



Chapter 3. 고분자 첨가제의 구조와 기능

• Outline of Chapter

- 페놀계 산화방지제
- 황계/인계 산화방지제
- 자외선 흡수제
- **HALS**
- 첨가제와의 상호작용

페놀계 산화 방지제

기능과 평가

페놀계 산화방지제는 옛날부터 여러 분야에서 각종 제품의 산화안정화를 위해 사용되었다. 빛, 열, 개시제에 의해 생긴 라디칼은 산소와 반응에 의해 퍼옥시라디칼(peroxy radical) 즉, 연쇄담체(連鎖擔體) 라디칼이 되어 연쇄반응한다. 그러므로 산화반응을 방지하기 위해서 연쇄담체 라디칼을 포착하는 것이 매우 중요하다. 페놀계 산화방지제(AH)는 퍼옥시라디칼 기질과 반응



보다도 산화방지제와 반응



의 쪽으로 신속한 속도로 진행되는 것이 필요하며 그 위에 생성한 페녹시라디칼(phenoxy radical)(A·)의 반응성이 떨어져 그와 같은 연쇄반응을 진행시키지 않는 것이 중요하다.

Kinetics

일반적으로 페놀이 존재하는 경우 산소흡수속도는 다음 식으로 나타난다.

$$\left(\frac{d[O_2]}{dt}\right)_{inh} = \frac{Ri k_p [RH]}{n k_{inh} [AH]} + Ri$$

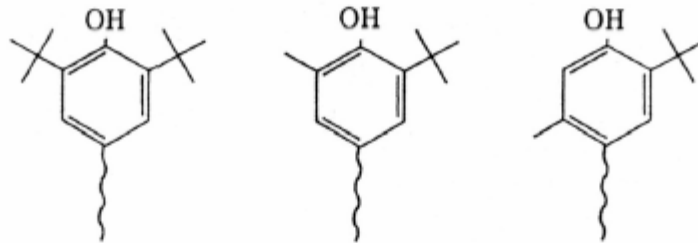
여기서 n 은 페놀 1분자당 포착하는 퍼옥시라디칼의 포착수이며 k_{inh} 는 퍼옥시라디칼을 포착할 때 반응속도상수를 나타낸다.

일반적인 산화방지제는 n 와 k_{inh} 의 두 개의 파라미터에 의해 평가되며 이 두 개의 파라미터가 클수록 좋은 산화방지제다.

페놀구조 (치환기)의 의미

이것에 관하여 1960~70년 사이에 많은 연구보고서가 있었으며 페놀의 작용기구가 검토되어져 왔기 때문에 페놀계 산화방지제의 신제품 개발은 이미 종료된 감이 있다. 사실 약 20년 간에 걸쳐 특수한 구조의 페놀계 산화방지제가 공표(公表)되지 않았다. 이 점에 관해 다음에 상세하게 고찰하겠다.

최근 사용되는 페놀계 산화방지제는 다음의 잔기(殘基)를 기본골격으로 포함한다.



페놀계 잔기에서 치환시의 효과가 Howard와 Ingold에 의해 연구되었으며 방정식

$$\ln k_{inh} = \rho \sum \sigma^+$$

단 σ^+ 는 Brown의 친전자 치환상수

페놀계 산화 방지제

로 나타나는 것처럼 라디칼 포착반응이 페옥시라디칼의 페놀에 대한 친전자반응으로 진행되는 것이 분명하며 전자공여성의 기(基)가 치환기로 양호하다.²⁾³⁾ 이 때문에 핵치환기로서 *tert*-부틸기가 좋다.

치환기의 역할은 입체장해의 관점에서도 고찰될 수 있다. 그림 3.1.1에 나타난 것처럼 부피가 큰 치환체가 오르토(ortho)와 파라(para)에 존재하지 않으면 페녹시라디칼끼리 coupling이 일어나기 쉽다.⁴⁾ 즉 less hindered phenol(오르토 위치의 한 쪽이 미치환된 페놀)은 hindered phenol(오르토 위치의 양쪽에 부피가 큰 기로 치환된 페놀)보다 더 높은 속도상수를 나타내지만 *n*값은 작아진다. 한편 hindered phenol은 k_{inh} 는 낮지만 페놀잔기 하나에 포착되는 페옥시라디칼 수는 높다.

$$\ln k_{inh} = \rho \sum \sigma^+$$

작용 메카니즘

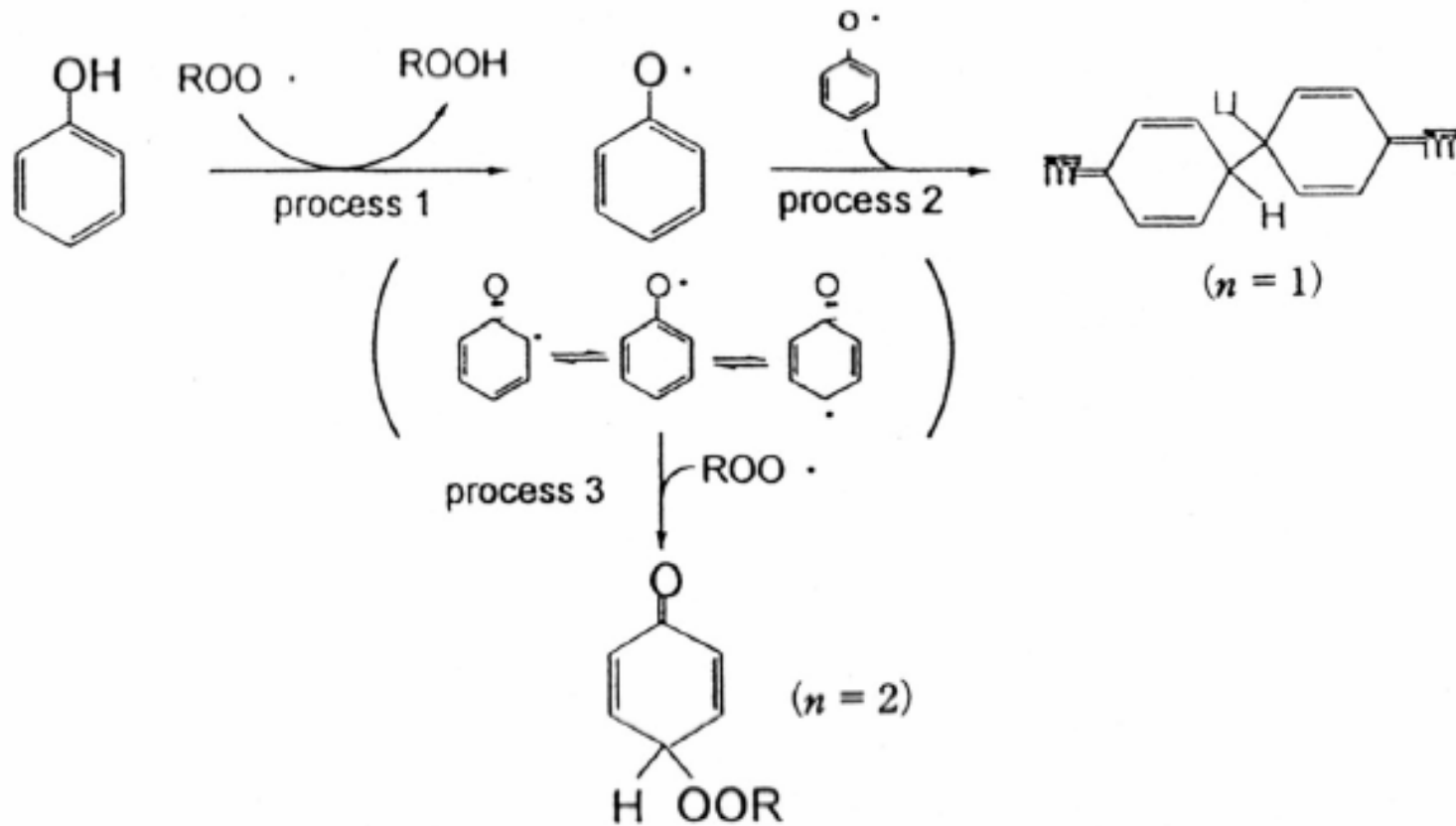


그림 3.1.1 페놀과 퍼옥시리디칼의 반응

작용 메카니즘

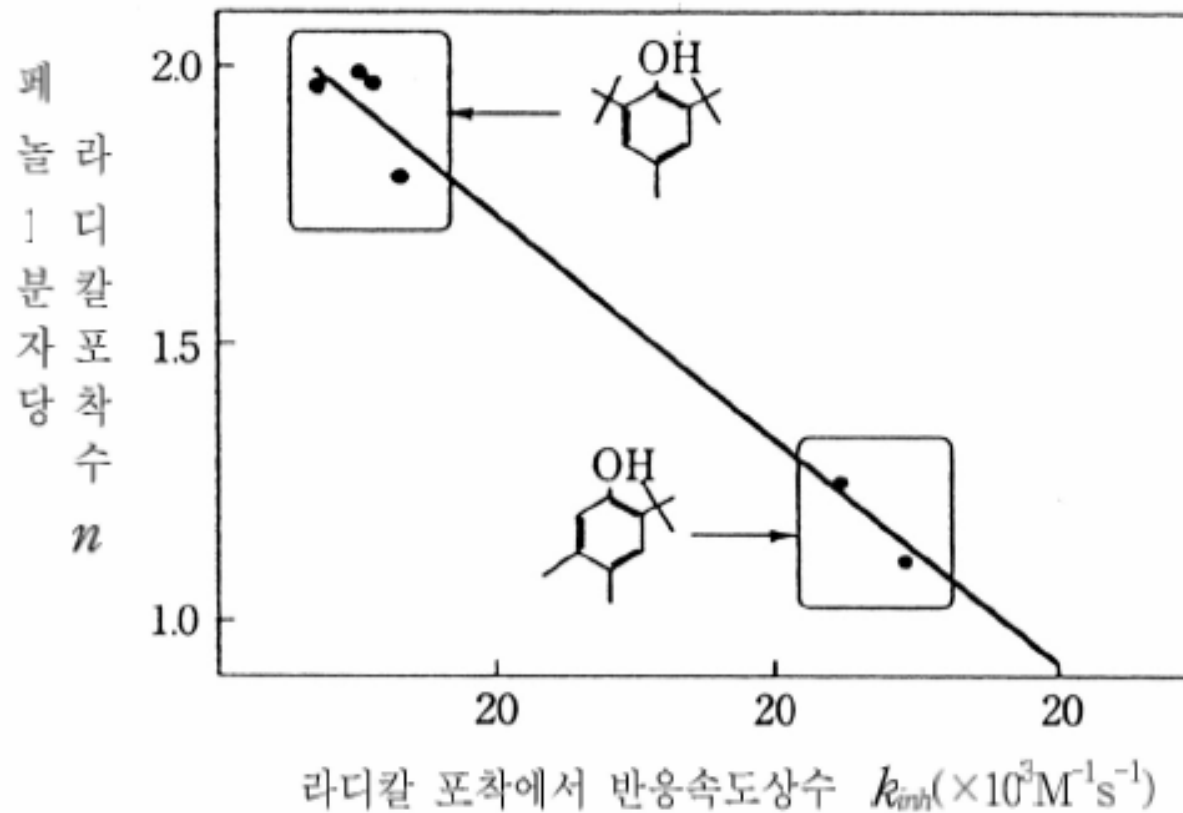


그림 3.12 n 과 k_{inh} 의 관계

페놀계 산화방지제의 예

2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol

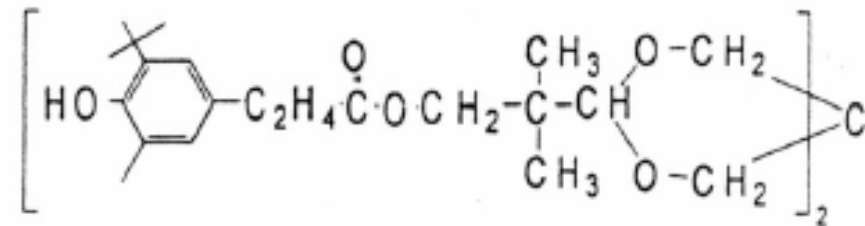
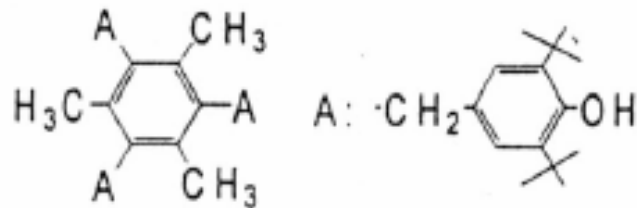
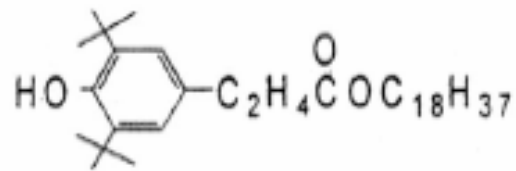
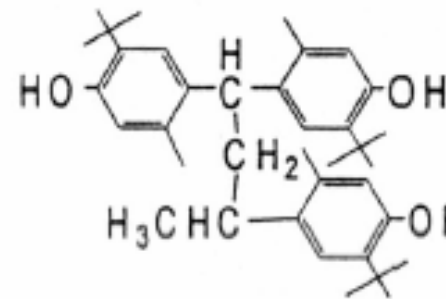
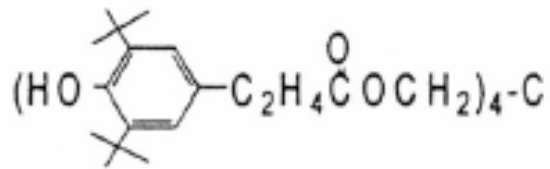
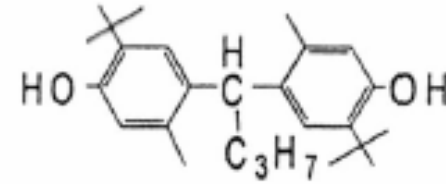
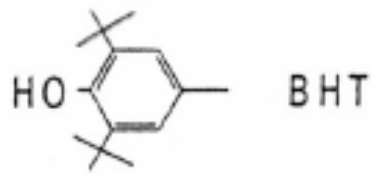


그림 3.1.3

치환기 효과

표 3.1.1 치환페놀의 산화방지활성

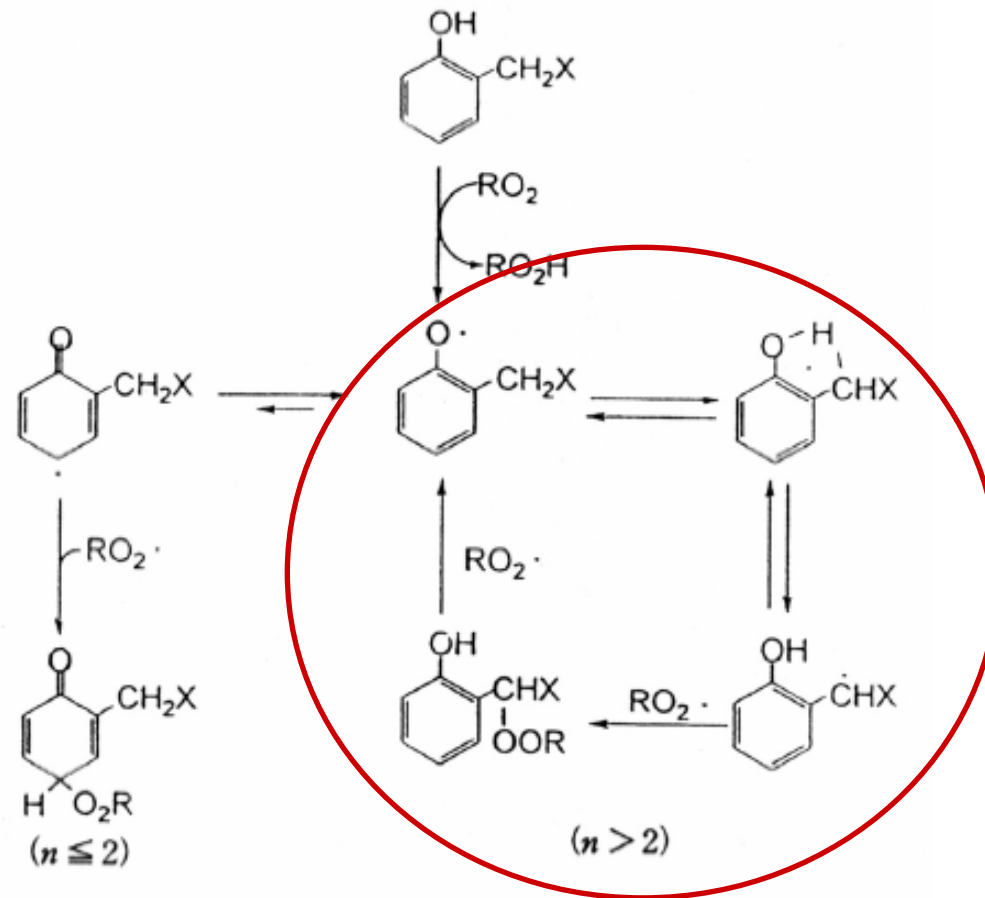
	additive	$(-d[O_2]/dt)_{inh}$ ($\times 10^{-6} Ms^{-1}$)	k_{inh} ($\times 10^3 M^{-1} s^{-1}$)	n (mol)
	none	25.0	0	0
	Phenol ¹⁾	18.7	11.5	0.6
Me	2-Me ¹⁾	8.8	12.2	1.2
	2,6-di-Me ¹⁾	4.2	16.3	1.9
	2,4,6-tri-Me ²⁾	3.3	34.0	4.0
Et	2-Et ¹⁾	4.3	14.3	2.1
	2,6-di-Et ¹⁾	3.2	15.5	2.6
	2,6-di-Et-4-Me ²⁾	3.3	17.7	4.4
Pr ^j	2-Pr ^{j 1)}	5.9	9.1	2.4
	2,6-di-Pr ^{j 1)}	1.3	33.0	3.0
	2,6-di-Pr ^j -4-Me ²⁾	0.8	67.1	4.8
Bu ^t	2-Bu ^{t 1)}	2.9	17.1	2.6
	2,6-di-Bu ^{t 1)}	8.8	16.3	0.9
	2,6-di-Bu ^t -4-Me ²⁾ (BHT)	8.7	17.3	1.7

50°C ; [styrene] = 2.0M, [AIBN] = 10⁻²M, [phenol] = (1)10⁻⁴ 및 (2)5×10⁻⁶M

치환기 효과

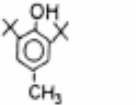
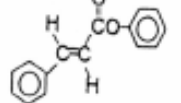
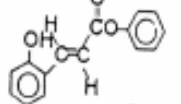
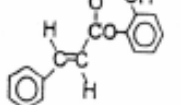
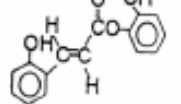
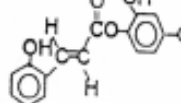
k_{inh} 를 BHT와 비교하면 디치환체에서는 거의 2배 그리고 트리치환체에서는 4배의 매우 높은 활성을 나타낸다. 특히 이소프로필기에서 매우 높은 k_{inh} 를 보인다. 이것에 대해 *tert*-부틸기를 가지는 페놀의 활성은 치환도에 의해 별로 변화를 나타내지 않으며 BHT가 전자공여성의 치환기를 세 개나 가지고 있음에도 불구하고 k_{inh} 는 모노치환 페놀과 차이가 없다. n 은 치환도를 증가시킬 때마다 비약적으로 상승하여 트리치환 페놀에서 메틸은 4.0, 에틸은 4.4, 이소프로필은 4.8이 되며 *tert*-부틸기를 가지는 BHT의 2배 이상 매우 높은 라디칼 포착수를 나타낸다.

작용기구_재생



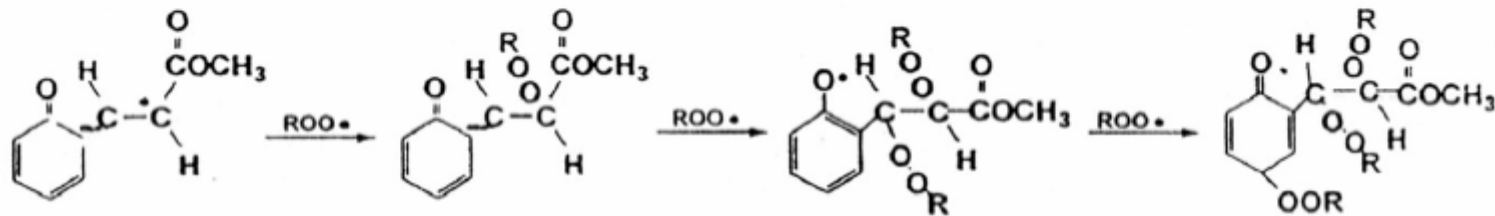
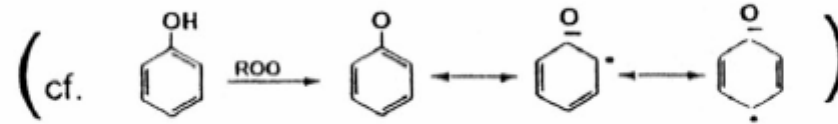
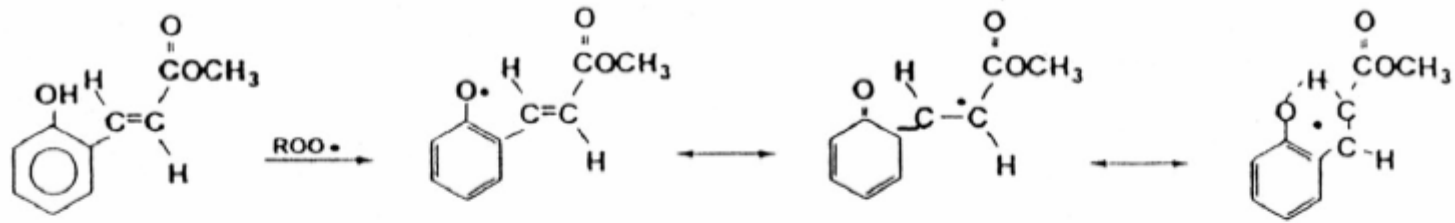
고활성 산화방지제

표 3.12 계피산 유도체의 산화방지활성

첨가제	$(-d[O_2]/dt)_{inh}$ ($\times 10^{-6} Ms^{-1}$)	k_{inh} ($\times 10^{-4} Ms^{-1}$)	n (mol)	유도기 (min)
none	25.0	-	0	0
	4.1	1.7	2.0	60
	25.0	0.1	0.1	2
	2.8	1.1	4.1	122
	24.0	0.2	0.2	5
	1.6	1.8	4.4	130
	1.0	2.5	5.1	152

50°C : [styrene] = 2.0M, [AIBN] = 10^{-3} M, [첨가제] = 10^{-4} M

작용 메커니즘



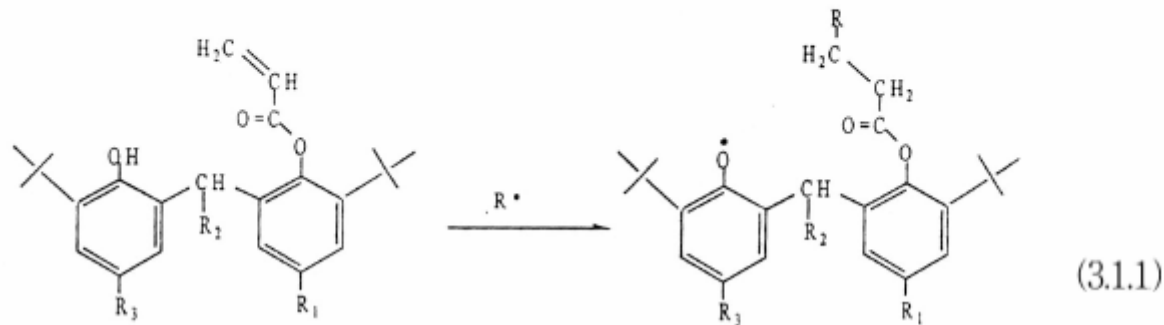
$n=4$

탄소 라디칼 포착

② 탄소라디칼을 포착하는 페놀계 산화방지제

앞에서 기술한 것처럼 페놀계 산화방지제는 탄소라디칼(알킬라디칼) 또는 산소라디칼(퍼옥시라디칼 등)을 포착한다. 그러나 최근에 알킬라디칼을 포착할 수 있는 페놀계 산화방지제가 개발되었다.^{9) 10)}

일반적으로 알킬라디칼은 확산속도에 가까운 속도로 산소와 반응하여 퍼옥시라디칼이 되기 때문에 보통 상태에서 알킬라디칼은 안정하게 존재하지 않는다. 그러나 산소가 희박한 플라스틱 내부에서 그것이 존재한다. 그의 β 개열에 의해 열화로 부터 플라스틱을 지키기 위해서 알킬라디칼의 포착이 필요하다. 아래의 화합물은 말단 비닐기가 알킬라디칼을 포착하여 공명구조를 거쳐 퍼옥시라디칼의 경우와 마찬가지로 페녹시라디칼이 생성하며 새로운 기능을 갖는 페놀계 산화방지제로서 주목되고 있다.



고분자량의 페놀계 산화방지제

이와 같은 산화방지제 효과의 분자량에 대한 의존성은 다른 종류의 첨가제에서도 인정된 것이며 분자량이 낮을 경우 휘산·추출에 의해 농도가 떨어지기 때문에 효과가 낮고 너무 고분자량일 경우 고분자재료 중에서 역동성이 떨어지기 때문에 재차 효과가 저하되는 현상을 나타낸다. 플라스틱 용도에 따라 최적의 분자량을 갖는 페놀계 산화방지제가 사용된다.

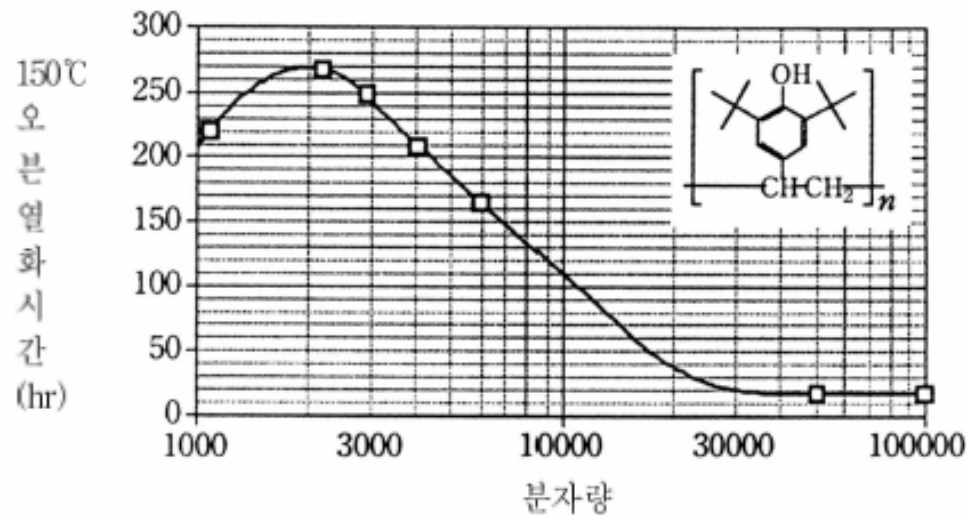


그림 3.16 페놀계 산화방지제의 열안정화 효과와 분자량

과산화물 분해제

(2) 과산화물 분해제

황계 산화방지제

㉠ 기능

황계 산화방지제는 효과적인 히드로퍼옥시드 분해제로 알려졌지만 단독으로 사용할 경우 별로 효과가 없고 페놀계 산화방지제와 병용하여 많은 플라스틱에 첨가된다. 황계 산화방지제는 히드로퍼옥시드를 이온으로 분해하여 라디칼 분해에 의한 자동산화의 개시반응을 금지한다.

황계 과산화물 분해제

㉞ 구조와 작용기구

표 3.1.3은 페놀계 산화방지제의 존재 하에서 폴리프로필렌의 내열성에 미치는 여러 가지 황화합물의 효과를 나타내고 있다.¹²⁾ 이것으로부터 사용한 모든 화합물 가운데 티오프로피온(thiopropione) 유도체만 매우 효과적이라는 것을 알 수 있다. 황계 산화방지제는 다음의 작용양식(그림 3.1.7)에서 나타난 과정으로 히드로퍼옥시드를 분해한다.¹³⁾

표 3.1.3 황화합물의 열안정화

	Time to failure(day) ^a
$(H_{25}C_{12}OC(=O)CH_2CH_2)_2S$	43
$(H_{25}C_{12}OC(=O)CH_2CH_2)_2O$	5
$(H_{25}C_{12}OC(=O)CH_2CH_2)_2NH$	4
$(H_{27}C_{13}OC(=O)CH_2CH_2)_2S$	51
$(H_{29}C_{14}OC(=O)CH_2)_2S$	15
$(H_{27}C_{13}C(=O)CH_2CH_2)_2S$	10
$(C_{16}H_{33})_2S$	19

^a 폴리프로필렌에 대한 오븐(150℃) 시험

황계 과산화물 분해제

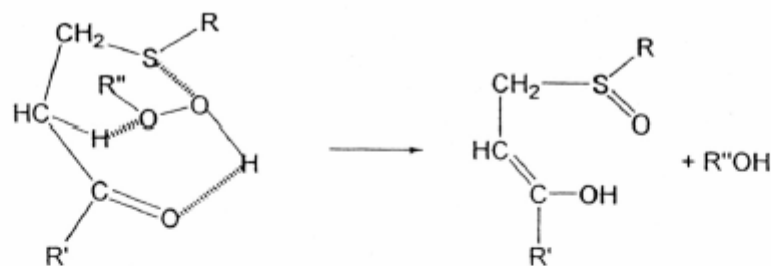


그림 3.1.7 황계 산화방지제의 작용기구

황계 산화방지제는 최종적으로 황산과 같은 강산을 사용하여 이것이 생성하는 히드로퍼옥시드를 촉매적으로(이온적으로) 분해한다. 그림 3.1.7에서 나타난 중간체를 통하여 sulfoxide가 생성할 때 이것이 신속하게 sulfenic acid로 분해되는 것이 중요하다.



이 과정을 고려하더라도 안정한 분해생성물을 주는 티오프로피온산 유도체가 우수한 골격구조라고 말할 수 있다.

그러나 황화합물은 히드로퍼옥시드 분해중에 퍼옥시단트(peroxydant)로 작용하는 중간체를 생성하기¹⁴⁾ 때문에 고온에서 양호한 열안정성을 주지 못하는 결점이 있다.

최근에는 황계 산화방지제에 관한 새로운 화합물의 제안은 없다.

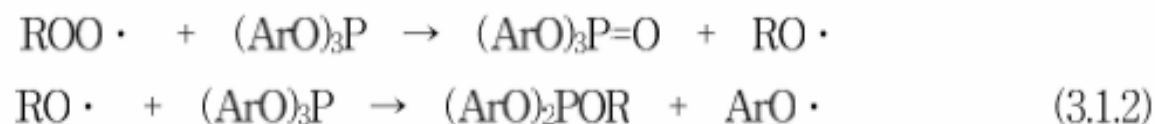
인계 산화 방지제

인계 산화방지제

① 기능

인계 산화방지제는 주요 기능으로서 황계 산화방지제와 같은 양호한 히드로퍼옥시드 분해제로서 작용하지만 촉매적으로 작용하지 않는다. 인계 산화방지제는 황계 산화방지제와 다르게 고온에서 히드로퍼옥시드의 분해, 즉 플라스틱의 가공안정화를 위해 사용된다. 인화합물은 히드로퍼옥시드를 분해하여 퍼옥시단트를 생성하지 않는 특징이 있다.

인화합물은 식(3.1.2)에서 보인 것처럼 라디칼 포착제로도 작용한다고 보고되었으나



큐멘의 산화에서 거의 산화방지활성을 나타내지 않는다.^{15) 16)} 인화합물의 라디칼 포착능력은 많이 떨어진다.

인계 산화 방지제

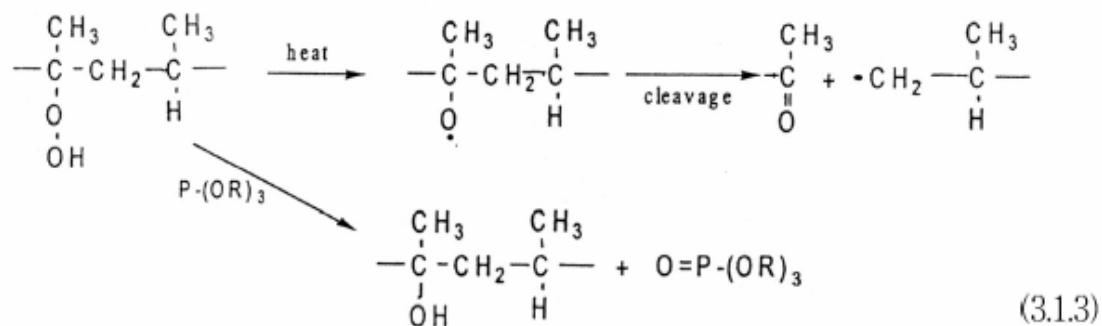


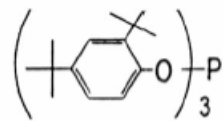
표 3.1.4 포스파이트(Phosphite)의 히드로퍼옥시드 분해능

Phosphite	$10^2 k(\text{liters mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
Triethyl	56.0
Trisopropyl	34.6
Trisodecyl	21.4
Tridodecyl	15.8
Phenylisodecyl	9.4
Diphenylisodecyl	4.4
Triphenyl	3.1
Phenyl-bis(4-nonylphenyl)	2.6
Tris-(4-octylphenyl)	1.5
Tris-[4-(1-phenylethyl)phenyl]	1.5

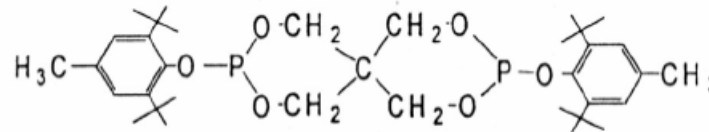
설계인자

이와 같은 관점에서 인계 산화방지제의 분자구조는 다음과 같은 요건이 요구된다.

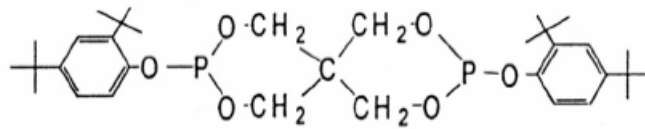
- ① 인원자의 주위에 부피가 큰 소수성기를 배치한다.
- ② 인의 비공유 전자쌍의 밀도를 저하시키기 위해 전자흡인성기를 인에 결합시킨다.
- ③ 인원자 근처에 H⁺ 포착기를 배치한다.



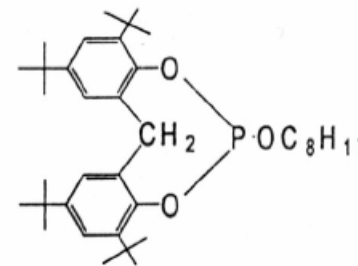
Irgafos 168
(Ciba Specialties)
ADK STAB 2112
(旭電化)



ADK STAB PEP-36
(旭電化)



Ultrinox 626
(GE)
ADK STAB PEP-24
(旭電化)



ADK STAB HP-10
(旭電化)

자외선 흡수제

(3) 자외선 흡수제

기능

플라스틱을 빛, 특히 유해한 자외광에 의한 열화로부터 보호하기 위해서 많은 종류의 광안정제가 개발되고 있다. 지표에 도달하는 빛의 조성은 표 3.1.5에 나타나 있다. 특히 290~300nm의 자외광은 95kcal/mol 이상의 높은 에너지를 갖기 때문에 플라스틱이 이것을 흡수하면 $\pi \rightarrow \pi^*$ 여기가 일어나 C-C 결합 등의 분열에 의해 열화된다. 그것보다 장파장의 자외선으로도 $n \rightarrow \pi^*$ 여기(勵起)를 유도하여 Norrish형 분열반응이 일어난다.

태양광선의 조성

표 3.1.5 지표에서 태양광선의 조성

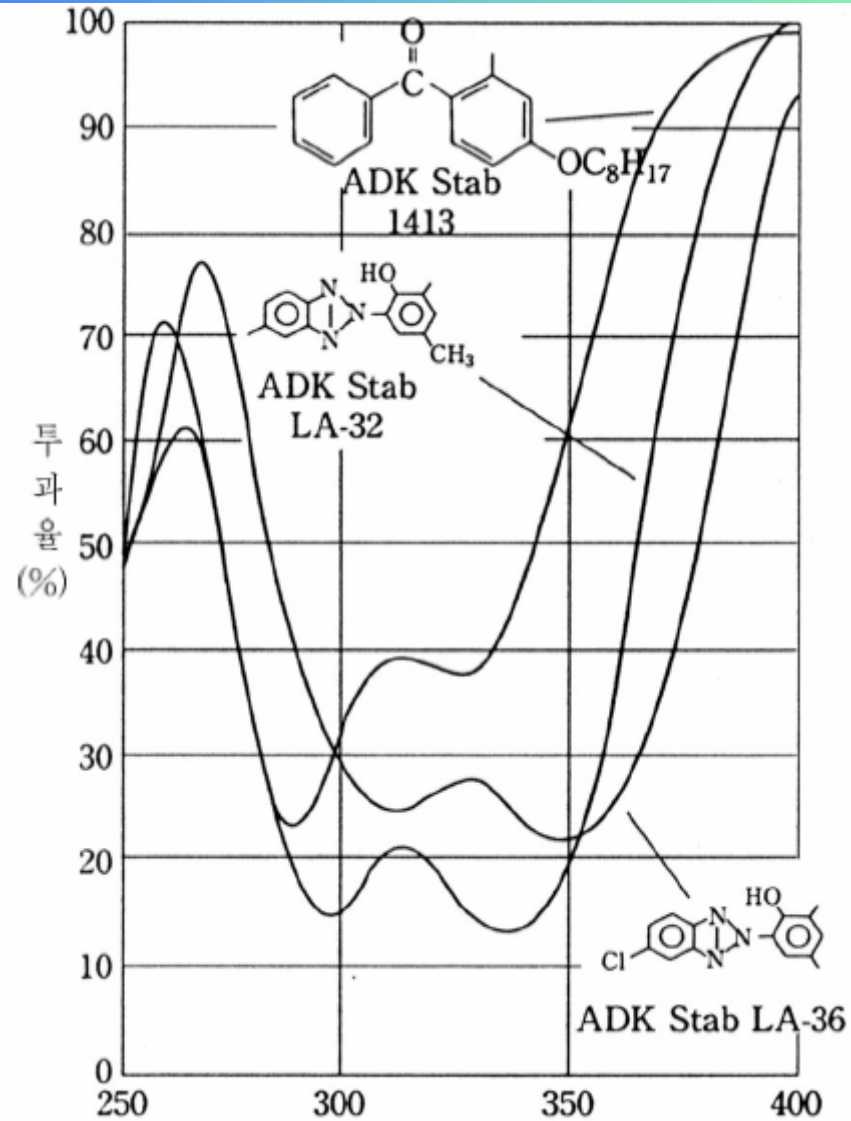
파장(nm)	조성(%)
290~320	2.0
320~360	2.8
360~480	12.6
480~600	21.9
600~1,200	38.9
1,200~2,400	21.0
2,400~4,300	0.4

자외선 흡수제

자외선 흡수제는 이들 유해광을 흡수하여 플라스틱의 벌크(bulk)한 성질이나 표면의 특성을 유지시키기 위해 필요한 첨가제이다. 이들중 몇 개의 자외선 흡수스펙트럼을 그림 3.1.9에 나타냈다. 벤조트리아졸(benzotriazole)계 자외선 흡수제는 벤조페논(benzophenone)계 자외선 흡수제와 동일하게 자외선광을 흡수하지만 가시광은 적게 흡수한다. 이것은 플라스틱을 착색하지 않기 때문에 장기간에 걸쳐 색안정성을 부여한다.

벤조트리아졸계 자외선 흡수제는 흡수곡선이 가시광까지 미치고 있지만 화합물 자체가 안정하며 HALS와 높은 상승작용을 나타내고 안료 및 염료의 퇴색(退色)도 방지하기 때문에 여러 가지 플라스틱 예를 들면, 폴리올레핀, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 등에 많이 사용된다.

대표적 자외선 흡수제

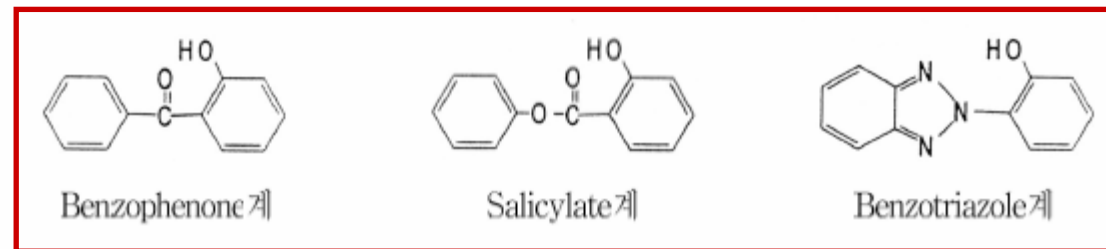


구조와 작용

구조와 작용



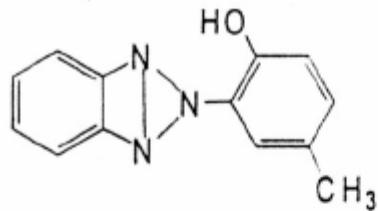
기본적으로 식에서 보이는 것처럼 수소의 이동이 개입되어 빛을 열로 전환하는 기능을 한다. 그러므로 자외선 흡수제는 광열화를 방지해야 할 플라스틱에 유해한 자외광을 흡수하는 관능기와 그와 근접하여 움직이기 쉬운 수소를 갖는 구조다.



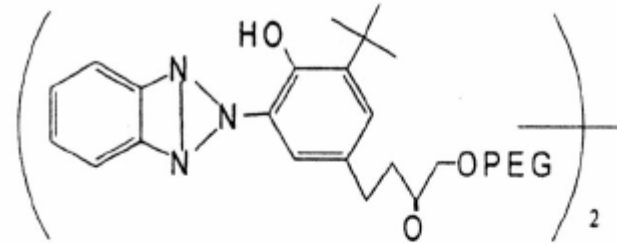
자외선 흡수제는 저분자량의 경우 가공 중에 자주 증산(蒸散)해 버린다.

그들은 일종의 페놀에 속하며 산소와 산소 라디칼에 민감하기 때문에 산화열화 중에 자외선 흡수기능을 잃는다. 실용상 이것을 방지하며 고분자의 상용성(친화성)을 부여하기 위한 연구가 이루어져 그림 3.1.10과 같은 화합물이 사용된다.

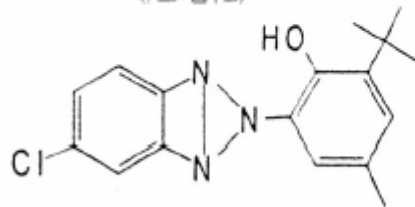
자외선 흡수제



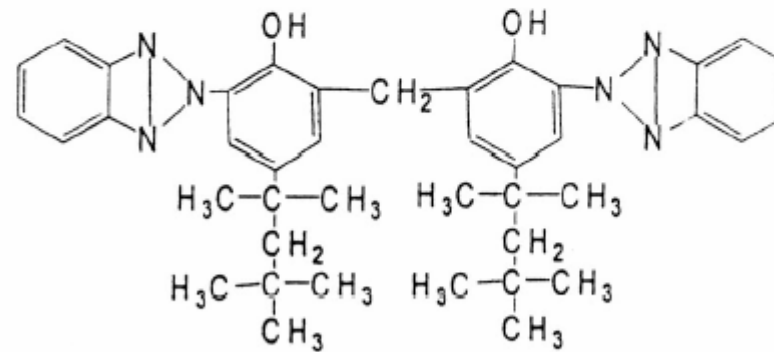
Tinuvin P
(Ciba Specialties)
ADK STAB LA 32
(旭電化)



Tinuvin
(Ciba Specialties)



Tinuvin 326
(Ciba Specialties)
ADK STAB LA 36
(旭電化)



ADK STAB LA 31
(旭電化)

그림 3.1.10

HALS의 기능

기능

HALS는 원래 광안정제로서 효과가 강조되었으나 그 후 다른 많은 기능을 갖는 것이 알려지게 되었다. 작용기구가 복잡하여 아직 해명되지 않은 부분이 많다. 다음은 HALS가 갖는 기능을 요약하였다.

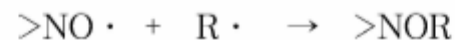
㉑ ROOH의 분해^{19) 20)}

HALS와 그의 유도체가 히드로퍼옥시드를 분해하는 것이 지금까지 소개되었다. 예를 들면, $>NH$, $>NR$ 등은 히드로퍼옥시드의 분해반응을 거쳐 다음에 언급할 HALS의 활성종 $>NOH$, $NO\cdot$ 가 된다. 이 분해반응이 라디칼적, 이온적 중 어느 것으로 진행되는 가는 아직도 분명하지 않다.

㉒ 라디칼과 반응

■ R· 과 반응^{18) 19)}

산소가 존재하는 계에서 R· 와 O₂의 반응이 매우 빠르며 O₂의 확산속도로 진행된다. 액상균일계반응



HALS의 기능

■ RO· 과 반응^{20)~23)}

>NH, >NOH, >NCH₃는 R· 이 아니며 오로지 RO₂· 를 포착하는 산화방지제로서 작용한다. 몇 개의 보고서에서 이들이 라디칼 포착능이 없는 것과 능력이 매우 높은 것 등 상반된 결과를 나타내고 있지만 이것은 각 HALS 및 그의 유도체의 첨가농도와 깊은 관계가 있다. 10⁻³~10⁻¹M, 50°C에서 RO₂· 포착속도상수를 비교하면, >NH는 $nk_{inh} = 5.1 \times 10^4 M^{-1}s^{-1}$, >NOH는 $nk_{inh} = 5.5 \times 10^2 M^{-1}s^{-1}$, >NCH₃는 $nk_{inh} = 2.6 \times 10^2 M^{-1}s^{-1}$ 이며 가장 활성인 >NOH에서도 페놀계 산화방지제의 활성의 1/10~1/100이다. 더군다나 >NOR'도 RO₂· 라디칼을 포착할 수 있다고 보고되었다.^{24) 25)} 이 속도는 R'나 R의 종류에 따라 크게 영향을 받으며 예를 들면, k_{inh} (70°C) = $\sim 10^{-4} M^{-1}s^{-1}$ 로 매우 느리다.

HALS의 기능

기능과 작용

위에서 언급한 HALS의 작용을 종합하면 그림 3.1.11과 같이 나타낼 수 있다.

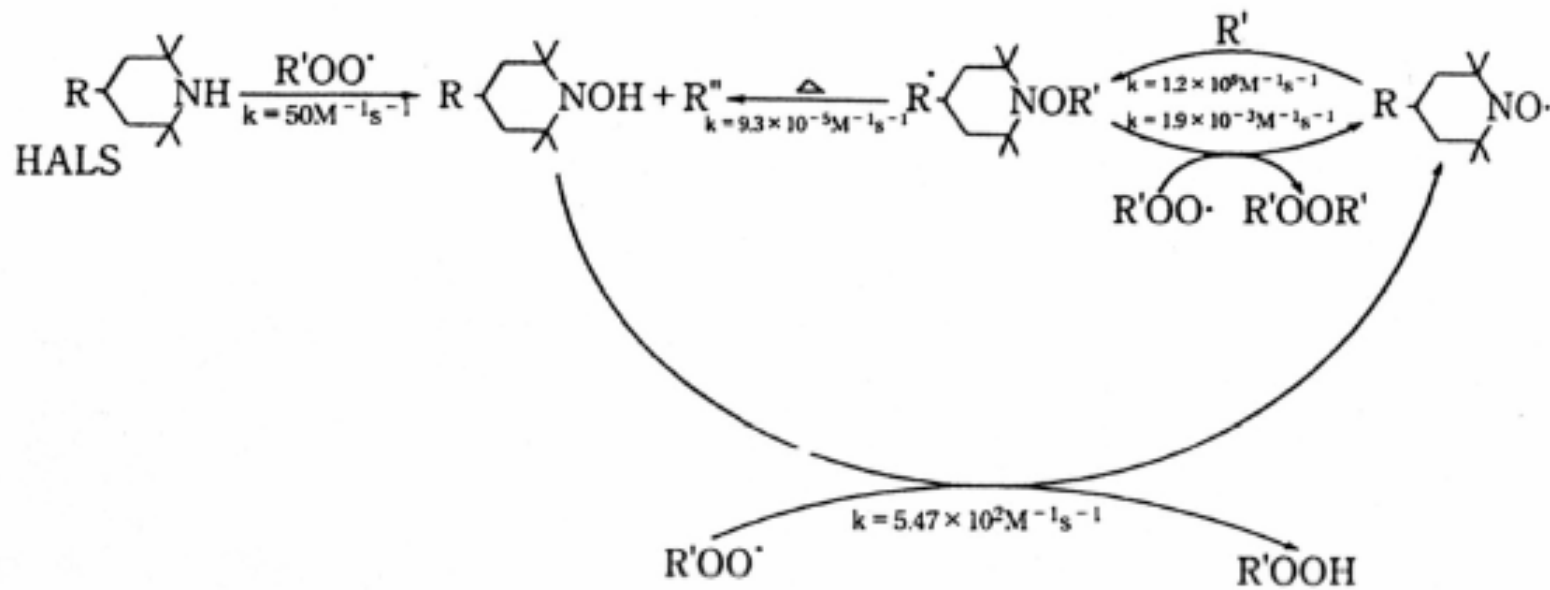


그림 3.1.11 HALS의 추정작용기구

HALS

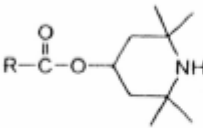
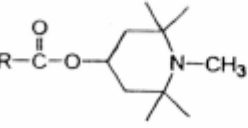
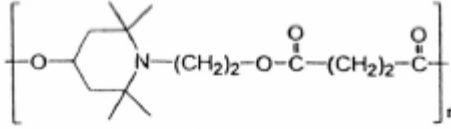
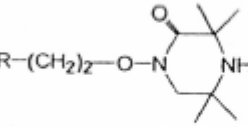
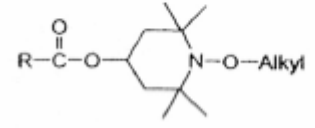
이와 같은 작용을 나타내는 화합물로 개쇄아민(開鎖 amine)도 생각되지만 효과가 약하다. 화학적 이유로는 판단할 수 없지만 환식아민(環式 amine)이 좋다. 무치환 피페리딘은 질소에 대해 α 위치에 수소가 존재하기 때문에 질소원자 상에서의 반응에 이어 개환반응이 일어나 매우 불안정하다. 이것을 방지할 수 있는 목적과 합성상 간편함으로 네 개의 메틸기로 환구조가 보호되어 있다(그림 3.1.12).

HALS로서 원래 Sanol 770이 세상에 소개되었으나 그 후 플라스틱과 상용성, 역동성, 휘산성 등의 점을 고려하여 많은 개량이 이루어져 피페리딘 골격이 복수로 포함된 것을 많이 사용하고 있다.

HALS는 다음 장에서 상세하게 기술된 것처럼 산성물질이 생기는 고분자재료 및 첨가제와 길항작용을 나타내기 위해 병용할 수 없다. 이것은 HALS가 염기성이라는 것이 원인이다. 거기서 염기성의 약화와 그들의 기능에 관한 연구가 이루어지고 있다. 몇 가지 HALS 유도체에 대한 산성도가 표 3.1.6²⁷⁾에 나타나 있다.

HALS계 유도체의 염기도

표 3.1.6 HALS 유도체의 pKa값

	pKa
	9.0
	8.9
	6.5
	6.8
	4.4

상승작용과 길항작용

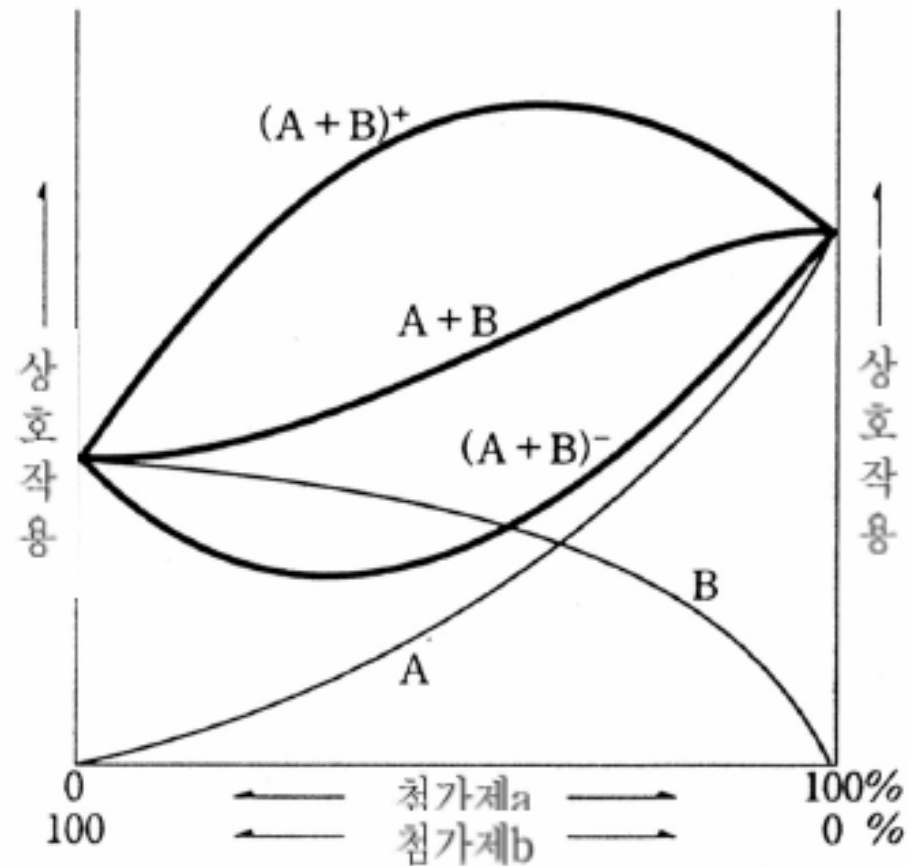
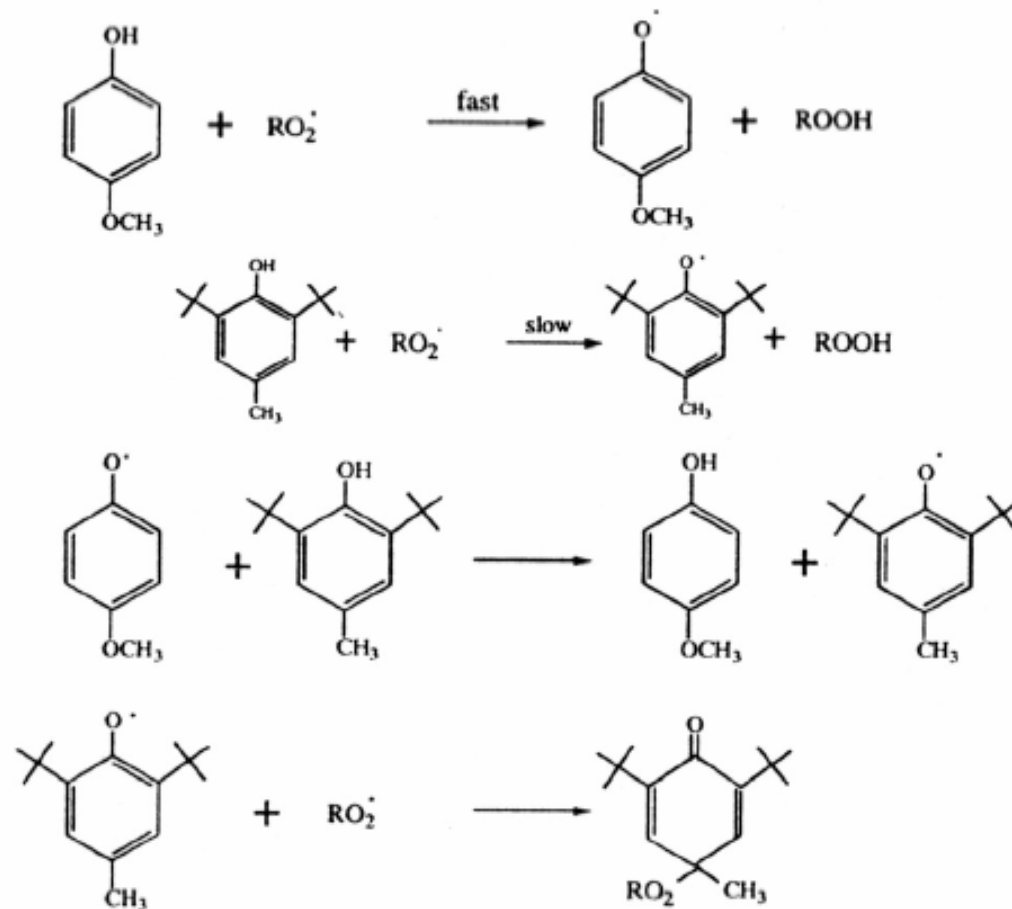


그림 3.2.1 상승작용과 길항작용

첨가제의 상호작용

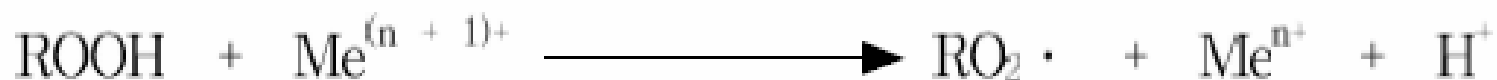
	작용현상	조합 예
상승작용	성능의 보완 다른 효과종에서의 보완	페놀/황계 화합물 페놀/인계 화합물 자외선 흡수제/HALS
	같은 효과종에서의 보완	페놀/페놀 황계 화합물/인계 화합물
	활성종의 생성 활성종의 재생	페놀/페놀 페놀/산성인계 화합물 페놀/황계 화합물
	새로운 활성종의 생성	페놀/HALS
	유해물질의 제거	페놀/스테아르산 칼슘 페놀/금속불활성화제
	첨가제 소실의 저지	황계 화합물/조핵제 페놀/인계 화합물
길항작용	반응에 의한 첨가제의 소실	금속불활성제/스테아르산 칼슘 HALS/황계 화합물 HALS/페놀
	활성종의 생성저해	HALS/ 황계 화합물 HALS/페놀
	활성종 · 첨가제의 포착	첨가제/충전제
	새로운 유해종의 생성	HALS/금속불활성화제

페놀계 산화방지제의 상호작용



Scheme 3.2.1 페놀계 산화방지제간 상호작용

황계/인계 산화방지제의 상호작용



Scheme 3.2.2 히드로퍼옥시드로부터 라디칼 생성

황계/페놀계 산화방지제의 상호작용

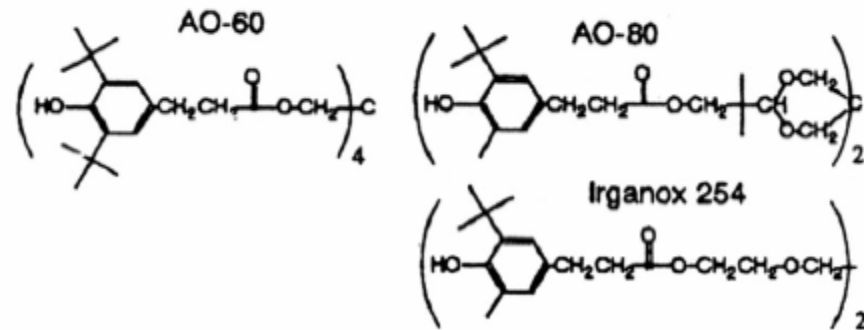
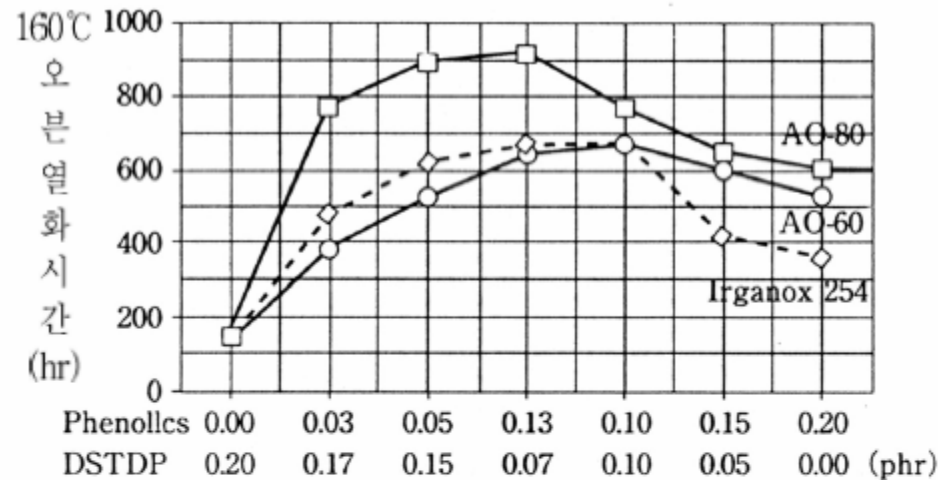


그림 3.2.2 160°C 오븐에서 폴리프로필렌의 열안정성에 있어서 DSTDP와 페놀계산화방지제와 병용효과

산화방지제의 상승효과

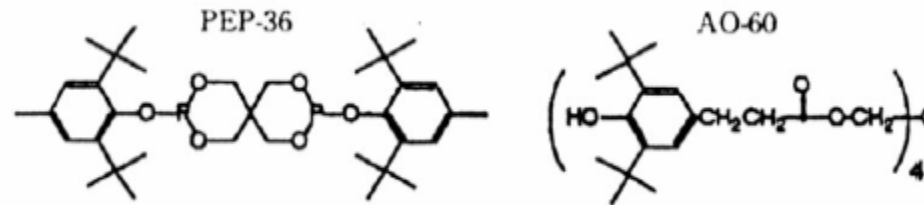
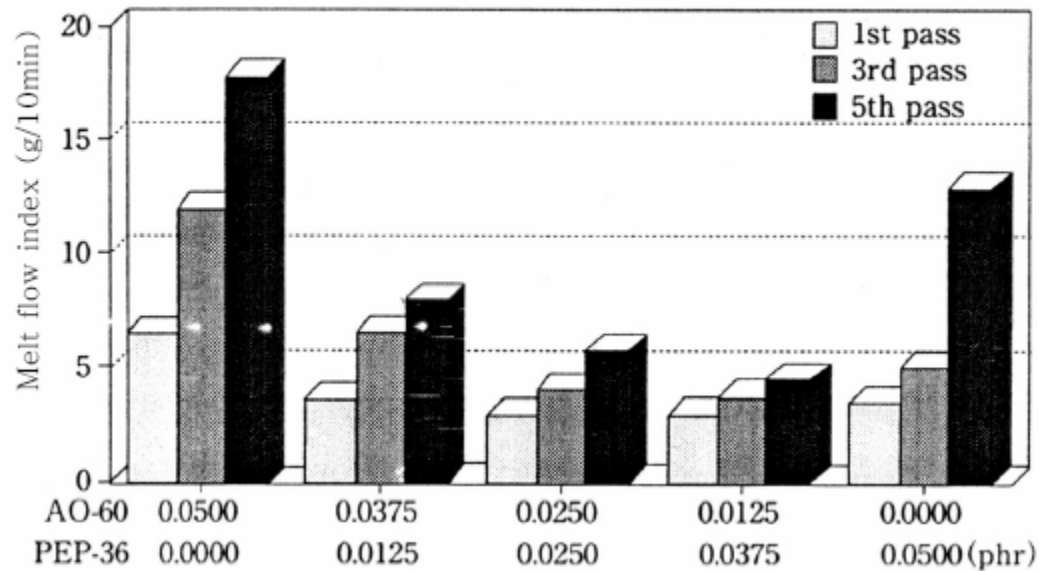


그림 3.24 폴리프로필렌의 MFI 변화에 의한 인계 산화방지제와 페놀계 산화방지제와 상승효과

소비거동

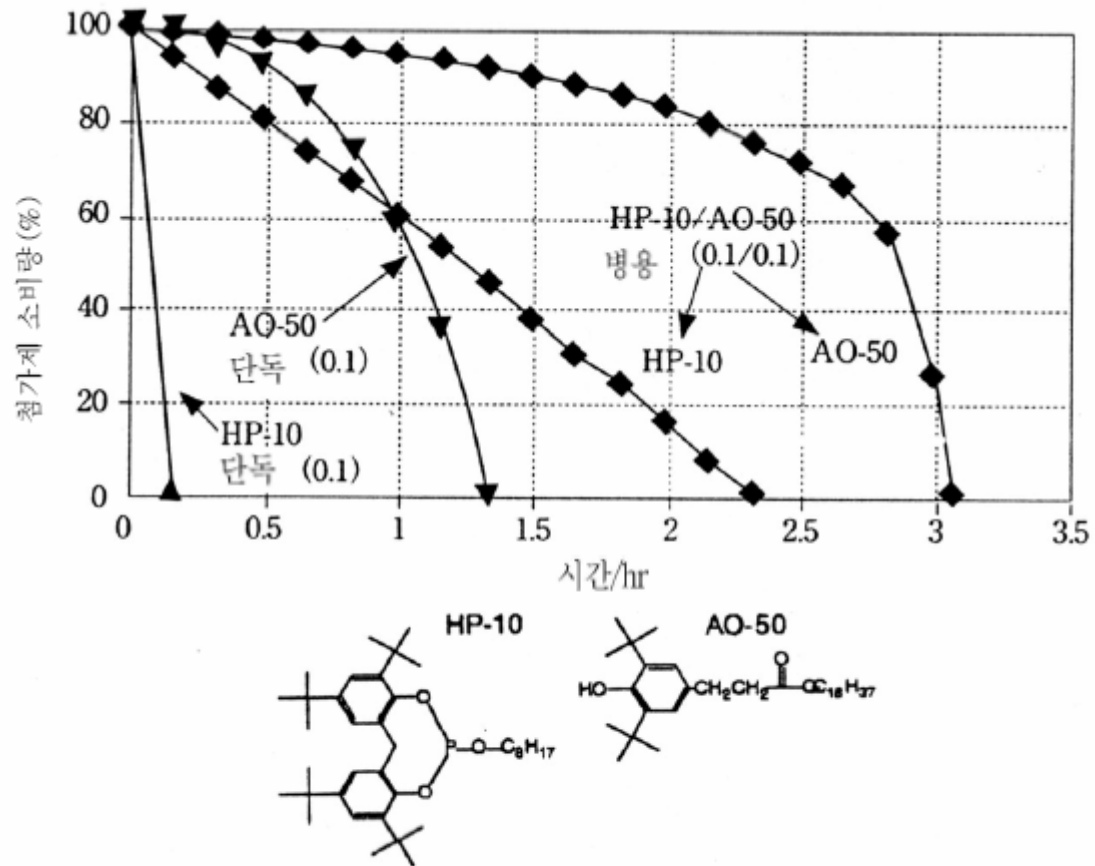


그림 3.25 액상산화모델에서 인계 산화방지제 및 페놀계 산화방지제 소비거동(*n*-hexadecane/180°C)

색조 안정화 효과

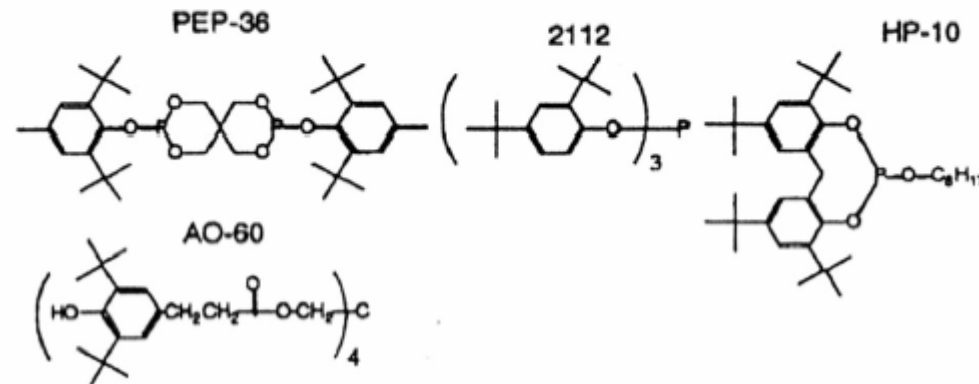
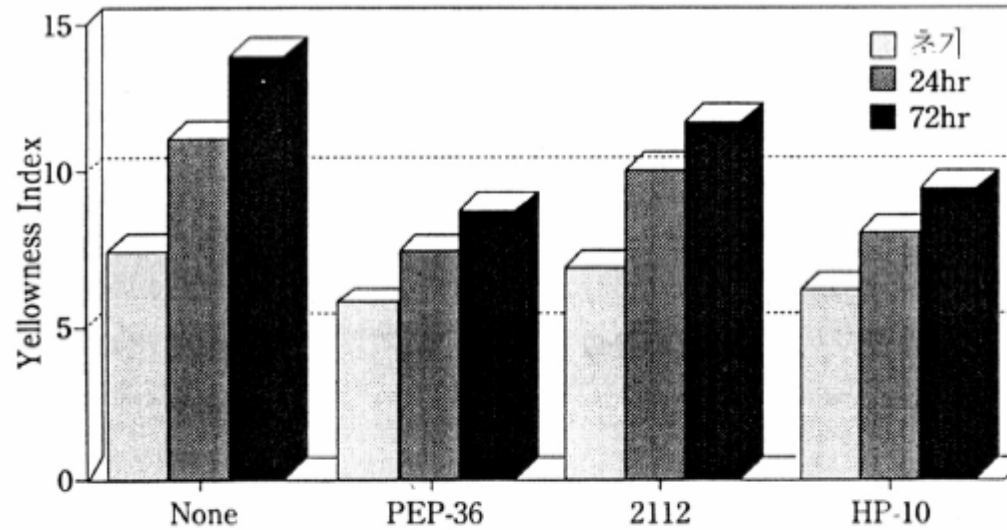


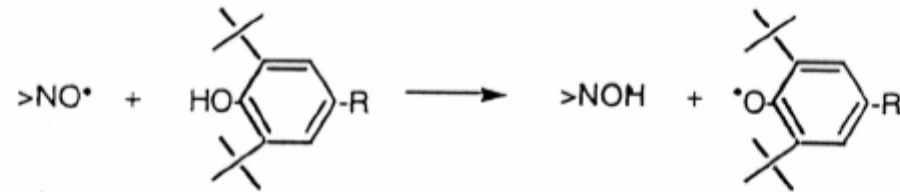
그림 3.2.6 150°C 오븐 노출에서 인계 산화방지제의 색조 안정화효과 (배합 : Profas 6501 100, AO-60 0.1, Ca-St 0.05, Phosphite 0.1) of. Jin-Heong Yim

HALS의 상호 작용

(1) 페놀과 상호작용

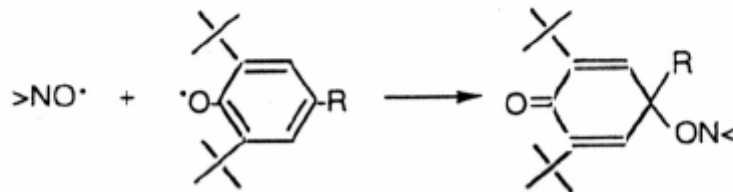
HALS와 페놀계 산화방지제의 상호작용에 대해 많은 연구가 있으며 양자(兩者)의 구조나 농도비 등에 의해 길항작용과 상승작용을 나타내는 것도 있다. 양자의 길항작용은

HALS의 유도체 $>NO\cdot$ 의 페놀로부터 수소를 떼어내기⁵⁾

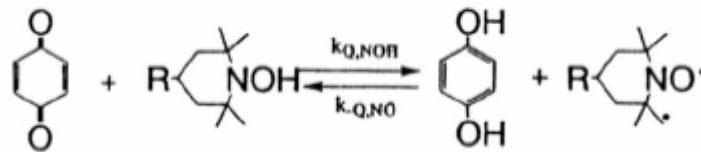
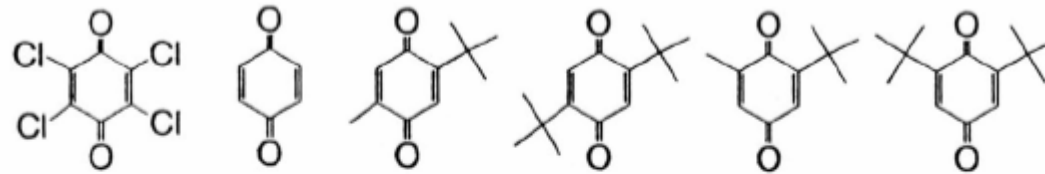


또는 $>NO\cdot$ 와 페녹시라디칼의 반응⁶⁾

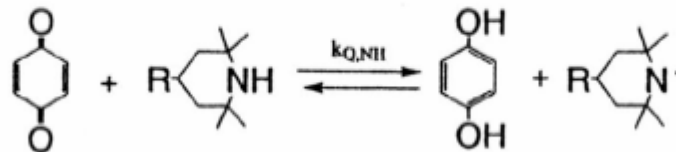
페놀계 산화방지제의 소멸



HALS 유도체에 의한 페놀의 재생



$k_{Q,NOH}$	33.3	15.8	6.83	3.33	2.02	0.33
$k_{Q,NOH}/k_{Q,NO}$	0.0978	0.409	116	16	2.55	1.93



$k_{Q,NH}$	0.1	0.2	3.6	1.2	1.4	1.1
------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

HALS의 상호작용

황계 산화방지제는 HALS와 병용하면 내후성에서 길항작용이 관찰된다. 이것에 대하여 몇 가지 기구가 제안되었으며 예를 들면, 황계 산화방지제가 히드로퍼옥시드를 분해시킨 결과, HALS의 활성종 예를 들면, $>NOH$ 가 생성하기 어렵기 때문에,¹⁰⁾ 황계 산화방지제로부터 라디칼과 $>NO\cdot$ 가 반응하여 sulfonamide가 생성해 활성종 $>NO\cdot$ 의 양이 감소하고¹¹⁾ 황계 산화방지제로부터 유래하는 산성물질과 HALS가 염을 생성하여 HALS의 활성종이 생성하기 어렵다는 기구⁷⁾가 제안되었다.

HALS가 위에서 언급한 것처럼 염기이며 산성물질과 염을 형성하면 효과를 잃어버리고 기타 실험결과로부터 염의 형성이 길항작용의 주원인으로 생각된다.

HALS의 페놀계 산화방지제와 상승작용은 표 3.2.2에 보인 것처럼 HALS 또는 그의 유도체의 광여기된 퀴논으로의 수소공급⁹⁾이라고 한다면 그와 같은 퀴논으로의 수소공여체는 HALS의 대체물로 될 수 있기 때문이다. 이와 같은 입장에서 HALS 대체물로 수소

HALS의 상호작용

화 벤조인(benzoin)이 보고되었다.^{12) 13)} 그것은 HALS가 산성물질 또는 산성물질을 주는 것과 공유할 수 없다는 결점도 없고 치환기에 의해 다기능화할 수 있는 특징을 가지고 있다.

수소화 벤조인은 HALS와 마찬가지로 가역적으로 퀸론에 수소를 공여할 수 있지만 HALS보다 어느정도 광안정화능이 떨어진다. 그러나 수산기로 치환된 2,2'-및, 4,4'-dihydroxy 유도체는 우수한 광안정화효과와 함께 HALS보다 우수한 라디칼 포착작용을 나타낸다.

이 2,2'-dihydroxy 유도체는 BHT와 상승효과가 크며 퀸론의 수소공여 후에 벤조페논(benzophrone)형 자외선흡수제와 같은 화학구조를 보이기 때문에 광안정제로서 더 효과적으로 작용할 수 있다.

수소화벤조인의 작용기구는 그림 3.2.7과 같이 나타나고 있으나 실용성은 아직 분명하지 않다. 앞으로의 개선 예를 들면, 소수성화에 의한 고분자재료와 친화성의 개선 등에 의해 길항작용이 적은 HALS 대체물로서 실용화가 기대된다.

수소화 벤조인의 작용기구

자외선 흡수효과

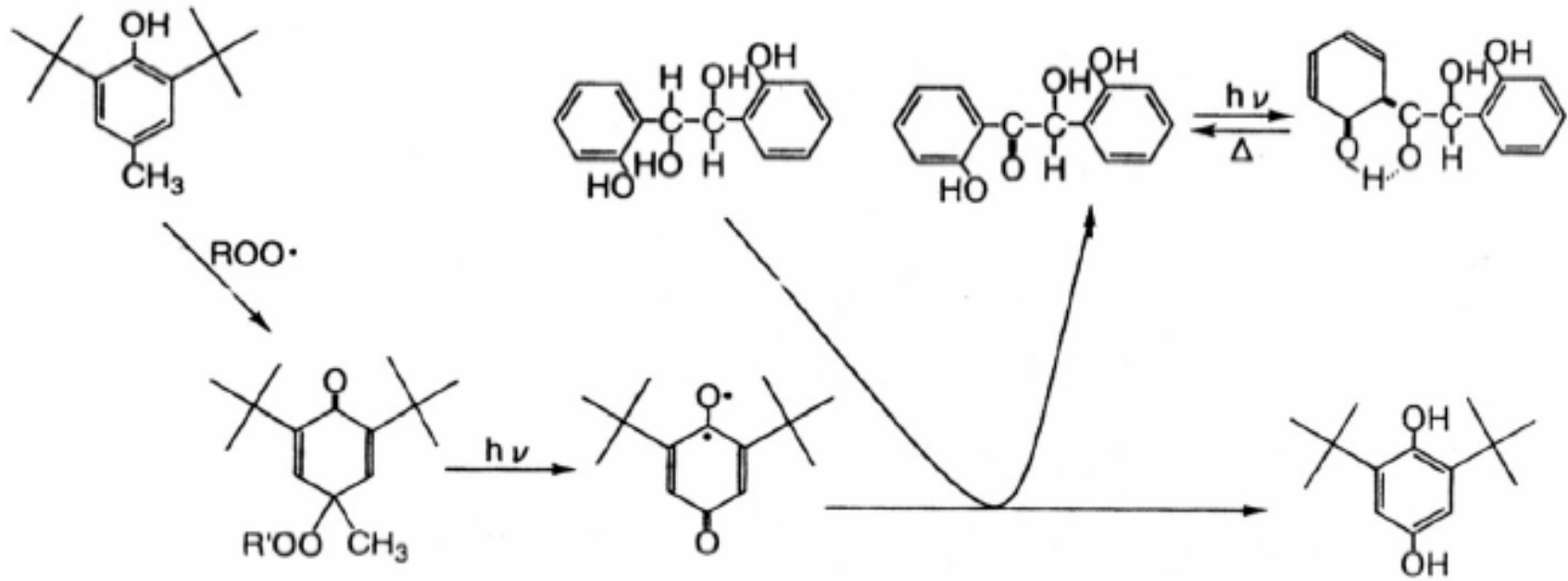
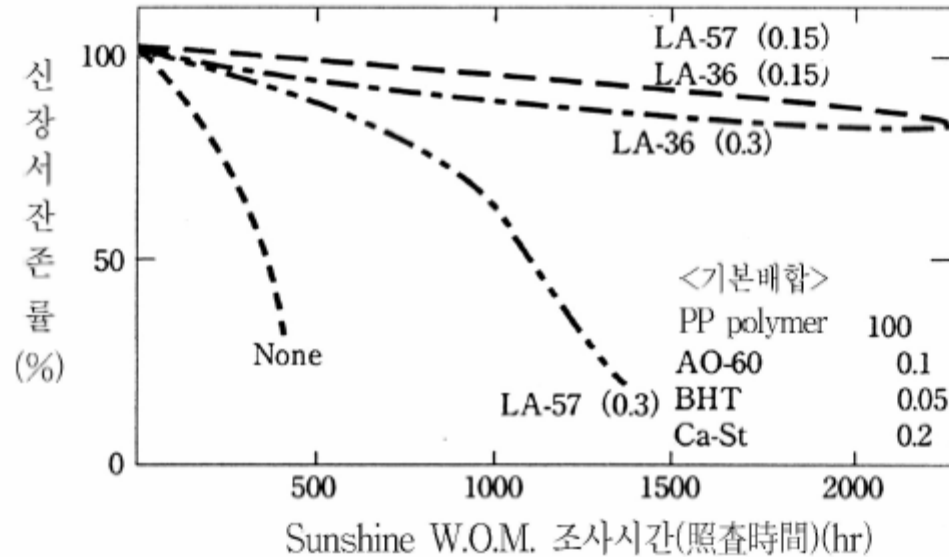


그림 3.2.7 수소화벤조인의 작용기구

자외선 흡수제의 상호작용



HALS + 자외선 흡수제

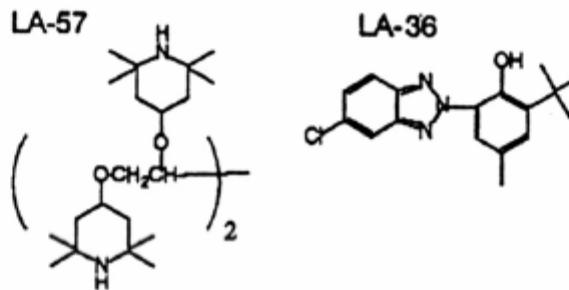


그림 3.2.8 광안정제의 폴리프로필렌의 기계적 강도(신장 잔존률)에 대한 상승작용

자외선 흡수제의 상호작용

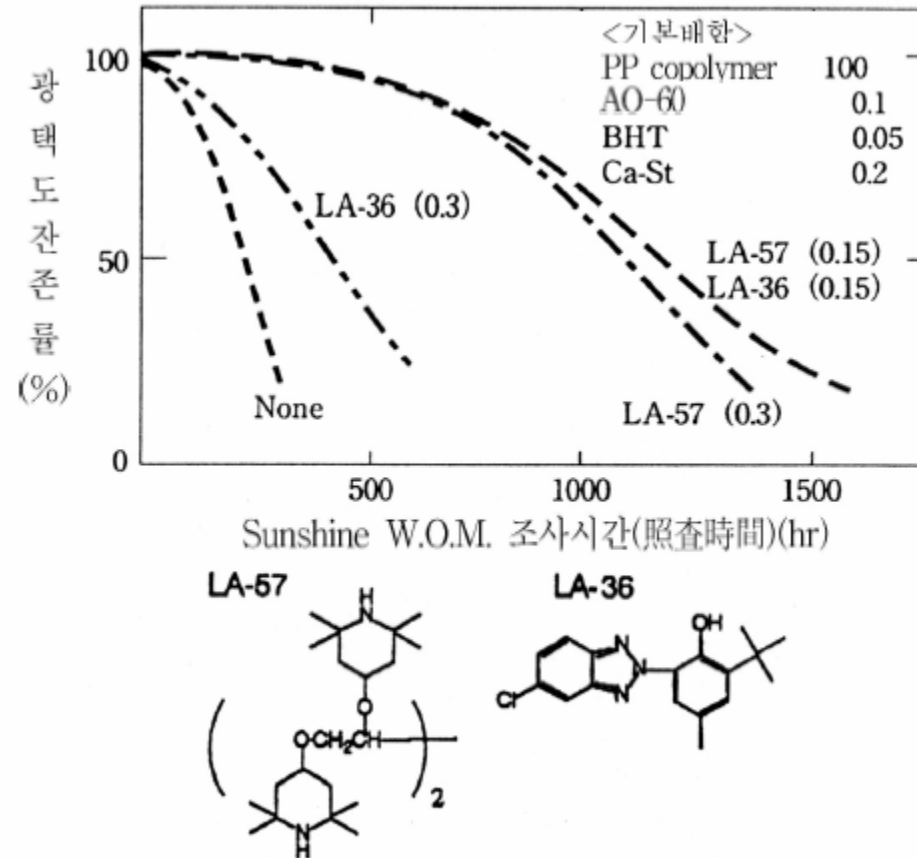
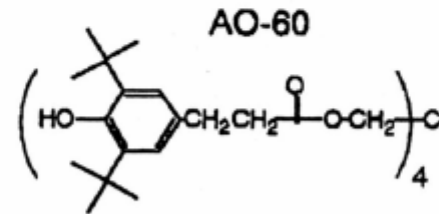
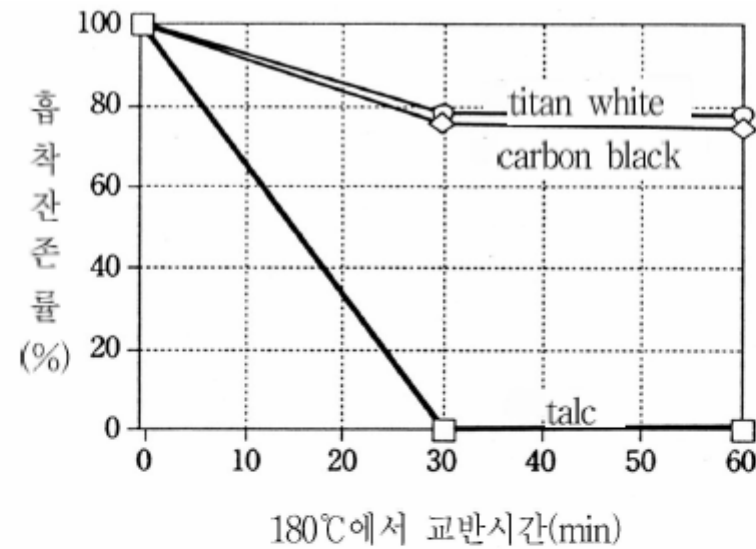


그림 3.2.9 광안정제의 폴리프로필렌의 표면성(광택잔존률)에 대한 상승작용

충전제의 상호 작용



talc 배합 : IP-2028 100, AO-60 0.1, talc 20

carbon 배합 : IP-2028 100, AO-60 0.1, carbon 1.0

titan 배합 : IP-2028 100, AO-60 0.1, TiO₂ 1.0

그림 3.2.10 고비점 탄화수소용매를 사용한 180°C 액상흡착모델계에서 AO-60의 잔존률