

산화 방지제의 응용과 개발 동향

유 종 선 · 김 구 니

1. 서 론

고분자 재료에 특별한 물질을 첨가함에 의해 고분자의 노화를 현저히 지연시킬 수 있다는 사실이 발견된 후 phenol, cresol, hydroquinone 및 aniline계의 산화방지제가 개발되어 사용되기 시작하면서 전환을 맞이하게 된 고분자 안정제는 1945년이래 플라스틱 및 합성고무의 폭발적인 생산증가로 인해 양적·질적인 면에서 성장을 거듭하였다.¹

고분자 첨가제 시장의 약 26%를 점하고 있는 산화방지제^{2,3}는 고분자의 종류 및 가공조건, 사용조건에 따라 종류와 첨가량이 다르게 선택되는데 지금까지 350여종의 제품이 개발되어 polyolefin, polystyrene, polyester, polyacetal, ABS 등의 수지와 NR, CR, EPDM, SBR, NBR 등의 고무에 첨가되어 고분자 제품의 고품질화에 기여하고 있다.

그러나 점차 산업이 발달하면서 고분자 재료의 응용범위가 확대되었고 또한 고분자 재료를 이용한 제품도 고성능화, 고기능화되어감에 따라 요구되어지는 가공조건 및 사용조건이 가혹해졌으며 또다른 한편으로 소비자의 욕구가 다양해짐에 따라 고분자 재료를 이용한 제품도 개성화, 패션화되어 미려한 색상 및 외관이 중요해지게 되었다.

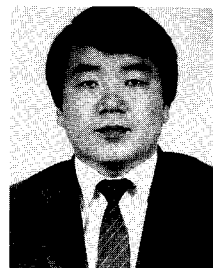
이에 따라 기존의 안정제로는 새로운 고분자 제품의 요구물성을 충족시키지 못하게 되었으며 고온 내열성, 비오염성, 장기 지속성을 특징으로하는 새로운 안정제의 필요성이 대두되어 신규 화합물 등이 개발되었다.

본 총설에서는 고분자의 노화 현상 및 산화방지제의 안정화 효과를 살펴보고 새로 개발된 산화방지제의 안정화기구의 고찰을 중심으로하여 신규 산화방지제의 개발동향을 살펴보고자 한다.

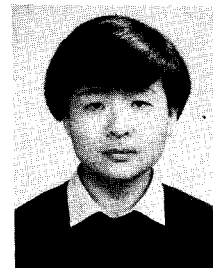
2. 고분자의 노화 및 안정화

고분자 재료는 특별한 저장상태를 유지하지 않을 경우 온도, 빛, 전이금속 등의 영향으로 서서히 산화되기 시작하여(그림 1) 복잡한 산화과정을 거쳐 고분자의 외관 및 형태의 변화뿐 아니라 역학적 물성 및 화학구조의 변화를 초래하게 되어 결국 사용불능의 상태에 도달하게 된다. 표 1에는 고분자 물질의 노화원인에 따라서 나타날 수 있는 현상들을 나타내었다.^{4,7}

고분자 쇠상에 활성 반응점이 생성됨으로써 시작되는 고분자 노화의 자동산화는 Scheme 1에서 보듯이 활성점의 연쇄이동에 의하여 분자쇄의 절단으로 고분자가 붕괴되거나 가교에 의해 겔화가 진행되어 가공이 불가능한 상태에



유종선
 1981 경희대학교 화학공학과(공학사)
 1983 경희대학교 화학공학과(공학석사)
 1987 경희대학교 화학공학과(공학박사)
 1985~1986 일본경도섬유대학 고무화학연구소 객원연구원
 1989~현재 한국신발연구소 책임연구원
 고무·접착제 연구실장



김구니
 1987 충남대학교 화학과(이학사)
 1989 충남대학교 화학과(이학석사)
 1990~현재 한국신발연구소 고무·접착제연구실
 구실 선임연구원

Applications and Trends in the Development of Antioxidants

한국신발연구소 고무·접착제 연구실(Chong-Sun Yoo and Guni Kim, Rubber and Adhesive Lab., Korea Institute of Footwear Technology)

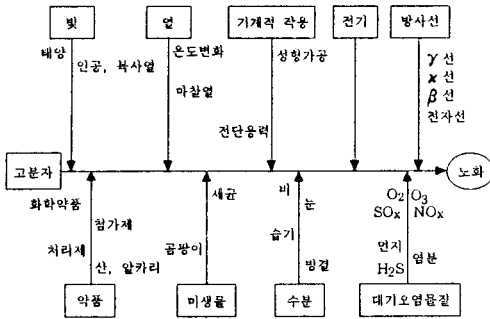


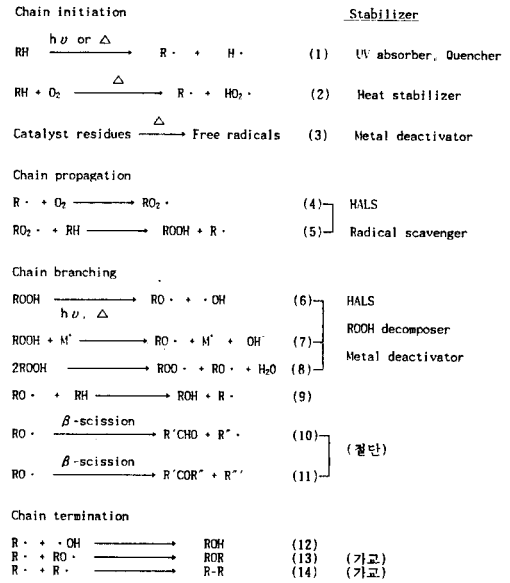
그림 1. 고분자의 노화 요인.^{4~6}

표 1. 고분자 노화의 현상 및 원인^{4,6}

노화	현상	노화원인
외관, 형태 변화	· 광택 저하, 변색, 표면과열, 표면층의 경화 및 연화, 표면층의 층해	· 산소 및 빛에 의해 과가교 진행 · 오존 등의 대기중의 산화 물질에 의한 특수노화 · 고온에 의한 외층의 산화, 가수분해, 미생물
화학 구조의 변화	· 주쇄 절단(분자량의 저하), 가교반응, 측쇄의 반응, 관능기의 생성과 증가	· 산화 · 산화 및 가교반응, 해중합 · 반응의 진행 · 산화
물리적 변화	· 팽윤, 연화, 강도저하, 체적증가, 경화, 내한성 저하, 내노화성 저하, 역학특성 저하	· 용해(용제) · 가소제, 노화방지제 등의 추출, 휘발 · 화학구조의 변화

까지 이르게 된다.^{4~10} 고분자의 자동산화 mechanism의 고찰로부터 각 노화 단계에서 적절한 기능을 갖는 안정제가 개발되었으며 표 2에 기능에 따른 안정제의 종류와 대표적인 화합물의 구조를 나타내었다.^{4,7}

산화 방지제의 성능을 평가하기 위해 산화 방지제를 배합한 polymer의 내열 산화성을 추정하는 방법으로는 산화 노화를 촉진시킨 시료를 별도 평가하는 방법과 산화 노화의 촉진과 평가를 동시에 병행하는 방법으로 진행한다. 별도 평가 방법은 노화된 고분자의 강도,¹¹ IR, NMR의 특성 흡수^{12,13} 및 분자량 등의 변화를 추적하여 평가하는 방법¹⁰으로 행하며 병행하는 방법은 hydroperoxide의 분해반응시에 생기는 발광을 검출하는 chemiluminescence^{14,15} 노화에 수반되는 산소 흡수량을 측정하는 산소흡수시험¹⁶ 자동산화반응의 초기에 관찰되는 중량 감소나 발열 반응의 개시점을 TGA나 DTA로 검출하는 방법^{17,19} 등이 사용된다. 실험실에서 행할 수 있는 간단한 산소흡수시험장치의



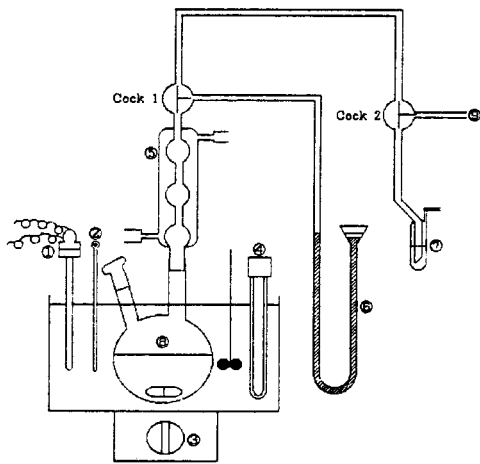
Scheme 1. 고분자의 자동 산화반응 및 적용 안정제.

표 2. 기능에 따른 안정제의 종류

기능	종류	화합물 구조	
	Metal deactivator	각종 chelate제	
연쇄 개시 저해제	광안정제	자외선 흡수제	Benzotriazole계 Benzophenone계 Benzoate계 Cyanoacrylate계
		Quencher	유기 금속(Ni)계
		HALS	Hinderd piperidine계
Radical 포착제	내열 가공 안정제	Phenol, acrylate계	
	1차 산화 방지제	Phenol계 Amine계	
과산화물 분해제	2차 산화 방지제	Phosphite계 Sulfur계	

예를 그림 2에 나타내었다.^{20,21}

고분자 화합물에 대한 안정제의 선택은 고분자의 종류와 가공조건에 따라 각종 기능의 안정제를 단독으로 사용하거나 혹은 다른 기능의 안정제와 병용하여 사용하기도 하며 배합구성 요소에 따라서 사용량도 임계한계를 벗어나지 않게 선정되어야 한다.^{5,7} 또한 안정제가 만족할만한 효과를 발휘하기 위해서는 상용성 및 다른 안정제와의 상호작용, 오염성, 독성, 경제성 등이 충분히 고려되어 보다 경제성 있는 고성능의 안정제를 택하도록 주의해야 한다.

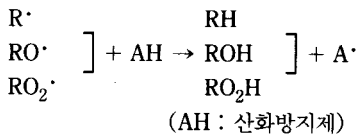


- | | |
|---------------------------|------------------------|
| 1. Temperature controller | 6. Amyl alcohol |
| 2. Thermometer | 7. Paraffin oil |
| 3. Magnetic stirrer | 8. Rubber solution |
| 4. Heater | 9. O ₂ bomb |
| 5. Condenser | |

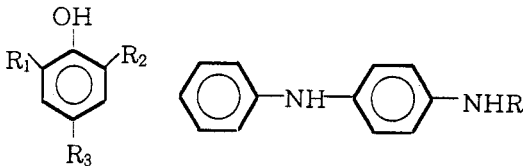
그림 2. 산소 흡수 시험 장치.

3. 1차 산화 방지제

1차 산화 방지제는 고분자 물질에 생성된 free radical을 탈취하여 고분자를 안정화시키는 radical 포착제로서의 기능을 수행한다.



Ortho 위치에 치환기가 도입된 hindered phenol 유도체와 방향족 aromatic amine 유도체가 1차 산화방지제로 시판되고 있다.

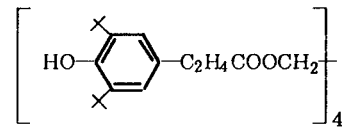
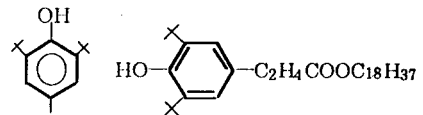


3.1 Phenol계 산화 방지제

3.1.1 Phenol계 산화방지제의 종류

현재 수백여종의 산화 방지제가 시판되고 있으나 아직까

지 phenol계가 전체 수요량의 73% 이상을 점유하고 있으며 가격면에서도 60%의 시장규모를 갖고 있다. 특히 phenol계 화합물중에서는 PAO-1과 PAO-6의 시장점유율이 가장 커서 수요량에서 각각 58%와 12%, 가격면에서 30%와 22%의 시장점유율을 나타내고 있다.^{2,3} 그러나 점차 고온 내열성 및 안정제의 오염성이 문제되기 시작하면서 변색이 심한 PAO-1의 수요증가경향이 둔해진 반면 PAO-6과 PAO-3의 수요가 꾸준히 증가되고 있고^{2,3} 새로운 구조의 치환기를 도입하여 내열성, 내변색성을 개선시킨 화합물이 새롭게 개발되고 있다.



범용으로 사용되고 있는 phenol계 산화방지제와 그 특징을 표 3에 나타내었다.

3.1.2 Phenol계 산화 방지제의 '안정화 기구'

BHT로 대표되는 phenol계 산화 방지제는 Scheme 2에 서와 같이 고분자로부터 탈취한 radical을 안정화시키는 작용을 한다.^{6,7,11,22}

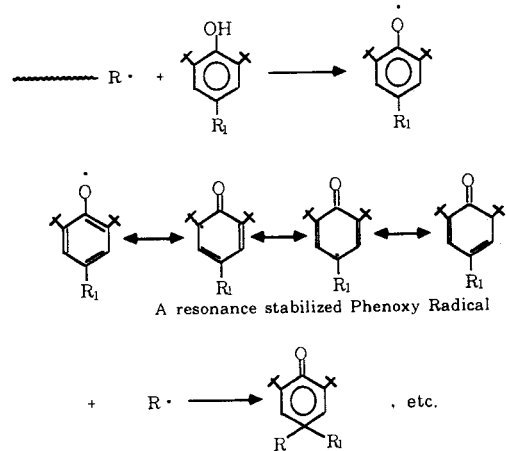
따라서 phenol계 산화 방지제의 산화 방지능은 phenol과 고분자 radical의 반응성 및 생성된 phenoxy radical의 안정성에 좌우되게 된다. Phenol 유도체의 치환기는 극성 및 형태에 따라 산화방지능에 큰 영향을 주게 되는데 치환기가 electron donating group일 경우 고분자 radical과의 반응성이 향상되므로 산화방지능이 향상된다.^{23,24} 또한 ortho 치환기는 bulky할수록 반응하기가 어려워지나 bulky한 ortho 치환기는 생성된 phenoxy radical을 안정화시키는 역할을 하여 산화방지능에 상당한 기여를 하게 된다. 따라서 치환기의 극성과 형태가 적절한 조화를 이루어야 하며 Ingold 등에 의해 행해진 phenol 유도체의 치환기에 따른 산화방지 효과에 대한 연구 결과 2,4-dimethyl-6-t-butyl 유도체의 산화방지 효과가 가장 우수한 것으로 나타났다.^{23,24}

3.1.3 Phenol계 산화 방지제의 개발 동향^{5,22}

Phenol계 산화 방지제의 최대수요는 PAO-1과 PAO-3 및 PAO-6에 있지만 최근들어 내열성, 내오염성 등의 제 물성이 향상된 제품들이 개발되었다. 최근의 산화 방지제의

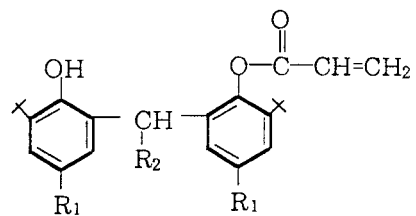
표 3. 시판 Phenol계 산화방지제의 종류 및 특징^{2,3,11}

기 호	화 학 명	특 징	제 조 회 사
PAO-1	2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)	광범위한 사용영역을 갖는다	ICI, Uniroyal, Yoshitomi pharm., 진양화성, etc.
PAO-2	Styrenated phenol	SBR latex의 gel화 방지, latex제품의 노화방지	Sumitomo, Harwick
PAO-3	n-octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate	무착색성의 산화방지제, Polyolefin, Polystyrene, 합성고무에 사용	Ciba-Geigy, Sumitomo, Yoshitomi, Pharm, Asahidenka, 송원산업, etc.
PAO-4	2,2'-methylene bis(4-methyl-6-tert-butylphenol) (MBMBP)	ENPLA, Styrene 수지, 점착 tape의 산화방지제, 고무의 노화방지제	Sumitomo, Cyanamid, Yoshitomi, etc.
PAO-5	4,4'-butylidenebis(3-methyl-6-tert-butylphenol) (BBMBP)	항산화성, 내열성, 상용성 양호, 합성수지, 고무의 산화방지제	Asahidenka, Cyanamide, Sumitomo, Yoshitomi, etc.
PAO-6	tetrakis-methylene-3(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionatemethane	항산화성, 내열, 내후성 우수, Plastic, 합성고무에 사용	Asahidenka, Ciba-Geigy, Sumitomo, Yoshitomi, 송원산업, etc.
PAO-7	4,4'-thiobis(3-methyl-6-tert-butylphenol) (SBMBP)	합성섬유, 합성수지, 고무에 사용	Sumitomo, Yoshitomi, etc.
PAO-8	1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl) butane	항산화능 우수, 내추출성, 가공 안정성 우수	Asahidenka, ICI, Fairmont, etc.
PAO-9	tris(3,5-di-tert-butyl-hydroxyphenyl)isocyanurate	항산화능, 광착색에 대한 내성 우수	Ciba-Geigy, Asahidenka, etc.
PAO-10	1,3,5-tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-(1h, 3h, 5h)-trione	합성수지, 합성고무 ENPLA에 사용	Cyanamid



Scheme 2. Phenol계 산화방지제의 안정화 기구^{6,7,11}

radical을 포착할 수 있는 구조, 2) 포착된 radical을 안정화시킬 수 있는 구조, 3) 다른 안정제와 상호작용을 할 수 있는 구조, 4) 변색의 원인이 되는 stilbene quinone을 생성하지 않는 구조로 제품이 개발되었다. 새로 개발된 제품들의 안정화 mechanism을 살펴보면 sumitomo chemical에서 개발된 bisphenol 유도체는 도입된 acryl group이 고분자의 alkyl radical(R')을 효과적으로 포착하여 안정화시키는 역할을 한다. 시판되고 있는 화합물의 구조는 다음과 같으며 butadiene계 polymer에 이용되어 압출성형, 사출성형 등의 성형가공시에 열산화 방지제로 사용된다.

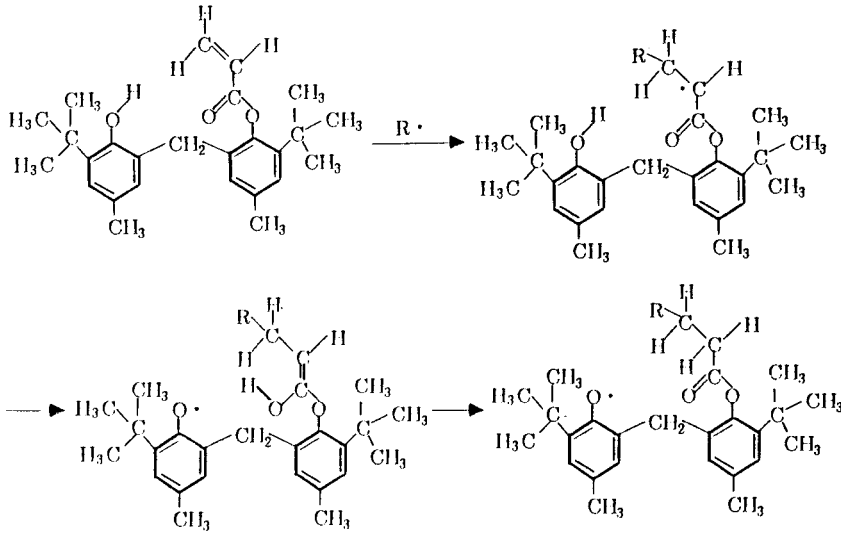


PAO-11

개발 방향은 가공조건이 보다 가혹해짐에 따라 내열 가공 안정성이 우수한 화합물의 개발 및 제품의 색상과 외관을 손상하지 않는 내변색성 화합물의 개발이 목표가 되고 있으며 이를 위해 phenol계 화합물의 치환기를 다양하게 변화시켜 단독사용시의 성능뿐 아니라 다른 종류의 안정제를 병용했을 때의 synergism effect의 효율을 높일 수 있는 화합물을 개발하려는 연구가 진행되어 특이한 구조를 갖는 몇가지 화합물이 개발되어 시판되고 있다. 최근에 개발된 phenol계 화합물의 구조적인 특징을 살펴보면 1) 용이하게

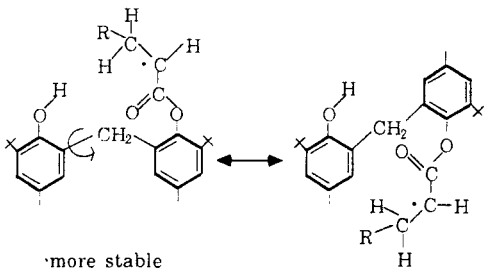
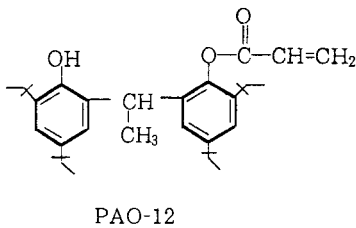
이 acrylic phenol 유도체는 치환된 acryl group이 고분자의 alkyl radical을 효과적으로 포착할 수 있을 뿐 아니라 생성된 phenoxy radical의 안정화에도 기여함으로써 기존의 phenol계 산화 방지제보다 우수한 효과를 발휘할 수 있게 된다. (Scheme 3)

치환기 R₁과 R₂를 bulky한 alkyl group으로 변화시킴에 의해 내산화 변색성 및 열산화 방지성능을 개량한 화합물도 시판되어 polyolefin용 산화방지제로 사용되고 있다. R₁과 R₂에 각각 bulky한 치환기를 도입한 PAO-12는 우수한 내



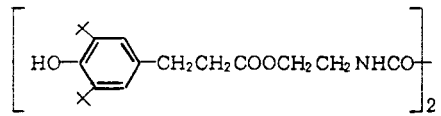
Scheme 3. PAO-11의 안정화 기구.²²

변색성 및 산화방지특성을 나타내는데 R₁의 bulky한 치환체가 변색의 원인이 되는 stilbene quinone의 생성을 억제하여 내변색성을 향상시키게 되고 R₂에 alkyl 치환체를 도입함으로써 분자의 free rotation을 방해하여 안정한 phenoxy radical을 생성할 수 있도록 한다. (Scheme 4)



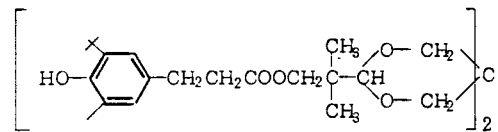
Scheme 4. PAO-11의 free rotation.²²

Oxamide로부터 유도된 phenol계 화합물로 Uniroyal에서 개발된 PAO-13은 다기능 안정제의 일종으로 분자내에 산화방지제로서의 기능과 metal deactivator로서의 기능을 갖는다. 금속과 촉매의 분이나 무기충전제가 배합된 복합재료의 분야에서 이용된다.



PAO-13

Asahidenka의 PAO-14는 phenol계 산화방지제의 변색성을 개량한 화합물로 NOx에 대한 내변색성이 우수하며 sulfur계와 병용하면 상승효과를 볼 수 있다.



PAO-14

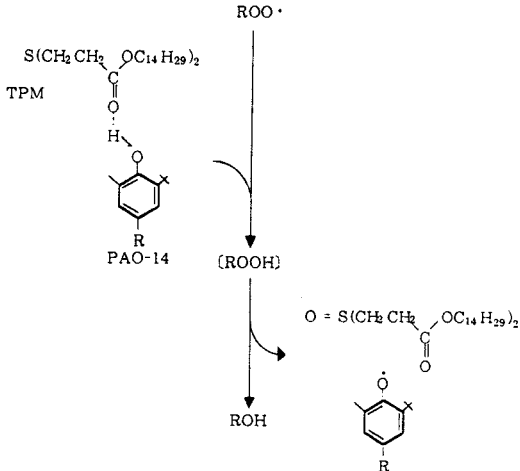
특히 PAO-14와 sulfur계 산화방지제의 병용효과는 표 4에 보듯이 비슷한 구조의 PAO-3에 비해 우수한 것으로 나타나는데 이는 Scheme 5와 같이 안정제 상호간의 느슨한

표 4. PP의 열산화 방지 효과*(160°C oven)²²

No.	Antioxidants	Conc.(%)	Days to 5% Embrittlement
1	None	0	1
2	PAO-3	0.1	12
3	PAO-14	0.1	13
4	TPM	0.2	3
5	PAO-3/TPM	0.1/0.2	32
6	PAO-14/TPM	0.1/20	53

* PP 100, Ca-st 0.05

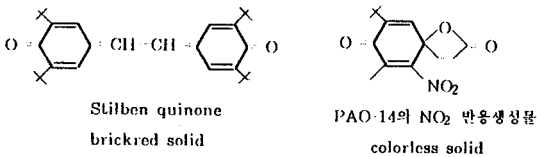
TPM : S(CH₂CH₂COOC₁₄H₂₉)₂



Scheme 5. PAO-14의 sulfur계 산화방지제와의 병용효과.

결합으로 인해 PAO-14에 radical을 주면서 생긴 hydroperoxide가 빠르게 TPM에 의해 분해될 수 있기 때문으로 추정되고 있다. 반면에 PAO-3은 양쪽의 ortho위치에 bulky한 group이 치환되어 있으므로 입체장애효과로 이러한 느슨한 결합을 이루기 어렵기 때문에 PAO-14에 비해 sulfur계와의 병용효과가 저하되는 것으로 보고되었다.²²

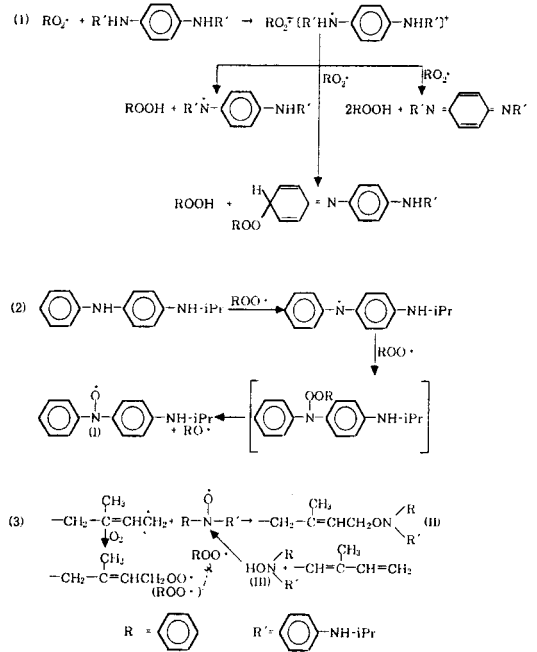
또한 PAO-14는 BHT뿐 아니라 PAO-3이나 PAO-6에 비해서도 내변색성이 우수한 것으로 알려져 있는데 역시 ortho위치의 입체장애감소로 NO₂가 meta위치에 치환되어 다음과 같이 stilbene quinone이²⁵ 생성되지 않고 안정한 무색의 화합물이 생성되는 것으로 밝혀졌다.²²



3.2 방향족 amine계 산화 방지제

방향족 amine계 산화방지제는 phenol계와 마찬가지로 radical 포착제의 기능을 하며 phenol계에 비해 산화방지 효과가 우수하다. 방향족 amine계 산화 방지제의 효과는 Scheme 6의 mechanism에 의해 진행되는 것으로 설명된다.^{5, 11, 26}

1차 amine의 산화방지기구는 Scheme 6에서 (1)과 같이 진행된다²⁷ 2차 amine은 (2)의 경로로 진행되어 HALS에서 형성되는 nitroso radical보다 반응성이 큰 diaryl nitroso radical(I)을 형성한다. Diaryl nitroso radical은 (3)과 같은 과정에 의해 alkyl radical과 반응하여 diarylhydro-



Scheme 6. 방향족 amine 화합물의 산화방지기구^{5,26,27}

roxylamine ether(II)를 만들거나 고분자 radical로부터 hydrogen을 탈취하여 자신은 diarylhydroxylamine(III)으로 변화하면서 고분자를 안정화시킨다. 또한 diarylhydroxylamine(III)은 peroxy radical이나 hydroperoxide와 반응하여 다시 diaryl nitroso radical(I)을 재생함으로써²⁶ 효과를 유지할 수 있게 된다. 방향족 amine계 화합물은 착색되는 경향이 심하여 밝은 색깔의 제품에는 사용되지 못하는 단점이 있어 합성수지 영역에서의 용도는 극히 제한적이다. 그러나 2차 amine은 오존 방지능력이 우수하기 때문에 색깔이 큰 문제가 되지 않는 고무 제품의 매우 효과적인 오존 방지제로 사용된다.^{1, 28, 29}

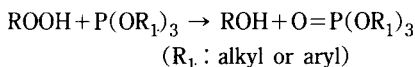
4. 2차 산화 방지제

2차 산화 방지제는 과산화물 분해제의 기능을 수행하며 phosphite화합물과 sulfur화합물이 사용된다. 2차 산화 방지제는 1차 산화 방지제의 보조 역할을 하는 것으로 간주되어 수요량이 많지 않았으나 점차 고온 내열성 및 가공성이 좋고 착색방지 효과가 우수하여 수요량이 증가되는 추세에 있다.^{2, 5, 30}

4.1 Phosphite계 산화 방지제

Phosphite는 결합에 참여할 수 있는 d궤도 함수가 있어 hydroperoxide를 분해하여 안정한 alcohol을 만들면서 자

신은 phosphate로 변화한다.^{5~7,11,30,31}



보통 alkyl phosphite가 aryl phosphite에 비해 hydroperoxide 분해 반응성이 크지만³² 가수분해와 열분해가 용이하여 효과가 지속적이지 못해 실제 배합에서는 aryl phosphite가 사용된다.

Phosphite계 산화 방지제는 phenol계 산화 방지제에 비해 효과가 떨어지며 병용계에서도 sulfur계의 병용에 비해 효과가 떨어지는 것으로 알려져있다. 그러나 200℃ 이상의 고온에서는 탁월한 내열효과를 나타내어 일반적으로 내열 온도가 높고 용융점도가 높은 엔지니어링 플라스틱(EN-PLA)은 가공중에 물성 저하나 착색을 억제하기 위해 phosphite계 산화 방지제를 사용한다.^{5,33}

Phosphite계 산화 방지제로 범용적으로 사용되고 있는 tris(nonyl phenol)phosphite(TNPP)는 plastic의 가공조건이 가혹해짐에 따라 성능 및 내열성이 부족하여 수요증가 경향이 감소되는 반면 고성능의 고체 phosphite계 산화 방지제의 수요가 증가되고 있다. 최근에 개발된 phosphite계

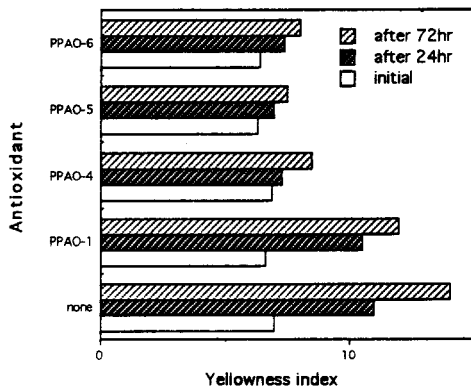


그림 3. Phosphite계 산화 방지제의 열착색억제 효과.³⁰
(Formulation : Propax 6501 100 PAO-6 0.1, Ca-St 0.5 Phosphite 0.1)

표 5. Phosphite계 산화 방지제의 특징^{2,11,30}

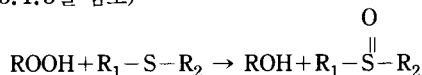
기호	화학구조	특징	제조사
PPAO-1	$(+\text{C}_6\text{H}_5\text{-O})_3\text{P}$	내가수분해성, 착색방지효과 우수, polyolefin, ABS, ENPLA 등에 사용	Ciba-Geigy Asahidenka
PPAO-2	$\text{H}_2\text{C}_6\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	열노화, 열착색방지능 우수, 수지 중의 난연제, 금속불순물의 은폐력 우수	Borg-warner Asahidenka
PPAO-3	$+\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}-\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	열안정성, 가공안정성, 색상유지효과 우수, Polyolefin, ABS 수지에 사용	Borg-warner Asahidenka
PPAO-4	$(+\text{C}_6\text{H}_5\text{-O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	Polyolefin, EN-PLA에 사용	Sandoz Ciba-Geigy Asahidenka
PPAO-5	$\text{H}_2\text{C}_6\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	내열성, 내가수분해성 우수, 내열가공성 우수, Polyolefin, ABS, ENPLA 등에 사용	Asahidenka
PPAO-6	$+\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}-\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	내수성 우수, Polyolefin, ABS 등에 사용	Asahidenka

산화 방지제의 특징을 표 5에 나타내었다.³⁰

Phosphite계 산화 방지제의 polypropylene에의 열착색 억제효과에 예를 그림 3에 나타내었는데 phenol계 산화 방지제인 PAO-6 단독 배합에 비해 우수한 열변색 억제 효과를 보여주고 있다. Phosphite계 화합물중 PPAO-5의 열변색 효과가 가장 우수한 것으로 보여진다.³⁰

4.2 Sulfur계 산화 방지제

Sulfur계 산화 방지제는 hydroperoxide를 분해하여 안정한 alcohol로 전환시킨다.³⁴ 보통 단독으로는 효과가 적어 phenol계 산화 방지제와 병용하여 사용한다.^{5~7,17,30} (3.1.3절 참조)



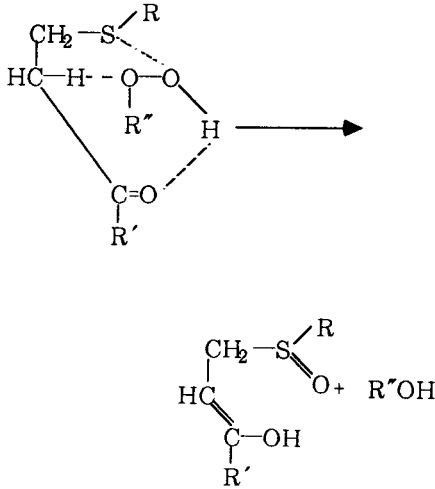
Sulfur계 산화 방지제는 phenol계와는 상승효과를 나타내지만 hindered amine계 자외선 흡수제와 병용하면 내후성이 저하되므로 주의해야 한다. Sulfur계 산화 방지제는 고온에서의 가공 안정성이 나빠져 자외선에 의해 효과가 저하된다.^{5,30}

Sulfur계 산화 방지제중 thiopropionic acid의 산화 방지 효과가 우수한데 그것은 다음 Scheme 7과 같이 hydroperoxide를 분해하기 쉬운 구조를 갖기 때문이다.^{5,30}

현재 시판되고 있는 sulfur계 산화 방지제는 표 6에 나타내었다.²

5. 고무 첨가제로서의 산화 방지제

Plastic 첨가제로서의 산화방지제가 그 기능 및 화합물의 구조에서 비교적 명확하게 분류되어 있는 반면에 고무용



Scheme 7. Thiopropionic acid계 산화방지제의 hydroperoxide의 분해기구.³⁰

노화 방지제에서의 산화방지제는 다른 노화 방지용 첨가제와의 구분이 모호한 점이 있다.^{35,36} 대체로 고무용 산화방지제는 안정화 mechanism에 의해 radical 포착제와 peroxide decomposer의 역할을 하는 화합물로 구성되어 있으며 amine, phenol, thiobisphenol, thiourea, benzimidazole, phosphite, thioester 등의 화합물이 속한다. 강력한 노화 방지 효과로 인해 amine계의 사용량이 가장 많으나 착색성, 변색성, 오염성으로 인해 phenol계의 사용량도 점차 증가되고 있다. 특히 고무용 산화 방지제의 열 및 용제에 의한 휘발성을 개선하기 위해 고분자 산화 방지제, 반응성 산화 방지제 및 산화방지제의 공중합체 등의 polymer bound additive가 제안되었는데 각종 안정제에 중합성 반응기를 도입하여 단독 중합 혹은 공중합으로 고분자량의 안정제를 제조하거나 고분자 표면 또는 분자내부에 grafting하는 방법 등이 사용되고 있다. 아직까지 경제성이 없어 많이 사용되고 있지 않지만 고분자와의 상용성 및 분산성이 좋으며 추출성, 휘발성이 우수하여 앞으로의 발전이 기대되는 분야라고 할 수 있다.^{11,37~40}

본 총설에서는 1-chlorobutadiene-butadiene copolymer (CB-BR)의 노화에 대한 산화 방지제의 안정화 효과를 고찰하는 것으로 간략히 고무용 산화 방지제를 소개하고자 한다.²⁰

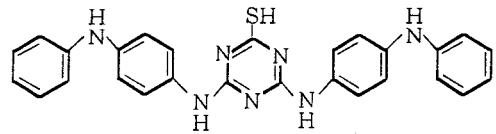
CB-BR은 반응성이 풍부하여 다양한 기능의 고분자로 개질하여 기능화 하는 것이 용이하지만 반면에 그 반응성으로 인해 산화 노화가 용이하여 쉽게 gel화 된다.⁴¹ 사용되는 산화 방지제는 과산화물 분해제가 radical 포착제보다 효과적인데 이는 CB-BR의 radical 생성반응이 매우 빨라 radical 포착제가 그 기능을 다하지 못하기 때문으로 생각

표 6. 시판되고 있는 sulfur계 산화 방지제의 종류 및 특징²

기 호	화 학 명	특 징	제 조 회사
SAO-1	Dilaurylthiodipropionate(DLTDP)	Phenol계 산화방지제와 병용효과 우수	Many
SAO-2	Distearylthiodipropionate(DSTDP)	열 안정성 우수	Many
SAO-3	Ditridecylthiodipropionate(DMTDP)	열 안정성 우수	Many
SAO-4	Bis 2-methyl-4(3-n-alkylthio)-propionyl-5-tert-butylphenyl sulfide	가혹한 열산화물 수반하는 polyolefin계 수지 및 elastomer에 대한 우수한 항산화능	Asahidenka
SAO-5	Tetrakis methylene-3-(laurylthio) propionate methane	휘발성, 상용성 우수 Phenyl계 산화방지제와 병용효과 우수, polypropylene, ABS, 가교 polyethylene의 고성능용	Asahidenka

된다.

CB-BR의 노화억제를 위해 radical 포착제와 과산화물 분해제와의 병용에 의한 효과가 검토되었는데, 특히 CB-BR 노화의 주원인이 되는 활성염소와 치환되어 CB-BR에 결합할 수 있는 triazine thiol을 aromatic amine 유도체로 합성하여 radical 포착제로써의 기능을 갖게한 BPTT를 과산화물 분해제와 병용함으로써 그림 4와 같이 CB-BR의 노화를 효과적으로 저지시킬 수 있게 되었다.²⁰



2,4-Bis(N'-phenyl-p-phenylene diamino)-6-thiol-1,3,5-triazine (BPTT)

6. 맺음 말

이상과 같이 산화 방지제의 기능과 구조에 의한 안정화 mechanism을 중심으로 특징과 효과를 살펴보았다. 다양한 종류와 기능의 산화 방지제중에서 적절한 한 두개를 찾는 것은 쉬운일이 아니다. 고분자 재료의 가공조건, 제품의 사용조건 등에 대한 고찰로부터 가장 경제성 있는 최적의 산화 방지제의 종류와 농도가 선택되어야 할 것이다.

고분자 제품의 고급화경향이 심해짐에 따라 산화 방지제의 수요도 점차 고성능화 고기능화로 이행되고 있으며 보다 우수한 산화 방지제의 개발이 요망되고 있다. 우리나라는 아직까지 BHT의 수요·공급 단계에서 머물고 있는 실정

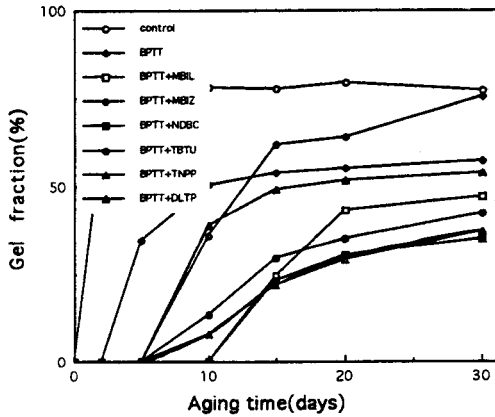


그림 4. CB-BR에 대한 BPTT와 과산화물 분해제의 안정화 효과.
 MBIL : 2-Mercaptobenzimidazole
 MBIZ : Zinc 2-mercaptobenzimidazole
 NDBC : Nickel dibutylthiocarbamate
 TBTU : Tributyl thiourea
 TNPP : Tris(nonylated phenol)phosphite
 DLTP : Dilauryl thiodipropionate

이며 산업의 발달 및 국제화에 비추어 볼 때 보다 고부가가치의 고성능 산화방지제로의 관심과 개발이 시급하다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. B. Hansemann, *Rubber World*, **204**(2), 21 (1990).
2. "고분자 첨가제의 시장현황과 전망", *시-엠-시*, p131 (1990).
3. "파이낸셜리뷰", *시-엠-시*, p79 (1990).
4. 中内秀雄, *일본고무협회誌*, **64**(9), 566 (1991).
5. 大澤善次郎, "고분자의 열화 및 안정화", *武蔵野クリエイト* (1992).
6. 大勝靖一, "고분자 첨가제의 개발과 최신기술", *시-엠-시*, p1 (1992).
7. F.Gugumus, "Plastics additives" 3rd Ed., Oxford Univ. Press, New York (1990).
8. J. L. Bolland and G. Gee, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 236 (1946).
9. A. Holmström and E. M. Sörvik, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2555 (1978).
10. 大武義人, *일본고무협회誌*, **66**(10), 756 (1993).
11. J. F. Rabek, "Photostabilization of Polymers, Principles and Applications", Elsevier Applied Science, London and New

York (1990).

12. J. F. Rasmussen, E. R. Stedronsky, and G. M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 4736 (1977).
13. L. W. Jelinski, J. J. Dumais, J. P. Luongo, and A. L. Cholli, *Macromolecules*, **17**, 1650 (1984).
14. L. Rychlá, J. Rychlá, and I. Krivostek, *Polym. Degrad. and Stab.*, **20**, 325 (1988).
15. L. Zlatkevich, *Polym. Degrad. and Stab.*, **19**, 51 (1987).
16. S. Al-Malaika, A. Marogi, and G. Scott, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 685 (1986).
17. 太智重光, *山本義公*, *日本고무협회誌*, **68**(1), 47 (1995).
18. 太智重光, *山本義公*, *清水秀尚*, *日本고무협회誌*, **67**(4), 306 (1994).
19. G. Stener and J. Koppelmann, *Polym. Degrad. and Stab.*, **19**, 307 (1987).
20. 유종선, 博士論文, 慶熙大學校 (1987).
21. W. L. Hawkins, R. H. Hansen, W. Matreyek, and F. W. Winslow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 37 (1959).
22. 八兒眞一, "고분자 첨가제의 개발과 최신기술", *시-엠-시*, p37 (1992).
23. D. S. Davis, H. L. Goldsmith, A. K. Gupta, and G. R. Lester, *J. Chem. Soc.*, 4926 (1956).
24. J. A. Howard and K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **41**, 1744 (1963).
25. K. C. Smeltz, *Textile Chem. Color*, **15**(4), 52 (1983).
26. G. Scott, *Chem. Ind.*, 573 (1980).
27. J. Tsurugi, S. Murakami, and K. Goda, *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 857 (1971).
28. R. P. Lattimer, E. R. Hooser, H. E. Diem, R. W. Layer, and C. K. Rhoe, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 1170 (1980).
29. P. M. Levis, *Polym. Degrad. and Stab.*, **15**, 37 (1986).
30. 春名徹, "고분자 첨가제의 개발과 최신기술", *시-엠-시*, p57 (1992).
31. D. G. Pobedimski and P. A. Kirpichnikov, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 383 (1980).
32. J. Holich, *Polym. Degrad. and Stab.*, **5**, 373 (1983).
33. K. Schwetlick, T. König, C. Rüger, J. Pionteck, and W. D. Habichyer, *Polym. Degrad. and Stab.*, **15**, 97 (1986).
34. J. Lucki, *Polym. Degrad. and Stab.*, **11**, 75 (1985).
35. "基礎고무기술", *韓國고무學會篇*, p213 (1983).
36. "플라스틱스および고무용 첨가제 實用便覽", *化學工業社*, p 182 (1987).
37. 森邦夫, 中村義郎, 今井隆, *日本고무협회誌*, **57**, 385 (1984).
38. R. H. Kline and J. P. Miller, *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 96 (1973).
39. 森邦夫, 酒井晃二, 田村浩作, *日本고무협회誌*, **64**(11), 669 (1991).
40. J. W. Horvath, D. C. Grimm and J. A. Stevcik, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 337 (1975).
41. 山下晋三, "天然고무", *東京化學同人*, p405 (1981).