



## Chapter 2\_1. 고분자 첨가제의 전개

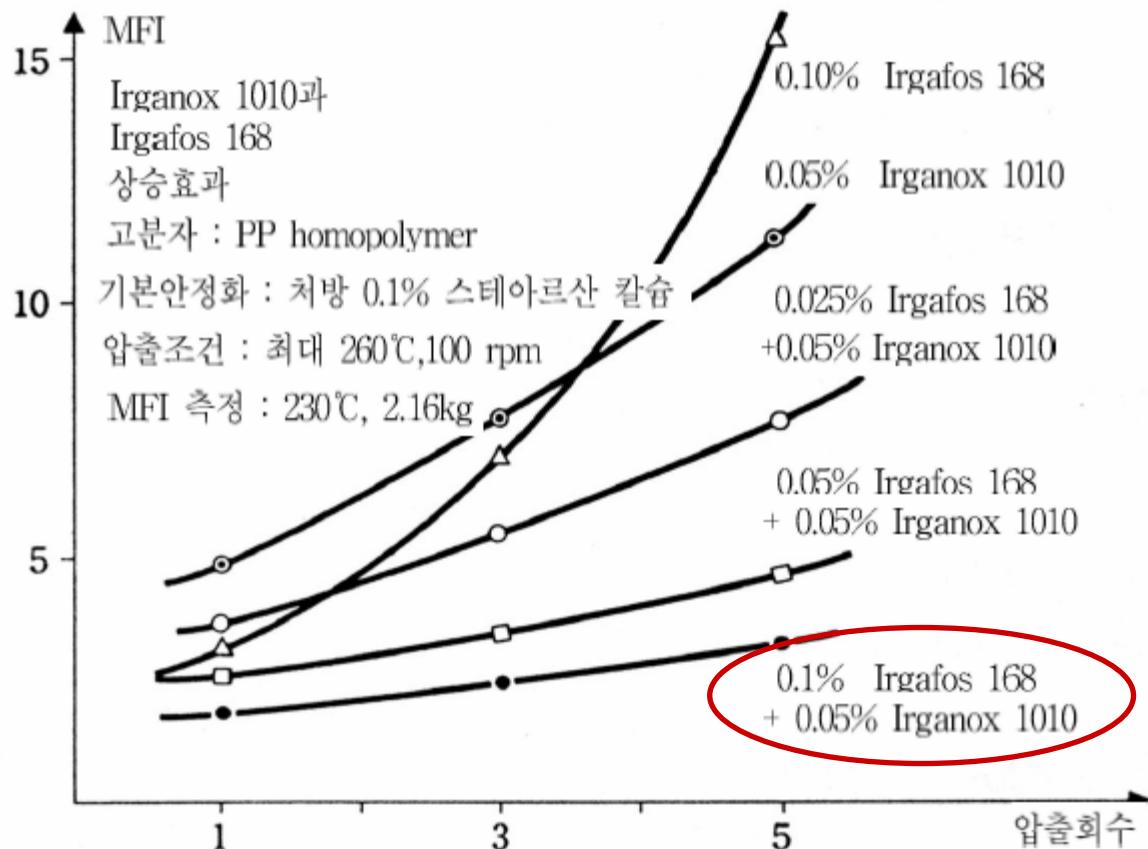
### • Outline of Chapter

- 라디칼 포착제
- 자외선 흡수제
- **Hydroperoxide**의 비라디칼 분해

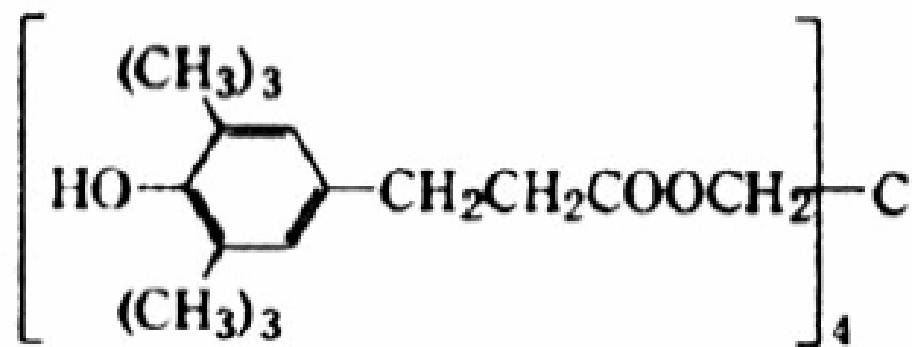
# 라디칼 포착제의 특징

- ① 대표적인 일차산화방지제(라디칼 포착제)로서 대부분의 열가소성수지에 사용된다.
- ② 가공안정성이 요구되는 경우에 이차산화방지제(hydroperoxide 분해제)인 인계 산화방지제와 병용된다. Polyolefin계수지의 가공조건도 점점 가혹하기 때문에 이와 같은 병용이 일반적으로 이용되고 있다. 대표적인 페놀계 산화방지제인 Irganox 1010과 인계 중에 가장 자주 사용되는 Irgafos 168의 polypropylene에 대한 병용 예가 그림 2.1.1에 나타나 있다.
- ③ 고온(예 : 150°C)에서 정적열안정성(靜的熱安定性)을 요구하는 경우, 이차산화방지제인 황계 산화방지제와 병용하면 우수한 효과가 나타난다.
- ④ 많은 종류의 페놀계 산화방지제가 이미 출시되었으며 수지별과 용도별로 사용이 가능하다. 표 2.1.1에 주된 페놀계 산화방지제가 나타나 있다.

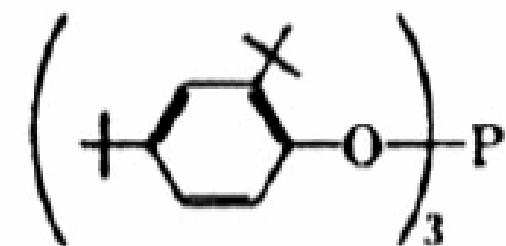
# 페놀계 및 인계 산화방지제의 병용효과



# 대표적 산화방지제의 구조



Irganox 1010

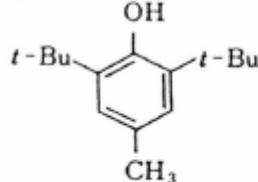


Irgafos 168



# 페놀계 산화 방지제

표 2.1.1 페놀계 산화방지제

No.	구조식	화학명
1		2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol (BHT)

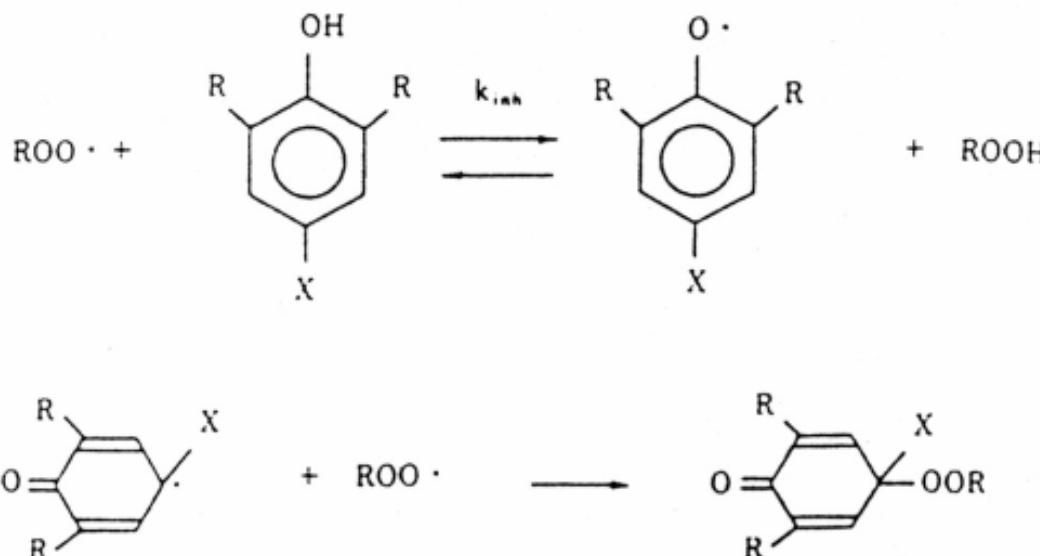


# 작용 메카니즘

Polyolefin계 수지의 자동산화에서 폐놀계 산화방지제가 작용하는 것은



식에 의해 이루어진다. RH(고분자) 대신 폐놀계 산화방지제를 반응시켜 자동산화를 저지할 수 있다. 폐놀계 산화방지제의 작용기구를 알기 쉽게 scheme 1에 나타냈다.



# 작용 메카니즘

페놀계 산화방지제는  $\text{ROO}^{\cdot}$ 를 두 개 포착할 수 있다. 작용기구의 과정중에 생성된  $\text{ROOH}$ 는 수지 용융시에는  $\text{RO}^{\cdot}$ ,  $\text{ROO}^{\cdot}$ ,  $\cdot\text{OH}$  등으로 차례로 분해하여 페놀계 산화방지제가 현저하게 소비된다. 이미 언급한 것처럼, 인계 산화방지제와 병용이 필요한 이유가 여기에 있다. 인계 산화방지제는 수지 용융시에 스스로  $\text{ROOH}$ 와 반응하여 즉시  $\text{ROH}$ 로 변해 과도로 페놀계 산화방지제가 소비되는 것을 막을 수 있다. 작용기구 중에 나타난 페녹시 라디칼(phenoxy radical)의 안정성은 오르토 위치의 치환기에 의해 영향을 받는다. 오르토 위치의 치환기가 크면 페녹시 라디칼은 안정되지만 한편으로 peroxy radical  $\text{ROO}^{\cdot}$ 와 반응성이 떨어진다. 안정성과 반응성이 균형을 갖기 위해 *tert*-butyl기가 치환된 경우가 많다.

# 페놀계 산화방지제의 사용현황

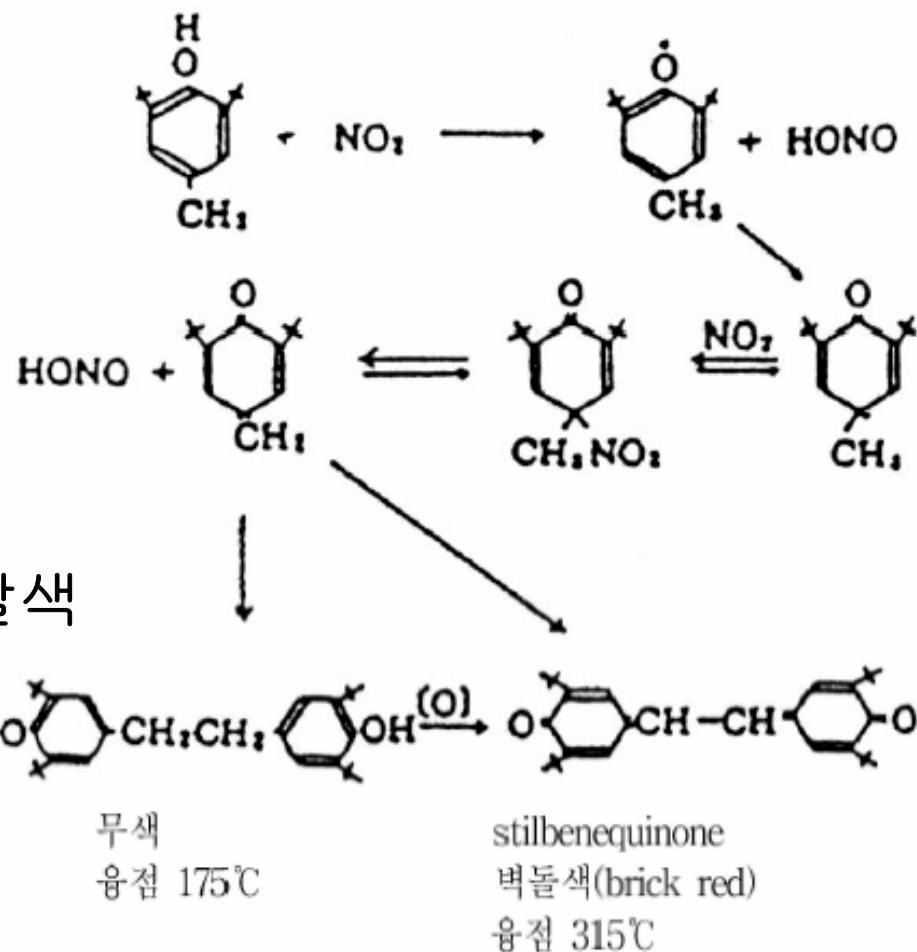
폴리올레핀계 수지의 생산량 증가에 따라 페놀계 산화방지제의 소비량이 증가하는 경향이 있다. 1995년 일본의 페놀계 산화방지제의 년간 판매량은 17,600 톤이다.<sup>1)</sup> 이 중에 BHT가 약 7,000 톤이다(단 이 숫자는 열가소성수지의 영역 이외에 사용된 BHT도 포함되어 있다). 그러나 BHT는 변색과 휘발성 문제에 의해 감소하는 추세이다.

일부 폴리프로필렌 필름 용도에서는 오히려 높은 휘발성이 바람직하여 200~300 ppm의 농도로 사용되는 경우가 있다. Irganox 1010과 Irganox 1076 등의 고분자량 타입의 산화방지제와 새로운 needs에 대응하는 페놀계 산화방지제가 증가하는 경향이다.

Sumilizer GA 80, ADK STAB AO-80은 황계 산화방지제와 병용하여 높은 레벨의 오븐라이프(oven life)를 준다. Irganox 3114는 talc 등의 filler가 사용된다. 이와 같이 각 종 용도의 needs에 따라 페놀계 산화방지제가 선택된다.

# 사용상 문제점 착색

## NO<sub>x</sub> 가스착색메커니즘

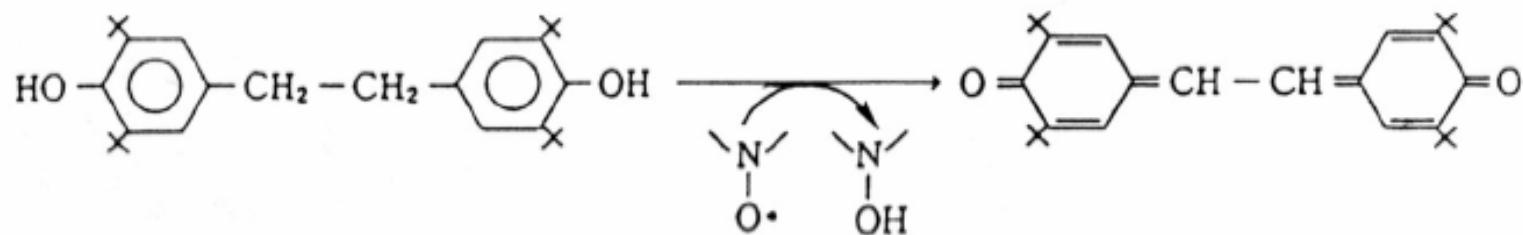
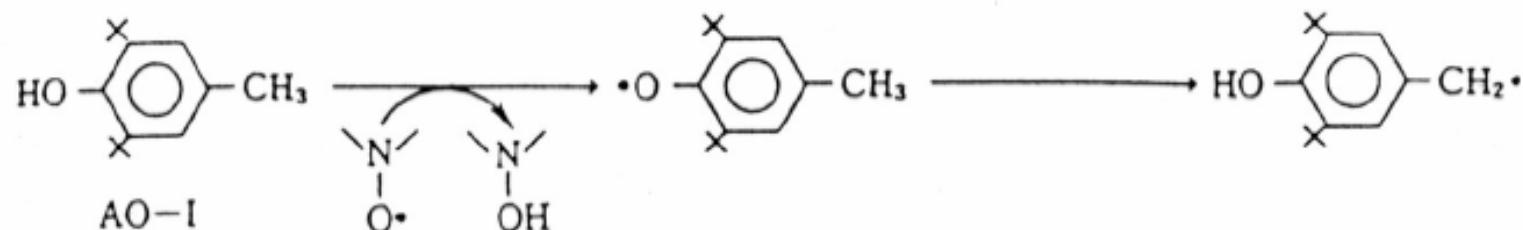


### Scheme 2 폐놀계 산화방지제의 착색기구

Prof. Jin-Heong Yim

# 사용상 문제점\_착색

아미드형 첨가제 (**>NH**)에 의한 착색 메커니즘



Scheme 3 HALS에 의한 BHT의 변색기구

# HALS (Hindered Amine Light Stabilizer)

---

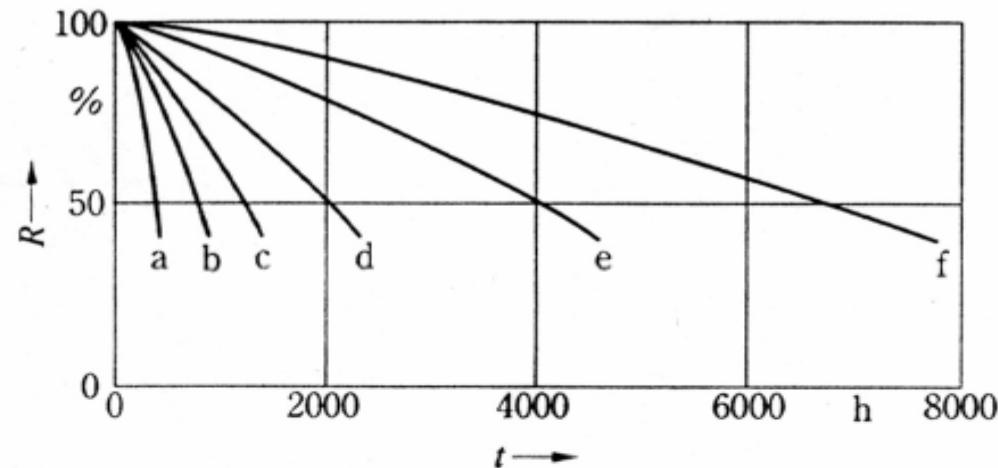
## (1) 특징

- ① 폴리올레핀계, ABS, 엔지니어링 플라스틱 등 대부분의 열가소성수지의 열안정화에 유효하다. 그럼 2.1.2에 HALS의 내광안정제로서 탁월한 효과의 한 예를 benzotriazole계 자외선 흡수제(UVA-1), 니켈계 소광제(消光劑)(Ni-1) 등과 비교하여 나타내고 있다.<sup>4)</sup>
- ② 저분자량 타입의 HALS와 고분자량 타입의 HALS와 구별되어 사용되지만, 병용에 의해 얇은 것, 두꺼운 것, 모든 용도의 광안정화가 가능하다.



# HALS

R: 잔존항장력



a : 0%, b : 0.5% UVA-1, c : 0.5% Ni-1

d : 0.5% BZ-1, e : 0.25% TINUVIN 770, f : 0.5% TINUVIN 770

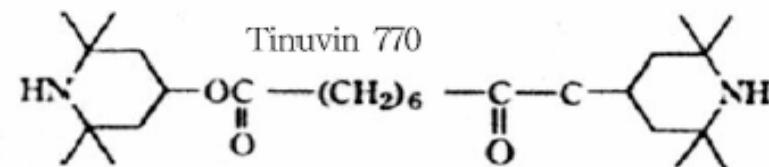


그림 2.1.2 30 $\mu\text{m}$  두께 폴리프로필렌 테이프의 잔존항장력(殘存抗張力) (R)  
(Xenotest 150, 0.1% AO-1)

# 장기 열안정제로서의 HALS

고분자 :

LDPE homopolymer, 필름 용도  
안정제 무첨가

Test sample :

200 $\mu\text{m}$  blow film

평가기준 :

100°C에서 잔존신장률이 50%가 되는 일수(日數)

무첨가

0.05% Irganox 1010

17

280

0.05% Irganox 1035

220

0.05% Irganox 1076

190

0.05% Tinuvin 6221D

350

0.05% Chimassorb 944

350

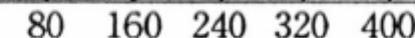


그림 2.1.3 폴리에틸렌의 장기 열안정제로서 HALS

- ③ 고분자량 타입의 HALS는 120°C 이하의 온도에서 폐놀계 산화방지제와 동등하거나 더 이상의 오븐라이프를 얻을 수 있다.

# HALS의 작용기구

한마디로 말하면 HALS의 작용 메카니즘은 아직까지 논의 중에 있다고 할 수 있다. 여러 가지 연구결과 HALS의 메카니즘에서 두 가지 중요한 점은 다음과 같다.

- ① ROOH를 라디칼 분해하여 >NO ·로 변환
- ② >NO ·에 의한 R ·와 ROO ·의 촉매적 제거

②에서 >NO ·의 재생을 포함한 촉매적 안정화 사이클을 Denisov 사이클이라고 한다<sup>5)</sup>(그림 2.1.4).

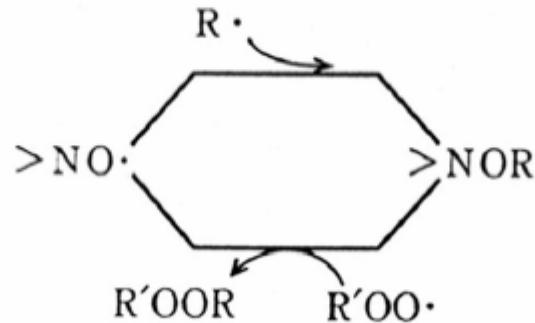
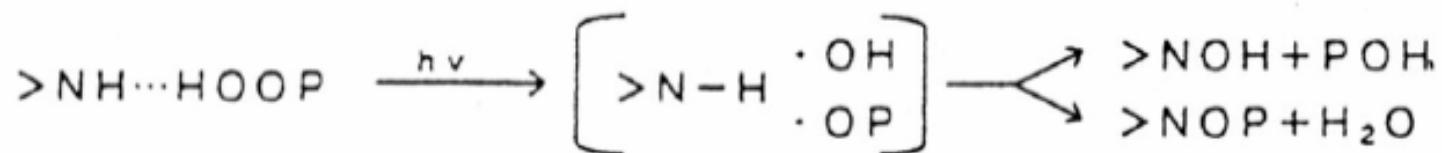


그림 2.1.4 Denisov 사이클

# HALS의 작용기구

페놀계 산화방지제도 HALS와 같이 라디칼 포착제이지만, HALS의 내광성은 페놀계 산화방지제의 6~10배다. 이것은  $\text{>NO}\cdot$ 의 재생을 포함한 촉매적 안정화 사이클에 의해 설명된다. 기타 HALS의 안정화 메카니즘으로 다음과 같은 HALS의 전하이동착체 형성 설이 있다.



# HALS의 시장동향

HALS의 시장규모는 95년에 약 2,800 톤이다. 90년과 비교하여 약 30~40%가 증가되었다. 자외선 흡수제가 약 3,800 톤(95년 기준)이지만, 증가폭으로 볼 때, HALS가 자외선 흡수제로 대체될 가능성이 크다. 특히 폴리올레핀계 수지의 신장률이 크다. 표 2.1.2에 현재 출시된 HALS를 나타내고 있다.<sup>6)</sup>

1974년 10월에 Tinuvin 770을 Ciba Geigy(현재 Ciba specialty chemicals)와 Sankyo(三共) 공동으로 개발한 것이 HALS의 시작이다. 처음에는 Tinuvin 770의 성능이 완전하다고 생각했지만 Tinuvin 770이 폴리프로필렌 양탄자의 광안정제로 사용될 경우 latex의 backing으로 이행하는 문제점이 나타났다.<sup>5)</sup>

이태리의 Chimosa사는 Chimassorb 944를 발매하여 폴리프로필렌 양탄자용으로 널리 사용하였다. 이것은 대표적인 고분자량 HALS이며 현재는 폴리프로필렌 양탄자용, 자동차 용도, 농업용 폴리에틸렌 필름 등에 광범위하게 사용되며 단독 또는 HALS와 병용하여 사용되고 있다. Tinuvin 622는 광산화되어 >NO·체가 되면 저분자량형으로 되

# HALS계 광안정제

표 2.1.2 Hindered amine계 광안정제

No.	화학구조	화학명	분자량
1		Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) sebacate <b>(Tinuvin 770)</b>	480
2		Bis-[N-methyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl] sebacate	508
3		Bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)- 2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)- 2-n-butyl malonate	685
4		Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)- 1,2,3,4-butane tetracarboxylate	792
	(ADK STAB LA-57)		



# HALS계 광 안정제

5	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COO}-\text{R} \\   \\ \text{CH COO}-\text{R} \\   \\ \text{CH COO}-\text{R} \\   \\ \text{CH}_2\text{COO}-\text{R} \end{array}$ <p><math>\text{R} = \text{--}\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_3\text{--}</math></p> <p>(ADK STAB LA-52)</p>	Tetrakis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)-1,2,3,4-butane tetracarboxylate	900
6	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\   \\ \text{O} \\    \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{R}_1\text{O--C--CH}_2\text{--CH} \\   \\ \text{O} \\    \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{R}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p><math>(\text{R}_1 : \text{--}\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_3\text{--}, \text{R}_2 : \text{--C}_{12}\text{H}_{27})</math></p> <p>(ADK STAB LA-67)</p>	(Mixed 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinyl/tridecyl)-1,2,3,4-butane tetracarboxylate	900
7	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\   \\ \text{O} \\    \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{R}_1\text{O--C--CH}_2\text{--CH} \\   \\ \text{O} \\    \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{R}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{N--CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p><math>(\text{R}_1 : \text{--}\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_3\text{--}, \text{R}_2 : \text{--C}_{12}\text{H}_{27})</math></p> <p>(ADK STAB LA-62)</p>	(Mixed 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidinyl/tridecyl)-1,2,3,4-butane tetracarboxylate	900



# HALS계 광 안정제

8	 (ADK STAB 68)	Mixed [2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinyl]/ $\beta$ , $\beta$ , $\beta'$ , $\beta'$ -tetramethyl-3,9-[2,4,8,10-tetraoxaspiro(5,5)undecane]diethyl]-1,2,3,4-butane tetracarboxylate	약 1900
9	 (ADK STAB 63)	Mixed{1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl}/ $\beta$ , $\beta$ , $\beta'$ , $\beta'$ -tetramethyl-3,9-[2,4,8,10-tetraoxaspiro(5,5)undecane]dimethyl)-1,2,3,4-butane tetracarboxylate	약 2000
10	 (Chimassorb 944)	Poly[(6-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)imino-1,3,5-triazo-2,4-dyl)[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)imino]hexamethylene(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)imino]	2500 이상
11	 (Tinuin 622)	Succinic acid dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine	>3000 축합물



# HALS의 사용상 주의점

---

HALS의 사용상 주의점은 다음과 같다.

① 폐놀계 산화방지제의 수지 착색을 촉진하는 경우가 있다. 폐놀계 산화방지제는 염기성이 높은 HALS와 병용하면 quinone체로 변화가 촉진된다. 폐놀계 산화방지제 중 -OH의 H가 더욱 떼어지기 쉽게 되어 과잉의 phenoxy 라디칼이 발생하여 quinone체와 같은 이량체가 생성되기 쉬워진다. pKa 레벨이 높은 Tinuvin 770( $pKa = 9.0$ )과 BHT와 병용에 특히 주의해야 한다. >NOR 타입의 Tinuvin 123은  $pKa = 4.2$ 이며 변색 문제가 떨어지는 경향이 있다.

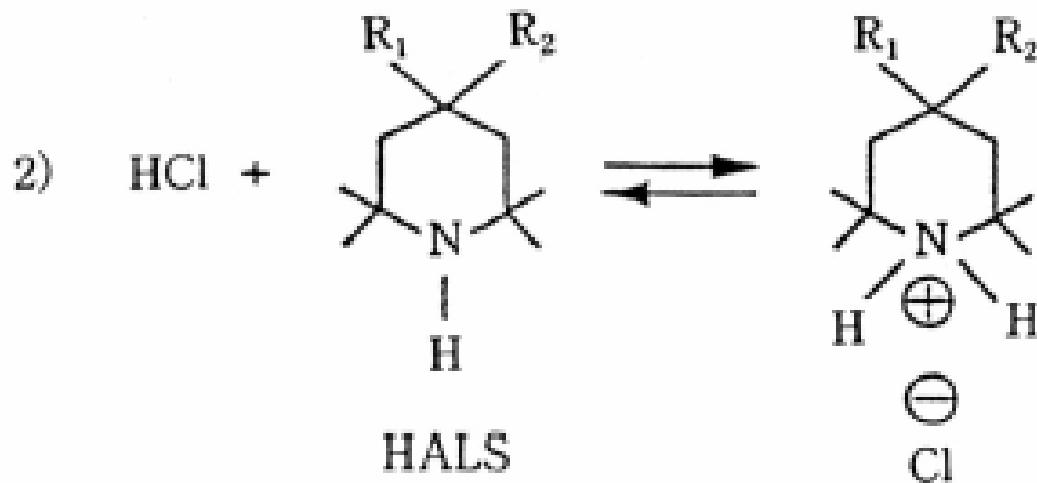
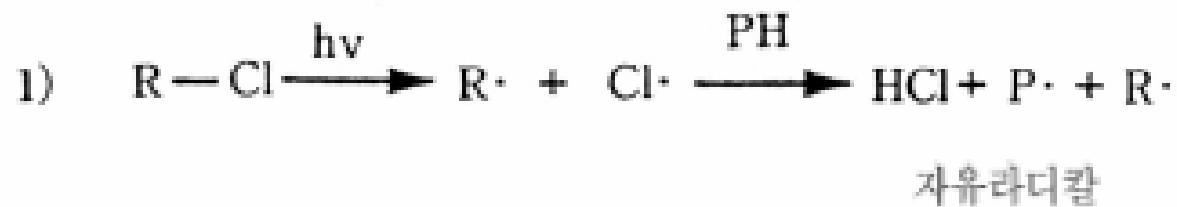
# HALS의 사용상 주의점

② 할로겐계 chemical(난연제와 농약)과 접촉하면 내광성이 떨어진다. 이것도 HALS의 염기성이 영향을 준다고 생각되며 >NH 타입 HALS는 할로겐과 반응하여 >NBr, >NCI 등이 되어 고분자 라디칼의 포착능력을 삼실하게 된다. Scheme 4를 참조하기 바란다. 농업용 폴리에틸렌필름의 frame work와 접한 곳은 더욱 열화하기 쉬우며 이 부분은 토양 훈증제(熏蒸劑) 또는 살충제가 체류하기 쉽고 열과 stress(특히 금속의 frame work의 경우)가 많은 장소이므로 주의가 필요하다.

이 경우도 >NR이나 >NOR 타입 HALS의 사용을 고려해야 한다. 또한 할로겐계 chemical의 영향을 억제하기 위해 보조 첨가제인 스테아르산 칼슘, ZnO나 hydmtalcite를 병용할 수 있다.

③ 최근 자동차 grade를 중심으로 금형 오염과 포킹 문제가 지적되고 있으며 이것도 >NH 타입의 저분자량형 HALS가 관련되어 있다. 자동차 grade는 내광성 요구기준이 높고 자연히 내광안정제가 많이 첨가되는 경향이 있다. 그것이 범퍼(bumper)나 내장재 성형시에 안료의 분산제인 스테아르산이나 스테아르산 칼슘 중 스테아르산과 반응으로 염을 형성하여 표면으로 이행한다.

# HALS의 사용상 주의점



Scheme 4 Cl계 chemical을 내광안정제로 사용할 경우 유해한 작용

# 자외선 흡수제의 특징과 작용기구

## (1) 특징

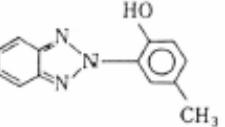
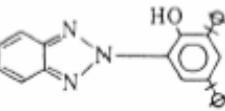
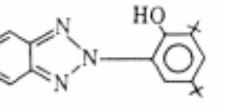
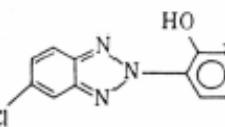
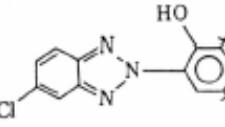
- ① 최대흡수파장이 320~350 nm이며 열가소성수지가 가장 영향을 많이 받는 영역의 자외선을 흡수한다.
- ② 자신이 열이나 빛에 안정하다.
- ③ Benzotriazole계와 benzophenone계가 많이 사용되고 있으며 여러 가지 종류의 수지에 사용된다.
- ④ Hindered amine계와 병용에 의해 상승효과가 기대된다.
- ⑤ 병(Bottle) 등에 첨가되어 내용물의 변질방지에도 기여한다.

## (2) 작용기구

플라스틱에 유해한 자외선을 흡수하여 무해한 운동에너지, 열에너지로 변환시켜 효과를 나타낸다.



# Benzotriazole계 자외선 흡수제

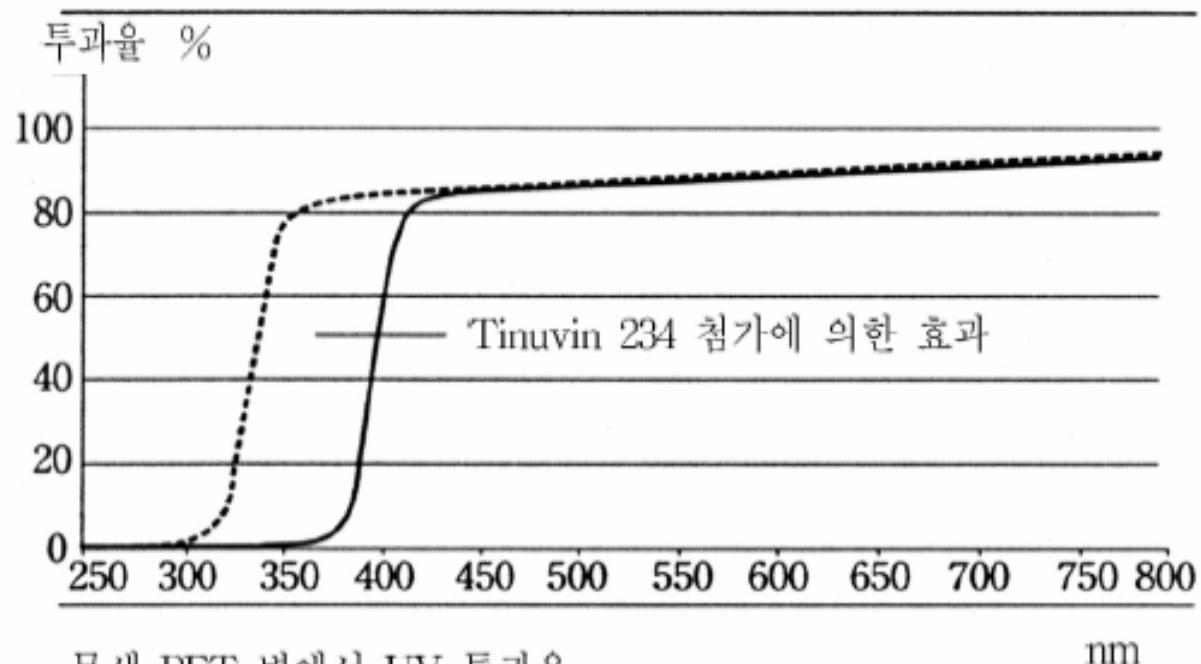
No.	화학구조	화학명
1		2-(2'-Hydroxymethylphenyl)benzotriazole
2		2-[2'-(Hydroxy-3',5'-bis(α,α-dimethylbenzyl)phenyl]benzotriazole
3		2-(2'-Hydroxy-3',5'-dibutylphenyl)benzotriazole
4		2-(2'-Hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole
5		2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)-5-chlorobenzotriazole



# Benzophenone계 자외선 흡수제

No.	화학구조	화학명
1		2,4-Dihydroxybenzophenone
2		2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone
3		2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulfonic acid
4		2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenone
5		2-Hydroxy-4-n-dodecyloxybenzophenone
6		Bis(5-benzoyl-4-hydroxy-2-methoxyphenyl) methane

# 자외선 흡수제의 사용 예



무색 PET 병에서 UV 투과율  
UV-VIS Spectroscopy, 병 두께 :  $350\mu\text{m}$   
... PET 병  
— 0.25% Tinuvin 234가 첨가된 PET 병

그림 2.2.1 PET병과 자외선 흡수제

# 자외선 흡수제의 사용시 문제점

---

- ① 알칼리토류금속이나 중금속과 반응하여 주로 착체를 만들어 착색하는 경우가 있다. 자외선 흡수제를 사용하여 황색이나 기타 색의 착색을 나타내는 경우 착체형 성도 의심할 필요가 있다.
- ② Benzophenone계에서는 융점이 50°C인 것도 있어 덩어리가 발생하는 문제가 있다.
- ③ 분자량이 200~400 사이의 비교적 저분자량의 자외선 흡수제가 많고 첨가량을 증가시키면 blooming 등의 문제가 발생하기 때문에 주의해야 한다.
- ④ 자외선 cut 능력은 플라스틱 두께에 크게 의존된다. 그럼 2.2.2는 대표적인 benzophenone계 광안정제를 사용하여 필름 두께의 저하에 의해 자외선 흡수제의 자외선 cut 능력이 매우 떨어지는 것을 나타내고 있다.

# 자외선 흡수\_첨가량, 두께

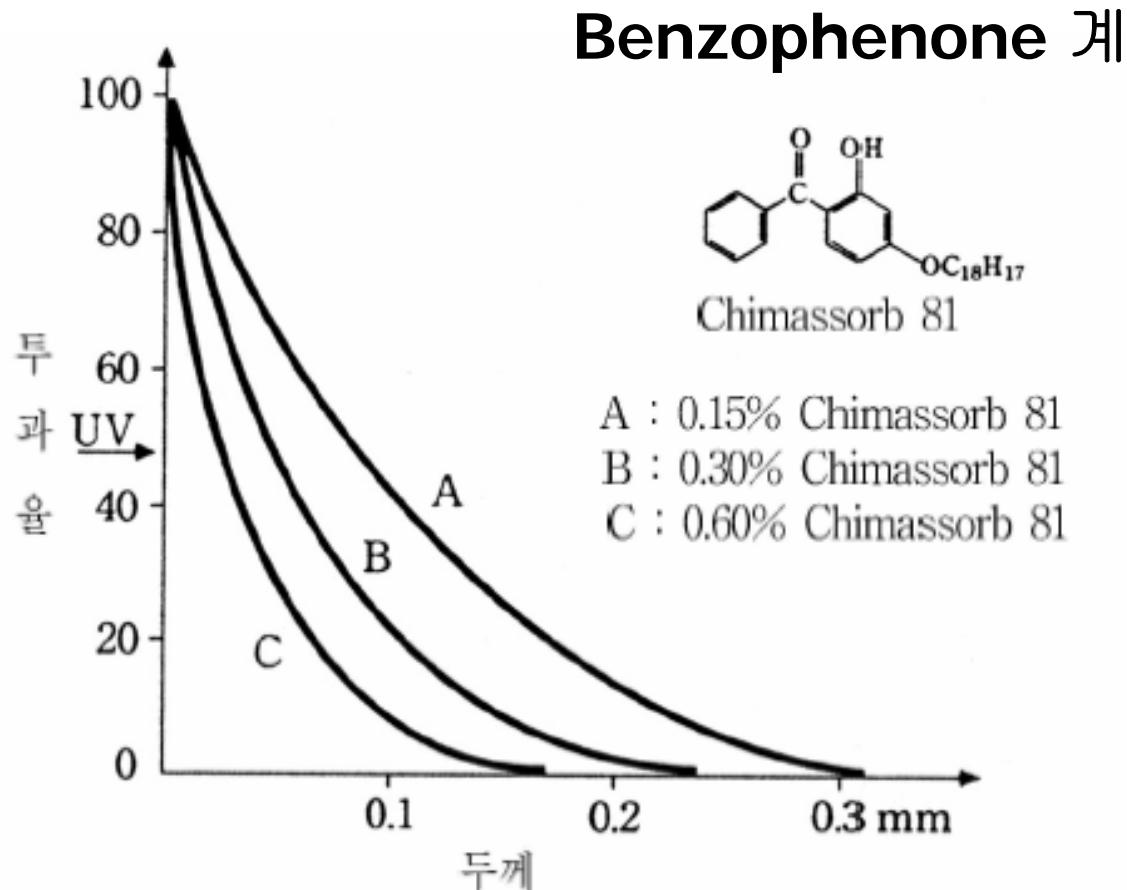


그림 2.2.2 플라스틱 두께-자외선 흡수제 첨가량-자외선 cut율의 관계

# Hydroxyperoxide의 비라디칼 분해

고분자의 산화열화방지에서 가장 중요한 것은 열화 초기단계에서 반응을 정지시켜 자동산화를 제어하는 것이다. 특히 자동산화는 ROOH가 라디칼로 분해되면 계내의 라디칼 수가 급격히 증가하기 때문에 ROOH의 비라디칼 분해는 고분자의 안정화에 매우 중요하다.

폴리올레핀의 안정화에 사용되는 ROOH의 비라디칼 분해능력을 나타내는 첨가제는 hindered amine계 광안정제(HALS), 황계 산화방지제, 인계 산화방지제가 있다. 각각의 작용기구가 다르기 때문에 고분자의 안정화에서 실제 사용목적은 크게 다르며 HALS는 내광 및 내열안정제, 황계 산화방지제는 내열안정제, 인계 산화방지제는 가공안정제로서 사용된다. 폴리올레핀의 제조, 가공기술이 눈부시게 발전하는 가운데 최근 고성능 인계 산화방지제의 수요가 확대되고 있다.

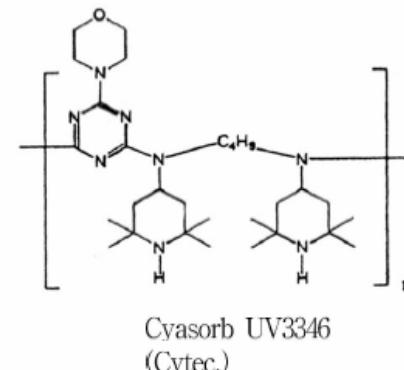
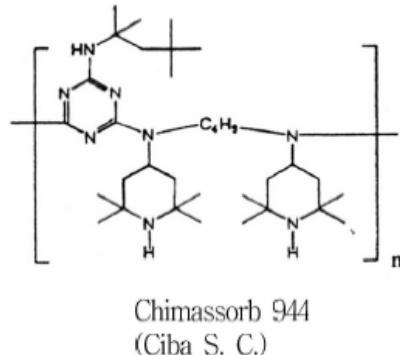
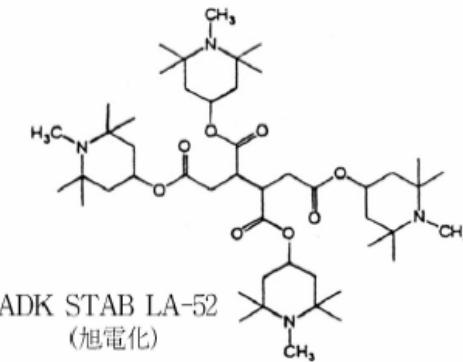
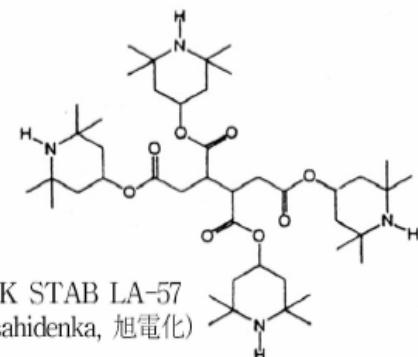
# HALS

현재까지 해명된 HALS의 작용기구로서 HALS로서 그의 기본골격보다 오히려 수종의 HALS 산화체를 활성본체로 생각된다. 기본골격과 산화체는 소광능력도 있고 병용하는 첨가제와 상호작용도 다수 보고되었으며 실제의 작용기구는 매우 복잡하다. 이 때문에 HALS 작용기구 전체의 내용이 해명되지는 않지만, 활성을 갖은 HALS 산화체를 중심으로 하는 라디칼 포착이 내후(耐候) 안정제로서 사용할 경우 주된 작용이라고 생각된다.

라디칼 포착능력과 더불어 HALS의 ROOH 비라디칼 분해능력도 옛날부터 잘 알려져 있다. 최근 비교적 저온에서 실시되는 폴리프로필렌의 내열 안정성 촉진시험으로 HALS에 의해 우수한 효과가 나타난다는 것이 알려졌으며 열안정제로서도 주목을 받게 되었다. 지금까지 HALS는 ROOH 비라디칼 분해제로서 적극적으로 안정화에 사용되는 일은 거의 없다. HALS가 어느정도 ROOH의 비라디칼 분해제로 또는 라디칼 포착제로 작용하는 것인지 분명하지 않으며 작용기구에 불분명한 점이 많다.

# HALS

모든 HALS의 내열 안정화 효과가 같은 형태로 나타내는 것이 아니기 때문에 시판된 HALS 중에 비교적 열안정화 효과가 높고 내열 안정화제로 기대되는 것이 그림 2.3.1에 나타나 있다.



# 황계 산화방지제

황계 산화방지제가 갖는 2가의 황원자는 6가까지 산화되기 때문에 처음에 2개의 ROOH를 분해할 수 있다. 더구나 산화가 진행되면 산이 생성하여 그것이 촉매적으로 ROOH의 이온적 분해를 촉진할 수 있다. 이것이 다른 ROOH 분해제와 큰 상이점이다.

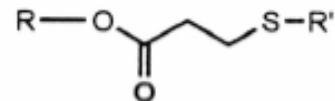
황계 산화방지제는 폐놀계 산화방지제와 병용하면 다른 경우에서 볼 수 없는 큰 상승효과를 발휘하여 폴리올레핀의 열안정성을 크게 향상시킬 수 있기 때문에 높은 내열 용도로 널리 흥용된다. 이 경우는 황계 산화방지제의 ROOH의 비라디칼 분해뿐만 아니라 황계 산화방지제의 산화과정에서 thiol류가 폐놀계 산화방지제를 재생하기 때문이다.

폐놀계 산화방지제는  $\text{ROO} \cdot$ 를 포착하여 폐녹시 라디칼을 생성해도 thiol류가 수소를 공여하여 폐놀계 산화방지제를 재생하기 때문에 반복하여  $\text{ROO} \cdot$ 를 포착함으로써 큰 상승효과를 발현할 수 있다.

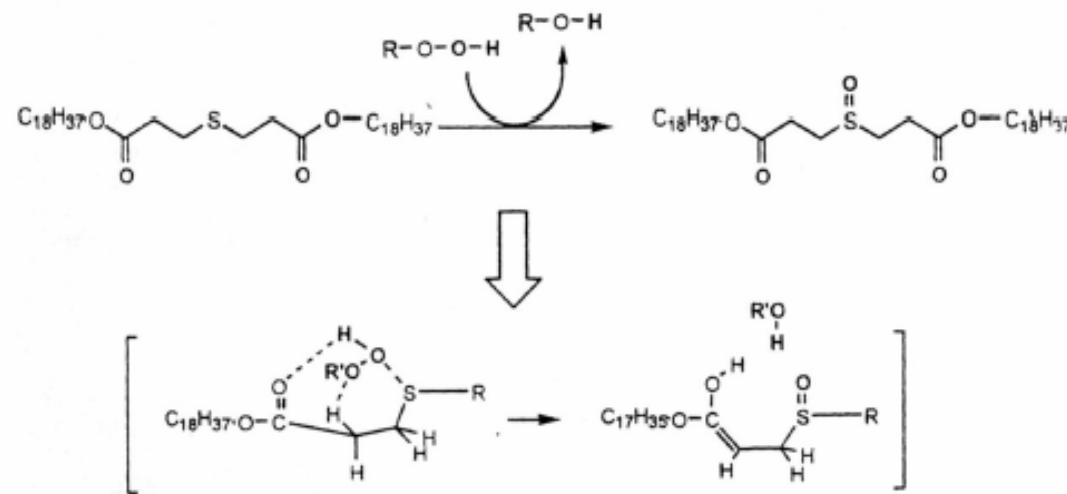


# 황계 산화방지제

황계 산화방지제로는

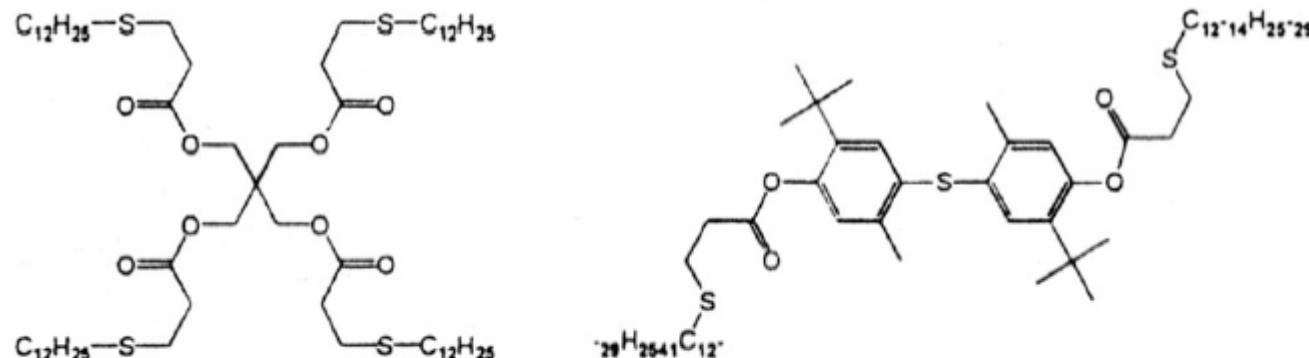
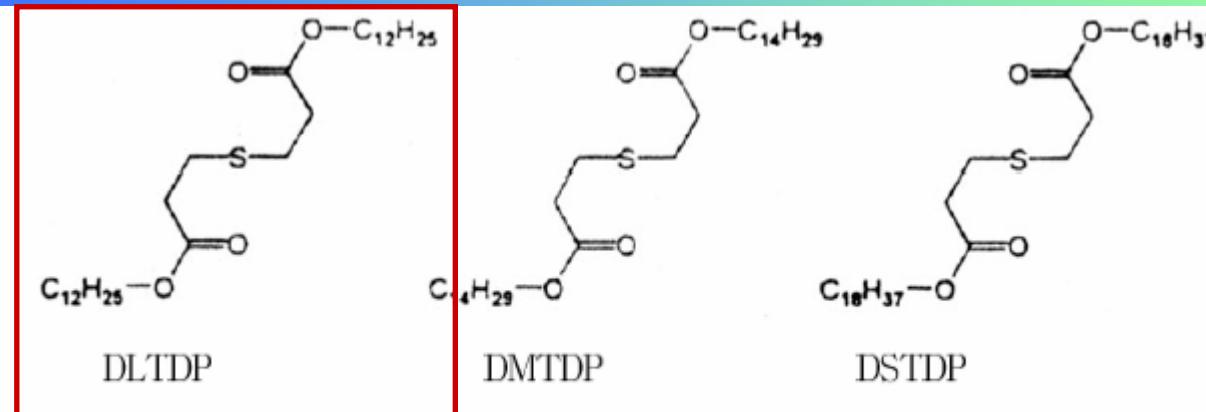


과 같은 일반식에 해당하는 화합물의 산화방지 효과가 높다. 이것은 황원자에 프로피온  
산 에스테르 구조가 결합하면,



와 같은  $\text{ROOH}$ 와 분자간 상호작용을 일으키기 쉽고,  $\text{ROOH}$ 와 반응효율이 좋아지기 때문  
이며 시판된 많은 황계 산화방지제가 이 구조를 갖고 있다.

# 황계 산화방지제



ADK STAB AO-412S  
(旭電化)

ADK STAB AO-23  
(旭電化)

그림 2.3.2

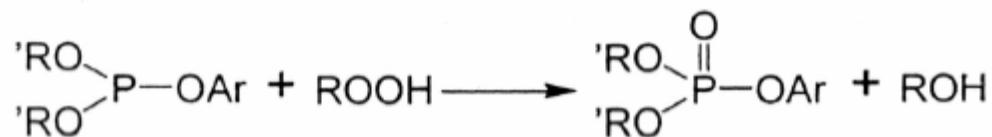


# 인계 산화방지제

가열용융하여 성형가공되는 폴리올레핀은 적절한 첨가제가 배합되지 않으면 기계 전단력과 산화에 의해 주쇄의 절단이 일어나 용융점도가 변화하여 가공조건을 불안정하게 하며 제품착색이나 물성저하를 일으키는 일이 많다. 가공시의 열화방지를 위해 ROOH와 반응성이 높은 인계 산화방지제가 많이 사용된다. 최근 고품질의 폴리올레핀 제품을 설계할 경우 인계 산화방지제의 중요성이 인식되고 있으며 첨가제 시장중 신제품개발이 활발한 분야이다.

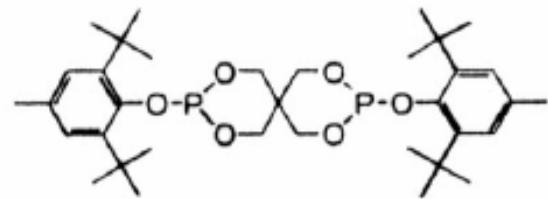
## (1) 구조와 특징

인계 산화방지제는 3가의 인화합물이 사용되며 안정화기구는

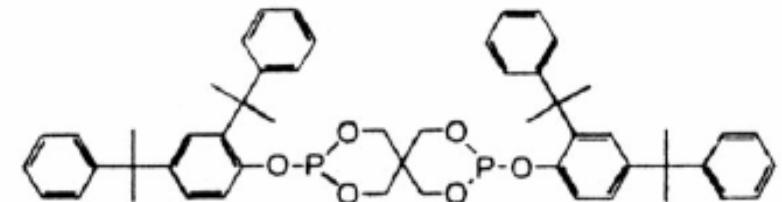


와 같이 이온적으로 ROOH를 무해한 알코올로 분해하여 5가의 인화합물이 된다.

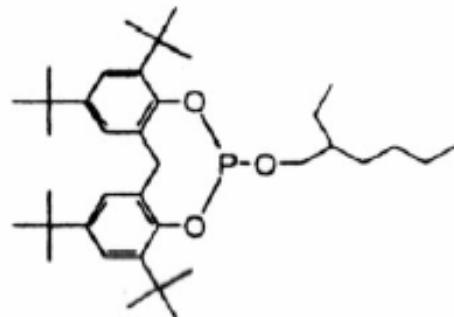
# 인계 산화방지제



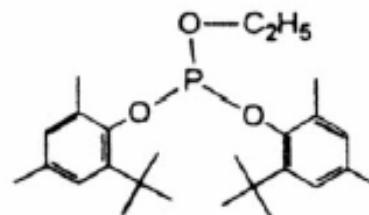
ADK STAB PEP-36  
(旭電化)



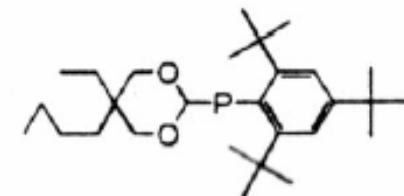
ADK STAB PEP-45  
(旭電化)



ADK STAB HP-10  
(旭電化)



Irgafos 38  
(Ciba S. C.)



Ultranox 641  
(GE)



# 인계 산화방지제\_사용예

페놀계 산화방지제의 결점은 열이나  $\text{NO}_x$ 에 의해 산화되어 생성하는 quinone계 화합물에 의한 착색이다. 대책으로는 ADK STAB AO-80과 같은 착색이 어려운 페놀계 산화방지제를 사용하거나 quinone계 화합물의 생성을 억제하는 인계 산화방지제의 병용이 이루어지고 있다. 예를 들면, 그림 2.3.5에 나타난 것처럼 페놀계 산화방지제에 의한 착색은 인계 산화방지제를 첨가한 것만큼 억제된다.

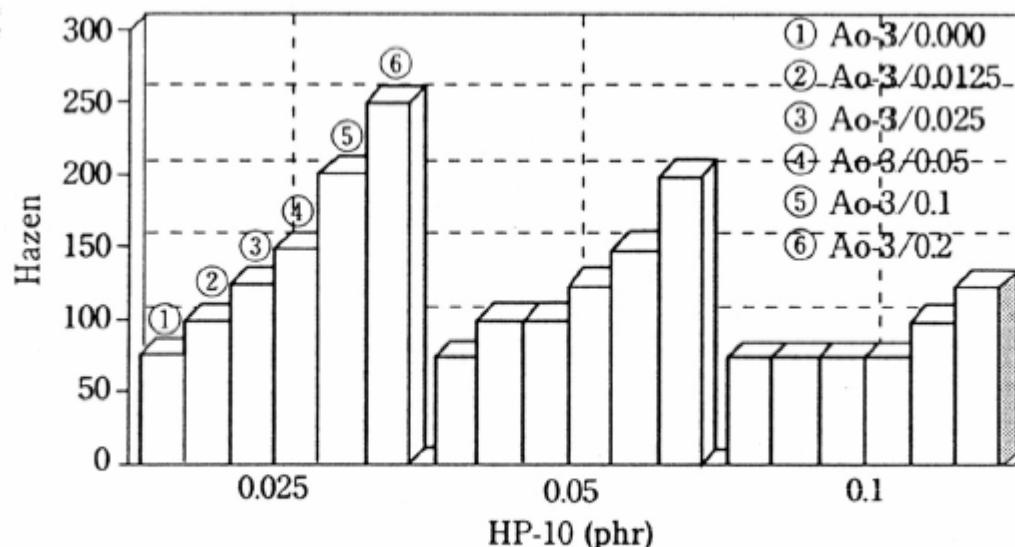
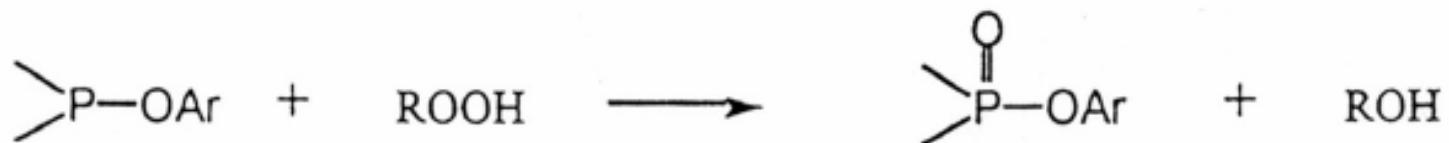


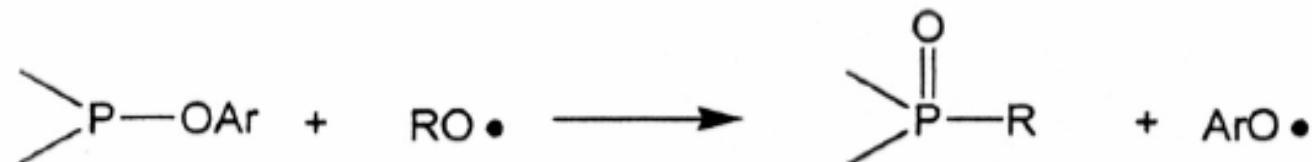
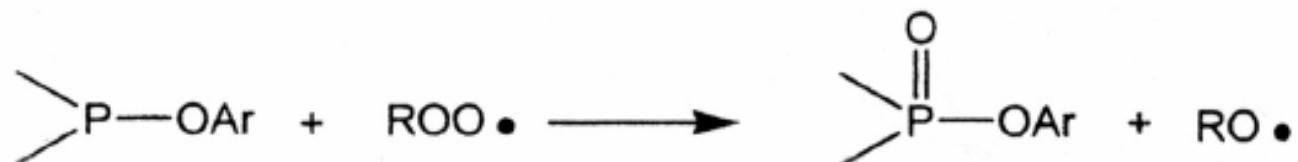
그림 2.3.5 폴리프로필렌에서 페놀계 산화방지제 (AO-3)의 산화착색과  
인계 산화방지제 (HP-10)에 의한 착색 방지효과

# 인계 산화방지제\_작용기구

① ROOH의 불활성화

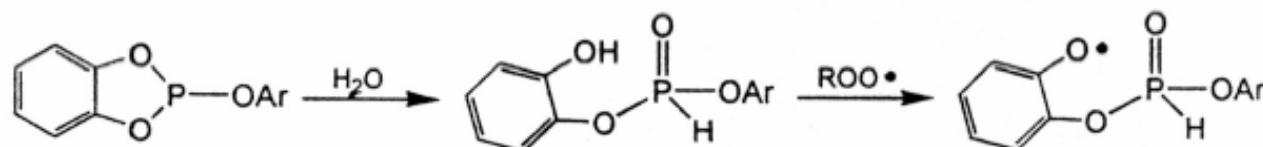


② 직접적인 라디칼종의 포착

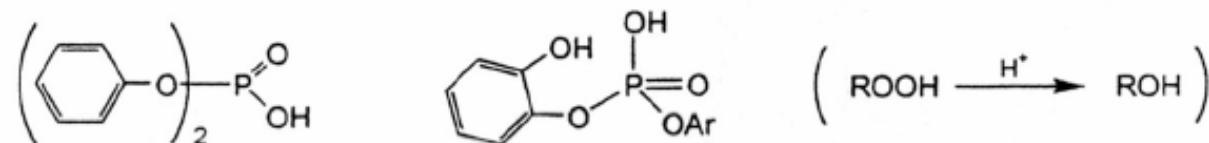


# 인계 산화방지제\_작용기구

③ 가수분해하여 유리된 폐놀류가 간접적으로 라디칼종을 포착



④ 가수분해하여 유리된 인산에 의해 ROOH의 불활성화



⑤ 고분자의 중합시 촉매잔사 및 전이금속 불순물의 배위안정화와 산화촉매의 실활  
(失活)



# 인계 산화방지제\_소비거동

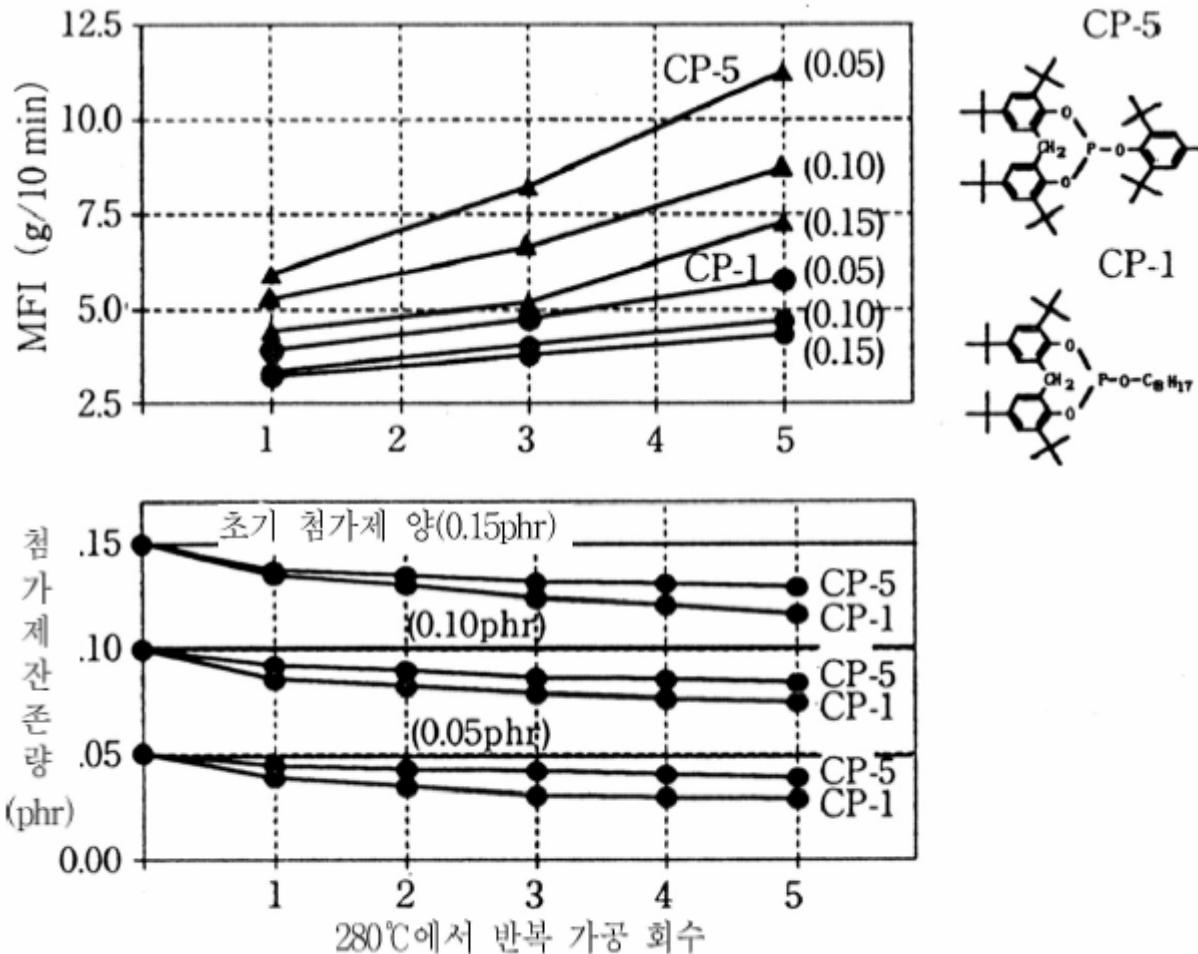
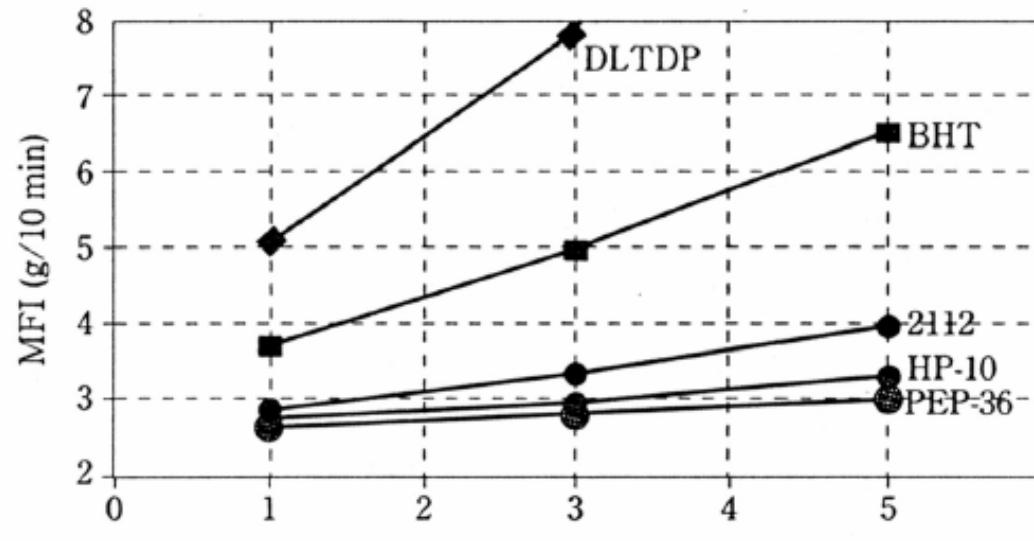
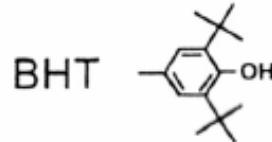
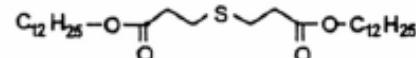


그림 2.3.6 폴리프로필렌의 반복압출에 의한 가공시 가공안정성과 첨가제 소비거동  
6a : 가공안정성, 6b : 인계 산화방지제 소비거동

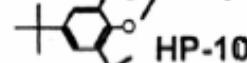
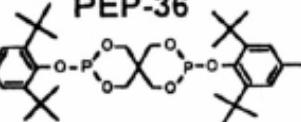
# 첨가제 병용 효과



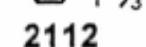
DLTDP



PEP-36



HP-10



Prof. Jin-Heong Yim

그림 2.3.7 폴리프로필렌의 가공안정화에서 각종 첨가제 병용효과



# Hydroperoxide 분해성

Model; CHP (Cumene Hydroperoxide)

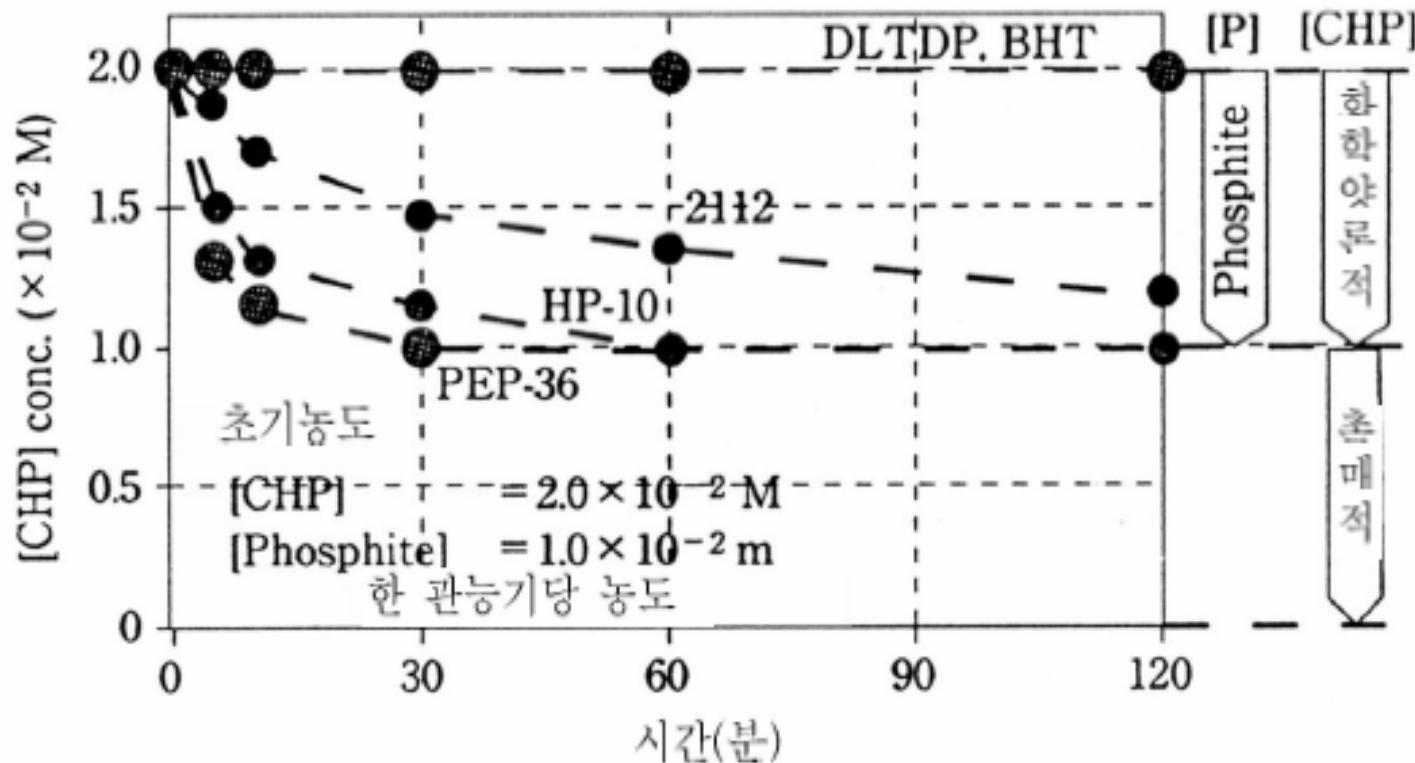


그림 2.3.8 각종 첨가제의 hydroperoxide 분해성