



## Chapter 4. 고분자 첨가제의 역사적 경위와 장래전망

### • Outline of Chapter

- 첨가제의 역사
- 첨가제의 전망
- 새로운 고분자의 설계\_리빙 라디칼 중합

# 첨가제의 역사

재료의 열화는 인류가 천연소재를 생활의 수단으로 이용하기 시작한 이래로 계속하여 일어난 문제다. 그러나 열화가 일어나는 이유는 근대과학이 발전할 때까지 알 필요가 없었다.

열화현상에 대기중의 산소가 깊게 관계한다고 알려진 것은 19세기 후반이며 재료의 열화문제가 연구의 대상으로 취급하게 된 것은 천연고무의 실용화가 이루어진 이후다. 복잡한 열화기구(熱化機)는 전 세대 사람들의 노력에 의해 서서히 해명되었으며 그와 동시에 안정화기술도 진보하여 내구성·기능성이 뛰어난 고분자재료가 공급되었다.

고분자 산업을 둘러싼 환경의 어려움은 증가하고 있다. 이와 같은 때에 연구의 역사적 경위를 회고하며 장래를 전망하는 것은 뜻이 있는 일로 생각된다. 본 장에서 자동산화기구 확립에 이르는 경위와 노화연구의 동향을 소개하며 앞으로의 과제에 대해 기술하고자 한다.

# 첨가제의 역사

자동차산화기구의 확립에는 1900년대 초에 설립된 영국 고무제조업자연구회(British Rubber Producers Research Association)의 연구자들이 중심적인 역할을 했다. 그들이 탐구한 과정은 결코 평탄한 것이 아니고 자주 상반하는 견해가 제안되는 등 우여곡절을 겪으면서 서서히 열화에 대한 이해가 깊어져 통일된 이론이 생기게 되었다. 현재 고분자의 열화기구로 자주 사용되는 [자동차산화기구](그림 1.2.1 참조)가 1940년대에 제출되어 그 후 본 분야의 연구는 비약적인 발전을 이루게 되었다.

자동차산화기구가 확립된 과정에서 제안된 주된 사례는 다음과 같다.

- |                 |                                 |
|-----------------|---------------------------------|
| ▪ 열화에서 산소의 관여   | 1861 : A. W. H. Hoffman         |
| ▪ 금속구리에 의한 열화촉진 | 1890 : W. Thomson               |
| ▪ 과산화물의 생성      | 1922 : C. Moureu, C. Defraisse  |
| ▪ 과산화물의 구조연구    | 1925 : H. Staudinger            |
| ▪ 산화방지제의 역할     | 1927, 1934 : H. L. T. Backstrom |
| ▪ 금속촉매의 작용기구    | 1931 : H. Wieland, F. Haber     |

# 첨가제의 역사

---

- 자유라디칼의 관여 1933 : F. Ziegler
- 히드로퍼옥시드의 생성과 연쇄반응 1939 : R. Criegee
- 산화방지제의 활성수소의 역할 1947 : J. L. Boland
- 자동산화기구의 확립 1940년대

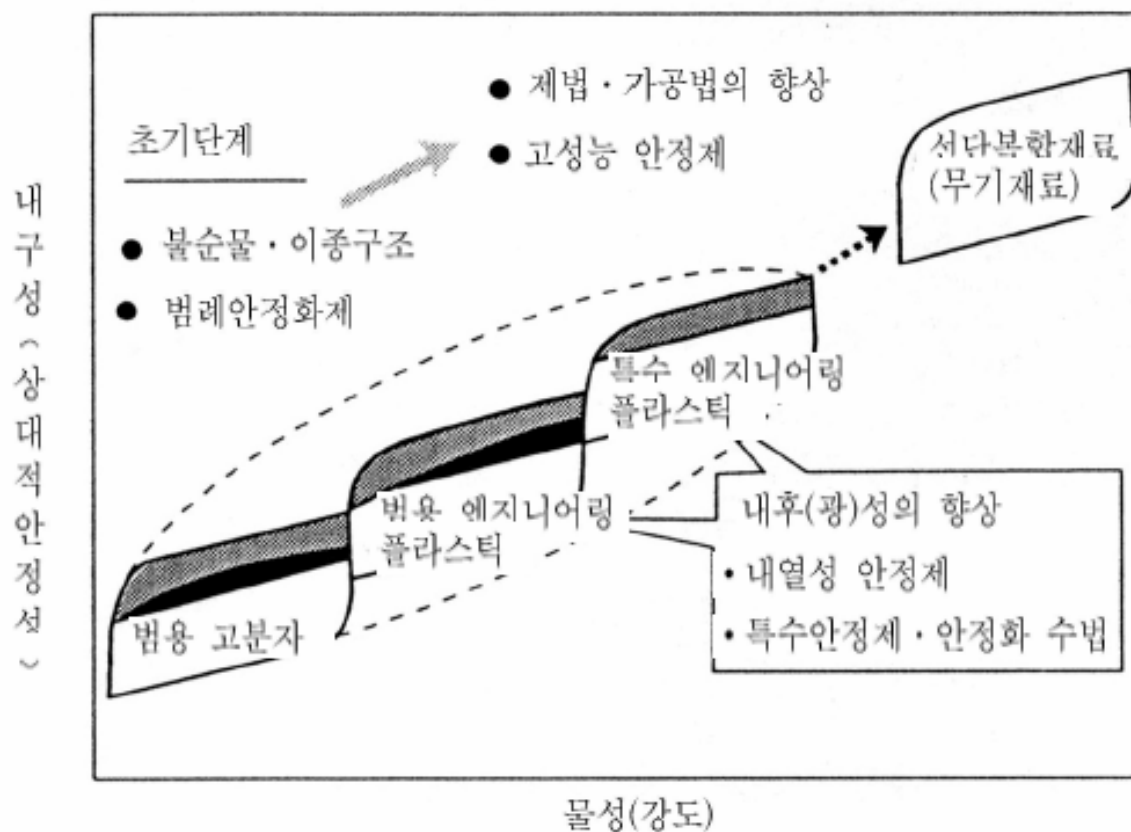
# 사회적 동향과 연구의 흐름

연도	사회적 동향	연구의 흐름	
1945 1950	경제부흥	천연고분자  합성고분자 등장	<ul style="list-style-type: none"> <li>천연고무의 열화·안정화 자동산화기구의 확립(영국고무협회)</li> <li>합성고분자의 열화·안정화(PE, PP 銅害防止)</li> </ul>
1960	소득증대	새로운 고분자소재개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>현상론 { 산소흡수량과 열화도 물성변화(강도·전기특성 등) 구조변화(기기분석: IR 등) 고분자구조의 영향</li> <li>안정화 { (안정화제의 개발) 라디칼 포착제 자외선 흡수제 ROOH 분해제 금속불활성화제</li> </ul>
1965 1970	고도성장  석유폭등	대량생산 ↓ 소비 ↓ 폐기(공해)	<ul style="list-style-type: none"> <li>붕괴이용위원회설립(고분자학회) '70.5</li> <li>폐플라스틱유효이용(재생이용, 열분해 등)</li> <li>붕괴성고분자</li> <li>열화기구[특히 개시반응과 불순물, 이종구조(異種構造)의 관계]</li> <li>안정화제의 작용기구</li> <li>활성산소</li> </ul>

# 사회적 동향과 연구의 흐름

1975	안정성장 자원유한 성(省)에너지	분자설계 (고성능·고기능)	<ul style="list-style-type: none"> <li>열화·안정화의 기초연구 (가혹한 환경조건, 복합기능)</li> </ul>
1980	유가 재폭등	기술혁신·신소재 (기능성고분자 ↓ 고기능성고분자)	<ul style="list-style-type: none"> <li>엔지니어링플라스틱의 열화기구·안정화</li> <li>복합재료 및 기능성재료의 기능열화·안정화</li> <li>열화시험·평가법 진보 (고정도화(高精度化)·조기평가)</li> </ul>
1985	유가하락 엔고·달라 안정	고성능촉매	<ul style="list-style-type: none"> <li>자연폭로와 인공촉진폭로의 대응</li> <li>생체재료의 열화·안정성</li> </ul>
	국제화시대 베레스트로이카 소련붕괴·동구민주화		<p>환경문제(폐플라스틱 등), 광·생분해성고분자</p> <p>Material life 학회설립 '88.11</p>
1990	지구환경보호→지구 Summit 프레온·O <sub>2</sub> 층파괴, CO <sub>2</sub> ·온난화, 산성비, 사막화, 열대우림감소, 해양오염, 폐플라스틱		<ul style="list-style-type: none"> <li>광·생분해성고분자</li> <li>폐플라스틱의 recycle</li> </ul>
1995	중동걸프진, 민족분쟁 버블경제붕괴→복합불황 기업의 해외유출→산업의 공동화		<ul style="list-style-type: none"> <li>Polymer recovery지</li> </ul>
1997	가격파괴·규제완화 고령화, 다이옥신오염 지구온난화방지 교오또 Summit '97.12		<ul style="list-style-type: none"> <li>과학기술기본법성립</li> <li>CO<sub>2</sub>배출량 삭감</li> </ul>

# 연구동향



■ : 안정화제에 의한 향상      ▨ : 제법·가공법에 의한 향상

그림 4.1.1 고분자의 물성과 안정성 연구동향<sup>3)</sup>

# I. 이종구조와 불순물 영향

폴리올레핀의 열화연구 초기(1960~1970년대)에는 폴리올레핀중 이종구조와 미량 불순물의 동정(同定) 및 그의 영향의 해명에 많은 관심이 집중되었다. 폴리올레핀과 같이 산소가 개입하여 라디칼연쇄적으로 진행되는 열화반응은 고분자의 제조·가공공정이나 보존중에 생성하는 히드로퍼옥시드, 카르보닐, 아릴기 등의 이종구조나 미량의 불순물이 열화의 개시반응과 깊이 관계하고있는 것이 해명되었으며 그들의 상대적 영향도 밝혀졌다. 예를 들면, 폴리에틸렌의 열산화에 대한 이종구조의 영향은 다음과 같은 순서로 커진다.<sup>4)</sup>

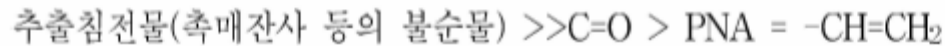


폴리프로필렌 및 폴리에틸렌의 광열화에 대한 이종구조와 불순물의 영향은 각각 다음과 같은 순서를 나타낸다.

폴리프로필렌<sup>5)</sup>



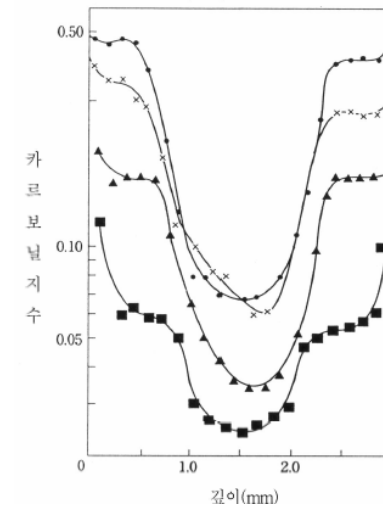
폴리에틸렌<sup>6)</sup>





## II. 광열화와 고체물성

고분자의 광열화는 내광, 내후성과 관련하여 광화학의 기본적인 과제와 동시에 실용적인 관점에서 많은 연구가 시도되었다. 균일반응과 같이 보이는 고분자의 광열화는 결정영역과 비결정영역에서는 분자운동성, 산소의 확산속도, 빛의 투과성 등에 큰 차이가 없기 때문에 마이크로(micro)적 불균일반응으로 간주(看做)하게 되었다. 고분자의 광열화는 고체물성과 깊이 관계되기 때문에 고분자 표면과 내부의 반응성이 다른 것과 전이온도 등의 영향이 연구되었다. 상세한 것은 1.1.3절을 참조하기 바란다.<sup>1) 8)</sup>



# III. 고분자 제조기술의 진보

고분자의 제조기술은 중합촉매의 개발로 급속히 진보되었다. 고분자의 개질과 함께 열화개시의 주요 요인 중 하나인 촉매잔사가 급감하여 고분자 그 자체의 안정성이 비약적으로 향상되었다. 대표적인 예를 프로필렌의 중합촉매의 진보에서 볼 수 있다.<sup>9)</sup> 표 4.1.2에 나타난 것처럼 촉매활성은 초기에 비해 약 200배로 향상하여 isotactic 함유량의 증가와 생성고분자의 형상이나 크기의 제어가 가능하게 되었으며 촉매잔사와 atactic 성분의 제거가 불필요하게 되었다.

# 중합촉매의 진보

표 4.1.2 폴리프로필렌의 중합촉매의 진보<sup>4)</sup>

진보단계	촉매 활성 (PP/Ti(kg/g))	Isotactic 함유량(%)	고분자의 형상	제거의 필요성	
				촉매	Atactic Polymer
제1세대	3~5	88~62	불균일, 분말	필요	필요
제2세대	12~100	94~95	균일, 분말	필요	불필요
제3세대	300~500	92~95	불균일, 분말	불필요	필요
제4세대	600~>1000	95~98	크기, 형상의 제어	불필요	불필요

## IV. 성형 가공기술의 진보

고분자의 성형가공과정에서 받는 열이나 전단력에 의해 제품의 열화거점이 되는 불안정한 히드로퍼옥시드와 카르보닐기가 생성되기 때문에 가공안정제가 가해진다. 안정제의 진보와 별도로, 고분자의 성형가공 조건에 의해 제품의 morphology가 변하는 것이 잘 알려져 있으며 고분자의 열화와 morphology의 관계에 대한 연구도 진행되어 결합간의 tie 결합의 중요성이 분명해졌다.

예를 들면, 폴리프로필렌의 내방사선상(耐放射線性)은 열프레스 후의 냉각속도에 의해 현저하게 달라져 급냉한 시료는 매우 안정하다. 이것은 서냉 시료는 결정이 크고 tie 결합이 적은 것에 대하여 급냉 시료는 미결정화(微結晶化)와 함께 tie 결합이 많으며 동일 레벨의 산화로 손상을 받는 tie 결합의 비율이 적고 본래의 물성이 유지될 수 있기 때문이다.<sup>10)</sup>

또한 연신가공(延伸加工)과 액정고분자의 고압하에서 소성가공(塑性加工) 기술의 진보도 고분자의 안정성 향상에 깊이 관련된다. 상세한 것은 3.3.3항을 참조하기 바란다.

# V. 안정제의 고성능화

고분자의 열화기구 및 안정화제(첨가제)의 작용기구가 해명됨에 따라 안정제의 개발 연구는 학문적으로 이루어져 고성능 안정화제가 공급될 수 있게 되었다. 경험에 의존되었던 안정화 기술도 과학적으로 이루어져 고분자의 내구성·기능성이 비약적으로 향상하였다.

페놀계 산화방지제를 한 예로 보더라도 그의 진보는 비약적이다. 고성능 광안정제와 HALS는 폴리올레핀을 비롯하여 많은 고분자의 광안정화에 공헌했다. 그의 안정화 기구에 대해서도 많은 연구가 이루어지고 많은 유도체가 개발되었다.

안정화제의 개발에서 문제점으로 ① 안정화제의 고분자량화와 최적화, ② 반응성 안정화제, ③ 안정화제의 배합기술의 향상, ④ 리사이클 제품의 안정화 등이 있다. 이 외에 성능, 가격, 위생면 등이 고려의 대상이 된다.

# 리빙 라디칼 중합

고분자의 물리적 특성을 찾아내기 위해서 고분자를 어떤 목적에 적합한 구조나 분자량을 제어할 필요가 있다. 고분자의 정밀합성법의 하나인 리빙중합은 테레케릭 고분자 (telechelic polymer)나 블록공중합체 등의 다양한 분자설계를 가능하게하며 합성이 정량적으로 이루어지는 이점이 있다. 라디칼중합은 적용할 수 있는 단량체의 범위가 넓고 방법이 간편하여 플라스틱공업에서 중요한 위치를 차지하고 있으나 이온중합이나 배위중합에 비교하면 정밀설계면에서 어려운 점이 많다.

라디칼중합에 의해 리빙중합법을 확립할 수 있으면 범용 단량체로부터 제어된 구조를 갖는 기능성 고분자를 좋은 효율로 합성할 수 있다. 이 이유로 라디칼중합 분야에서 리빙계의 실현을 향해 많은 노력이 계속되고 있으며, 1993년 Georges에 의한 재결정이나 증류가 가능한 안정한 라디칼 중합금지제로 알려져 있는 nitroxyl radical, 2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxyl(TEMPO)를 스티렌의 라디칼중합에 첨가하면 분자량 분포가 좁은 리빙폴리머가 얻어졌다는 보고<sup>1)</sup>를 계기로 수년간에 큰 비약을 이루었다.

# 리빙 라디칼 중합

리빙중합은 이상적으로는 성장반응은 진행하지만 정지반응도 연쇄반응도 일어나지 않는 중합으로 1956년에 Szwarc에 의해 스티렌의 음이온중합으로 처음 발견되었다.<sup>13)</sup> 여기서 얻어진 고분자의 성장말단은 단량체를 모두 중합한 뒤에도 활성을 유지하여 단량체를 추가하면 다시 중합을 개시한다. 그러므로 고분자의 분자량은 단량체의 소비량에 비례

이와 같은 리빙중합을 라디칼중합에 적용할 경우 다른 연쇄중합기구와 다르게 성장말단라디칼끼리 재결합 및 불균등화반응을 고려해야 한다. 그러나 단지 성장말단라디칼을 안정화(장수명화)하여도 성장반응이 진행하지 않고 리빙중합은 달성할 수 없다. 성장라디칼을 영구적으로 안정화시키는 것은 아니며 일시적으로 공유결합종의 dormant(休止)종으로서 안정화시켜 이 종이 신속하게 활성종으로 가역적으로 변환되면 라디칼중합에서도 리빙중합이 이루어질 수 있다(그림 4.2.1).

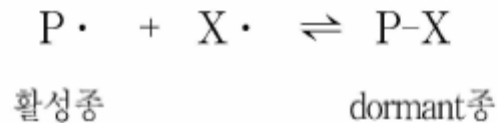


그림 4.2.1 중합활성종의 일시적 안정화



# 작용 메커니즘

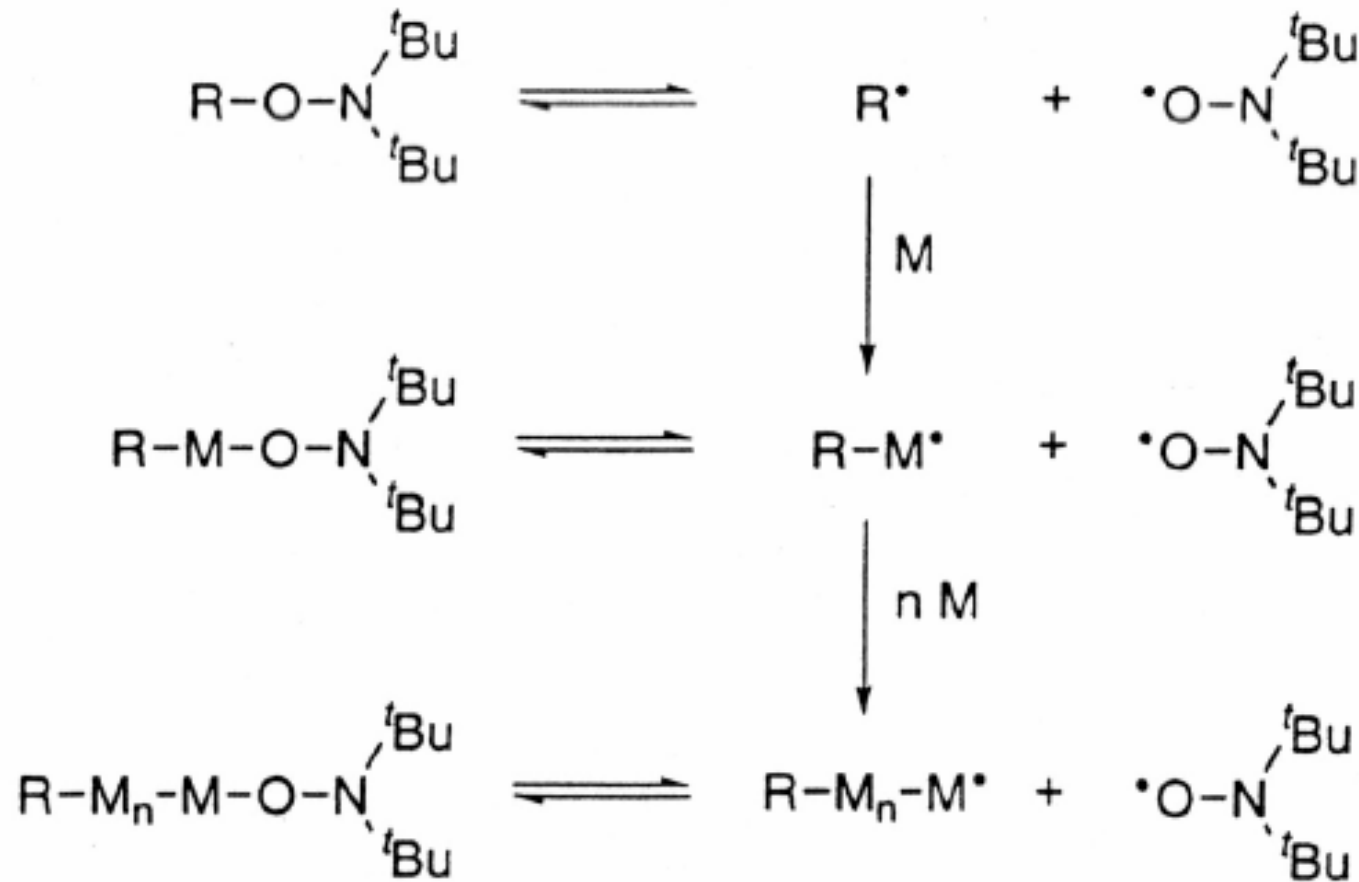


그림 4.2.2 Alkoxyamine을 사용한 리빙라디칼중합반응



# 리빙 라디칼 중합

앞에서 기술한 것처럼 Georges는 스티렌의 라디칼중합에서 TEMPO를 첨가하여 분자량분포가 좁은 고분자가 얻어지는 것을 발견하였다.<sup>1)</sup> 예를 들면, 69시간에서  $M_n = 7800$ ,  $M_w/M_n = 1.27$ 의 고분자가 수율 90%로 생성한다. 이 반응은 우선 95°C로 3.5시간 가열한 다음, 125°C까지 온도를 올려 중합을 진행시키는 이단계과정으로 이루어지고 있으며, 처음의 95°C의 가열과정은 필요하지 않고 한번에 중합온도까지 올려도 좁은 분자량분포의 고분자를 얻을 수 있다. 이 TEMPO를 사용하는 중합 메카니즘은 상세하게 검토되었으며 그의 요점에 대해 설명하겠다.

Hawker는 과산화벤조일(BPO), 스티렌, TEMPO와 반응에 의해 얻어지는 부가물 1을 42%의 수율로 단리(單離)하여 이것을 개시제로하여 스티렌의 중합을 검토한 결과, 생성고분자의 분자량의 계산치와 실측치가 일치하는 것을 보여 이 중합에 의한 분자량의 조절이 가능하다는 것을 보고하였다<sup>15)</sup>(그림 4.2.3). 얻어진 고분자의 개시말단에 결합하고있는 벤조일옥시라디칼과 정지말단에 결합하고있는 TEMPO와 비가 분자량에 관계없이 1 : 1로되기 때문에 부가체의 스티렌-TEMPO 간의 결합이 homolytic으로 개열하여 생성한 라디칼종에 스티렌분자가 삽입하는 중합을 제안하였다.

# 메커니즘

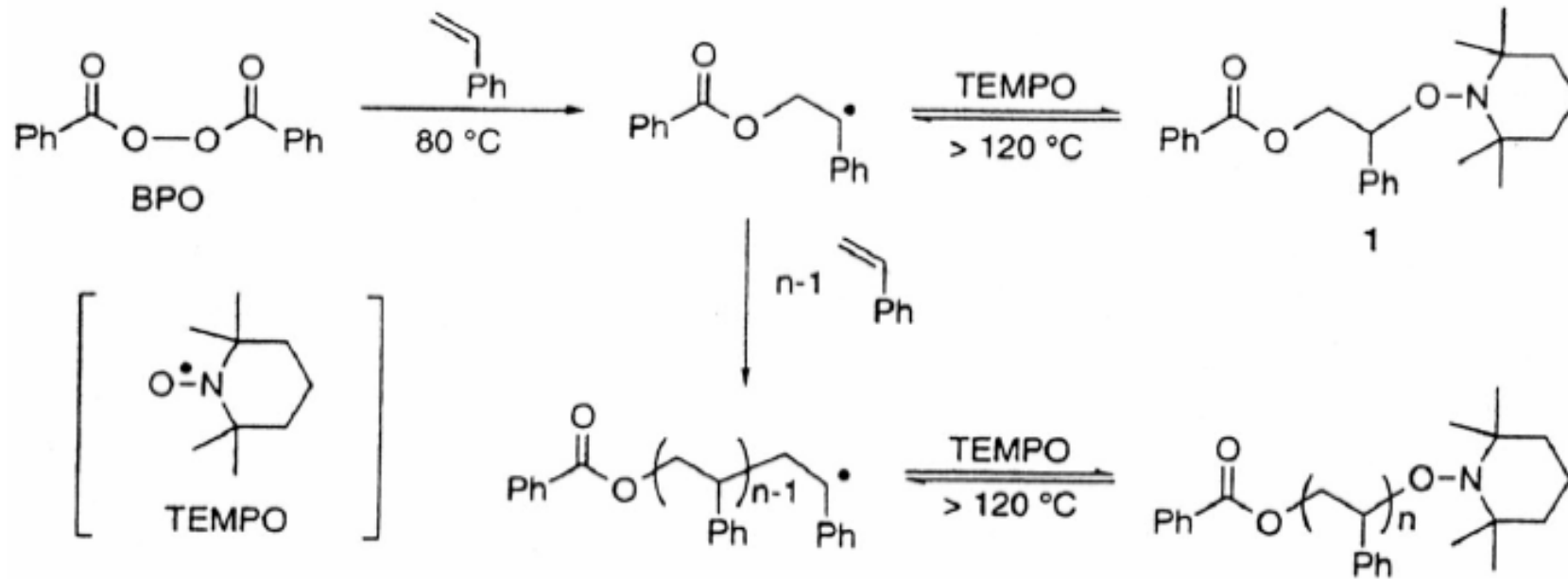


그림 4.2.3 TEMPO/스티렌/BOP 부가물의 생성과 스티렌의 리빙라디칼중합의 반응기구

# 메커니즘

중합의 정지반응에 대해 Priddy는 전술한 이분자 정지 이외에 성장말단의 불균화 메커니즘을 제안하였다.<sup>18)</sup> 리빙폴리머의 실활에 대해서 스티렌유도체를 사용하여 검토되었으며 그 결과 실활률은 치환기의 종류에 상관없이 벤젠고리의 치환기의 위치가 2- < 3- < 4-의 순으로 증가한다.<sup>19)</sup> 이것은 치환기의 크기가 hydroxylamine의 이탈에 의해 성장말단의 실활을 억제하기 때문이다(그림 4.2.4).

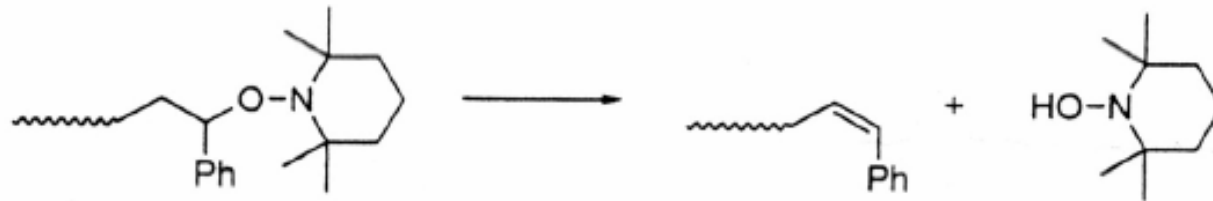


그림 4.2.4 리빙폴리머 실활 메커니즘

# 알콕시 아민의 라디칼 평형

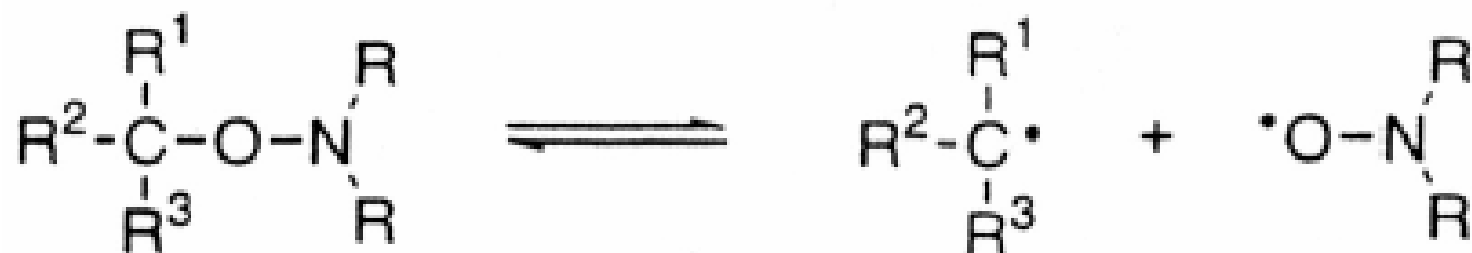
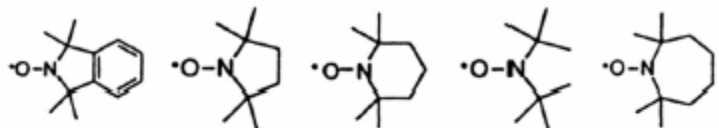


그림 4.2.5 알콕시아민의 라디칼 해리평형

# 라디칼 해리 에너지

표 4.2.1 알콕시아민의 라디칼 해리에너지

알킬기의 구조				Nitroxide의 구조				
$\begin{array}{c} R^1 \\   \\ R^2-C\cdot \\   \\ R^3 \end{array}$								
				C-N-C (degree) <sup>a)</sup>				
				-	107.6	115.3	117.5	118.4
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	라디칼 해리에너지 (kJ/mol) <sup>a)</sup>				
3°	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	75.9	66.2	56.5	51.9	48.9
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CN	-	61.7	-	-	-
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ph	-	80.5	-	-	-
2°	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	105.6	101.1	98.1	92.3	86.7
	CH <sub>3</sub>	Ph	H	-(100)	96.9(71)	-(92)	-(71)	-
1°	CH <sub>3</sub>	H	H	134.0	130.1	130.5	127.7	124.8
Me	H	H	H	165.8	161.9	162.5	159.6	156.6

<sup>a)</sup> Moad의 계산결과(문헌 21a), 괄호 속은 Kazmaier의 data(문헌 21b).

# 라디칼 개시제

해리에 주는 영향은 **nitroxide**의 구조보다 **alkyl** 쪽의 구조에 더욱 영향

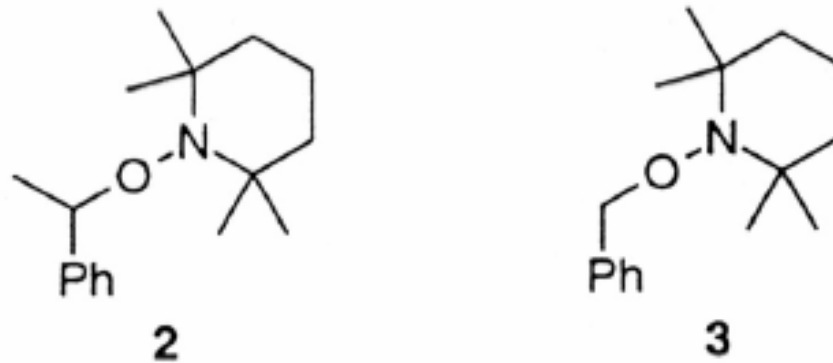


그림 4.2.6 TEMPO 유도체 라디칼 개시제

리빙 라디칼 거동

리빙 라디칼 거동이 작아짐  
분자량 분포: ~2.2

# 말단구조의 조절

두 개시제를 사용하면,  
다른 말단 구조를  
가지는 4종류의 고분자를  
설계/합성 가능

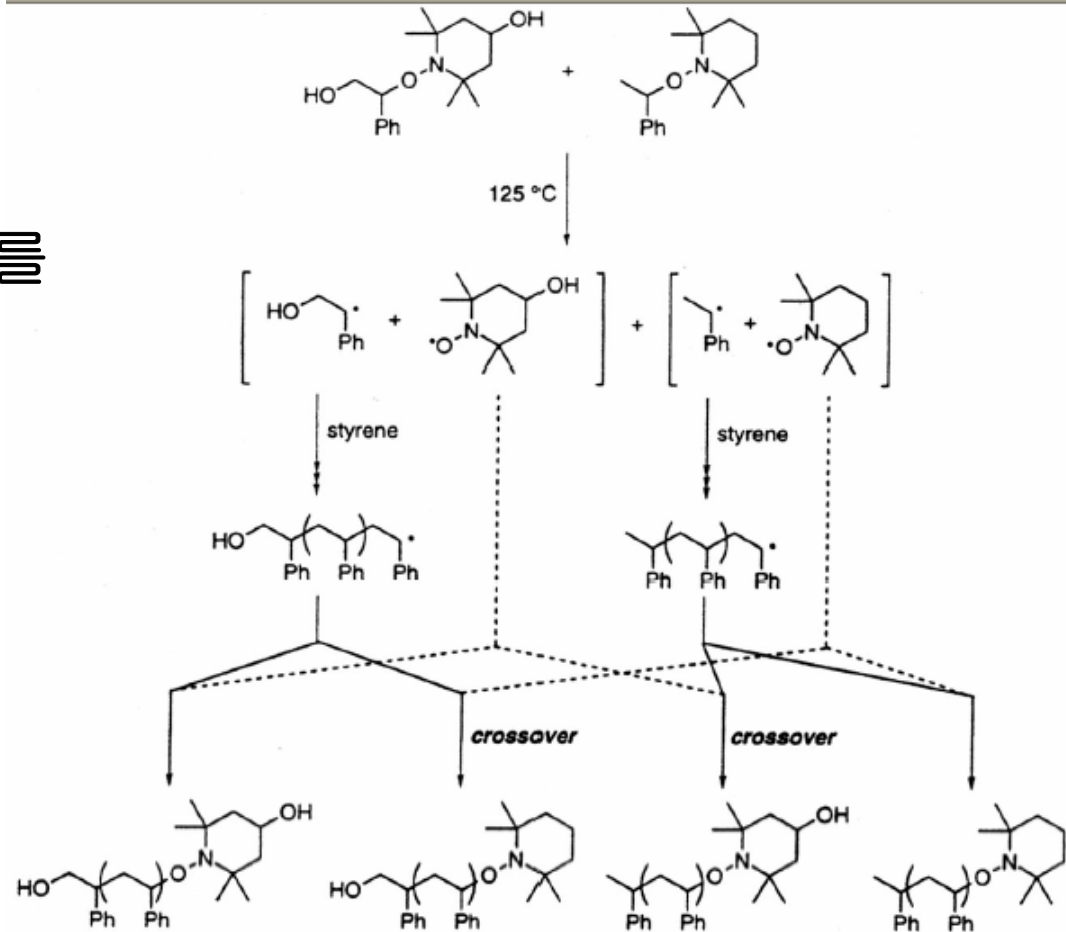
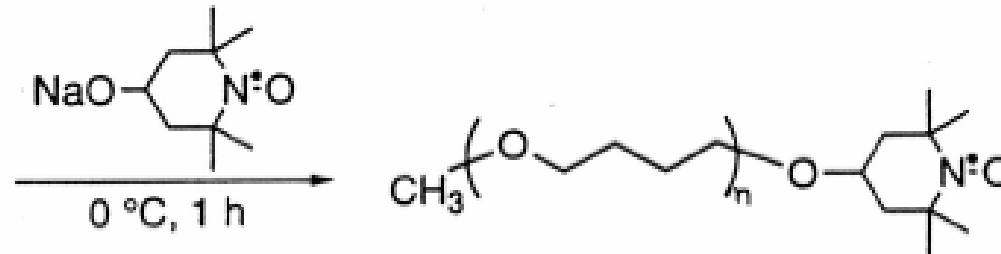
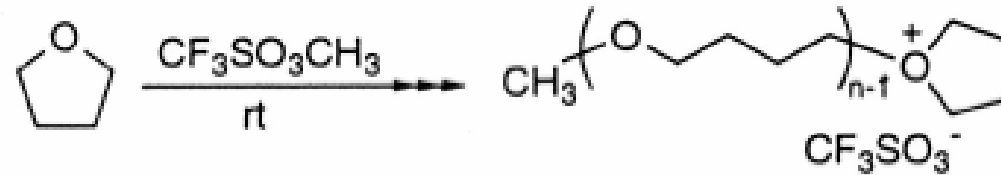


그림 4.2.7 두 종류의 개시제를 사용한 스티렌의 리빙라디칼중합으로 생성한 고분자의 사슬 말단구조

# 블록 공중합체의 합성

## 1) Living cationic polymerization



## 2) Living radical polymerization

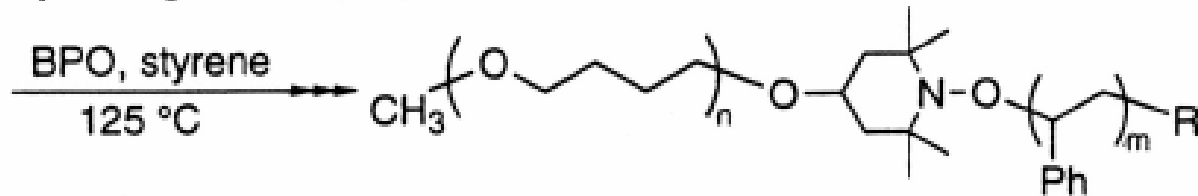


그림 4.2.8 TEMPO 유도체를 사용한 이종(異種)의 중합양식으로부터 블록공중합체의 합성



# 고분자의 설계

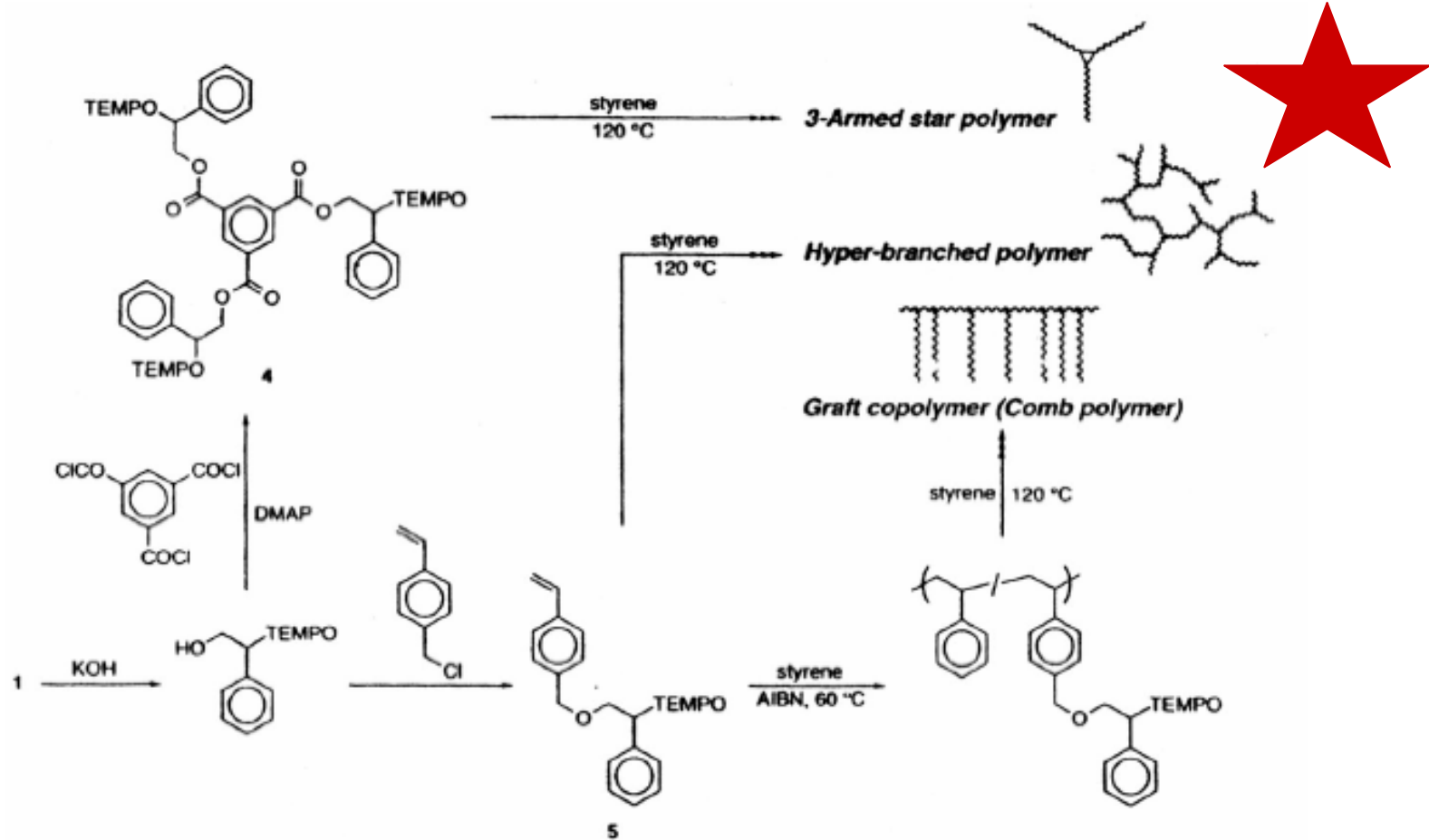


그림 4.2.9 리빙라디칼중합에 의한 여러 가지의 분기구조(分岐構造)를 갖는 고분자의 설계

# 폴리에스테르의 합성

## 2-methylene-1,3-dioxepane의 라디칼 개환중합

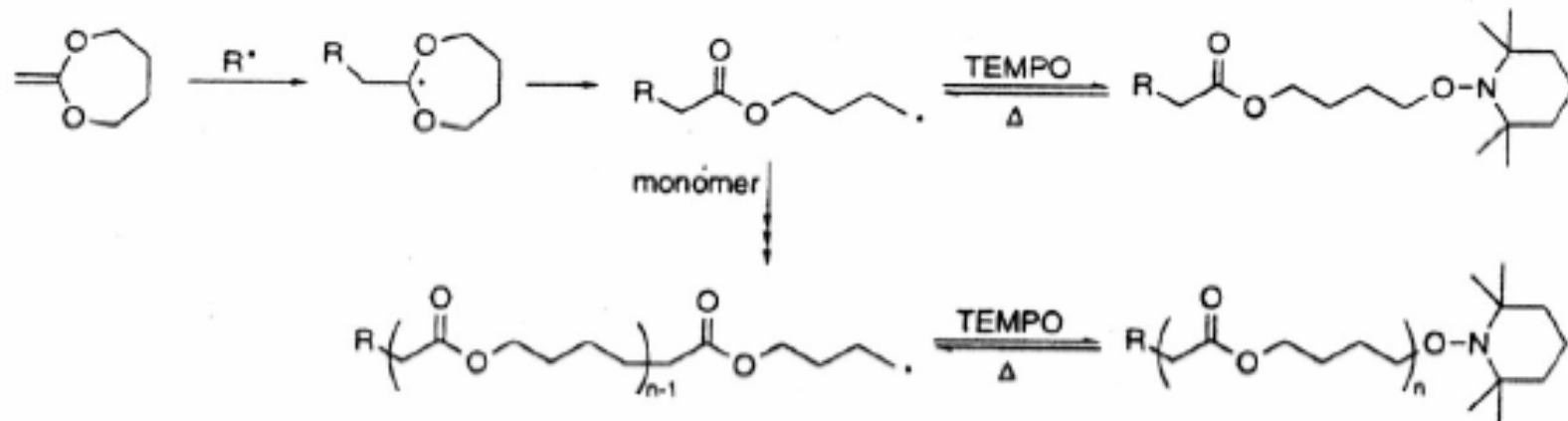


그림 4.2.10 리빙라디칼 개환중합에 의한 폴리에스테르의 합성