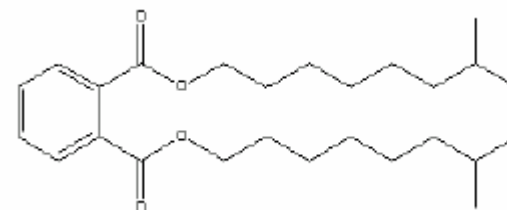
Phthalic anhydride

[1,3-isobenzofurandione]

p-toluensulfonic acid



160 °C,



Diisononyl phthalate, DINP

Environment-friendly plasticizer