

페놀계 산화방지제에 의한 비결정성 올레핀 수지의 황변 거동

김시용 · 김호겸 · 박상철 · 민경은[†]

경북대학교 공과대학 고분자공학과

(2012년 9월 12일 접수, 2012년 10월 24일 수정, 2012년 11월 1일 채택)

Effect of Phenolic Antioxidants System on Yellowing of Amorphous Poly- α -olefin

Si-Yong Kim, Ho-Gyum Kim, Sang-Cheol Park, and Kyung-Eun Min[†]

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, 1370 Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea
(Received September 12, 2012; Revised October 24, 2012; Accepted November 1, 2012)

초록: 페놀계 산화방지제는 가공 및 사용 시 열분해를 방지함으로써 뛰어난 열 안정성을 제공하는 대표적인 1차 산화방지제이다. 그러나 NO_x 가스를 포함한 특정 환경에 의해 황변이 일어나기 쉽기 때문에 2차 산화방지제를 추가로 도입하여 시너지효과를 기대하는 경우가 많다. 열에 취약한 비결정성 폴리알파올레핀 수지(APAO)에 여러 가지 페놀계 1차 및 2차 산화방지제를 도입하여 황변 여부를 조사한 결과 2차 산화방지제의 함량이 증가할수록 황변이 줄어들었으며 BHT와 같은 단순 구조의 페놀계 산화방지제보다 긴 알킬 사슬을 도입시켜 입체장애효과를 증대시킨 산화방지제가 2차 산화방지제와의 시너지 효과가 더 큰 것으로 확인되었다.

Abstract: Phenolic antioxidants are effective stabilizers that provide excellent long-term heat stability by preventing thermo-oxidative degradation during processing and service life. However, under a selected set of circumstances, certain types of phenolics have been susceptible to discoloration due to prolonged storage in an environment containing oxides of nitrogen. It is investigated that the effect of addition of secondary antioxidant and chemical structure of primary antioxidant on discoloration of amorphous poly- α -olefin (APAO), which is especially prone to be decomposed in high processing temperature. From the result, it is concluded that a higher level of steric hindrance of phenolic antioxidant provided by long alkyl chain allows a more enhanced synergic effect with secondary antioxidant.

Keywords: antioxidant, polyolefins, discoloration, NO_x, thermal stability.

서 론

폴리에틸렌을 위시한 올레핀계 열가소성 고분자화합물은 가공과정에서 거의 대부분 물성변화를 일으키므로, 이를 방지하기 위한 각종 첨가제가 필요하다. 이때 가공과정에서 고분자화합물에 가해지는 열, 전단응력 등은 라디칼 메커니즘에 의한 열분해를 유발하여 사슬 절단 또는 가교반응 등을 일으키므로 이를 방지하기 위한 산화방지제(antioxidant)의 첨가는 필수적이라 할 수 있다.^{1,2} 산화방지제는 흔히 라디칼 제거제(free radical scavenger)로 불리는 1차 산화방지제(primary antioxidant)와 생성된 과산화물을 환원시키는 과산화물 분해제(peroxide decomposer)인 2차 산화방지제로 대별되는데, 전자로는 페놀계와 아민류 화합물이 후자로는 phosphate esters

와 같은 인(phosphorus)계 또는 divalent sulfur 화합물같은 2가 유황 화합물이 주로 사용되며, 흔히 1, 2차 산화방지제를 함께 사용함으로써 상승효과를 얻기도 한다.³ 페놀계 산화방지제에 의한 반응 메커니즘은 비교적 상세히 조사되었으며, 입체장애가 큰 치환기를 함유하는 페놀계 화합물의 경우 공명효과 및 전자유도(electron induction) 효과의 극대화로 인하여 산화방지 기능이 개선되는 것으로 알려져 있다.⁴⁻⁸ 특히 페놀계 산화방지제는 1차 산화방지제 중에서도 가격이 저렴할 뿐만 아니라 고분자 사슬의 분해로 생성된 고분자 라디칼, 자동순환 추가반응에 의한 과산화 라디칼과 반응하여 라디칼을 소모시키는 효과가 뛰어나 산업현장에서 널리 사용되고 있다.⁶⁻⁸ 한편, 페놀계 산화방지제는 초기 색상 안정성이 우수한 장점이 있는 반면, 과량이 투입되는 경우 대기, 특히 산화질소(NO_x) 가스와의 반응으로 최종제품을 변색(황변)시키는 경우가 많은 단점을 갖는다. 그러므로 페놀계 산화방지제는 종류에 따라 최적농도(optimum concentration)를 첨가해야 하지

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: minkyee@knu.ac.kr

만 정량적으로 규명된 연구결과가 거의 없어 산업현장에서는 경험에 의존하여 투입하는 실정이다.^{9,10}

비결정성 폴리알파올레핀(amorphous poly- α -olefin, APAO)계 고분자는 메틸렌, 프로필렌 및 1-부텐 등을 공중합한 것으로 핫멜트(hot-melt)접착제의 제조에 사용되고 있다. 특히 가공과정에서 가해지는 열 또는 전단에너지에 의해 라디칼을 형성하고 산화에 의해 고분자 사슬의 절단 반응을 쉽게 일으켜 점도가 크게 감소하므로 실험실 규모로 산화방지제의 성능을 평가하기 위한 고분자로서 매우 유용하다.²

본 연구에서는 APAO 수지에 몇 가지 폐놀계 산화방지제의 조성에 따른 황변거동을 조사하고, 열분해에 의한 점도변화에 근거하여 산화방지제 종류에 따른 최적의 배합비 및 농도를 조사하였다.

실 험

재료. APAO 수지로는 Easoflex E1060PL(Eastman chemical company, USA)을 사용하였으며 각종 성질은 Table 1에 나타내었다.

실험에 사용된 1차 산화방지제로는 폐놀계 산화방지제인 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol(BHT), thiodiethylene bis[2-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate](Songnox[®]1035),

Table 1 Properties of APAO Resin

Name	M_w (g/mol)	Viscosity(cP) at 190 °C	T_g (°C)
Eastoflex E1060PL	23300	5700	-20

octadecyl-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate (Songnox[®]1076) 및 tetrakis[methylene-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]methane(Songnox[®]1010)이며 인계 산화방지제인 tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphate(Songnox[®]1680)을 2차 산화방지제로 사용했다. 모든 산화방지제는 송원 산업(Songwon Industrial Co.,Ltd., Korea)으로부터 구입했으며 산화방지제의 화학적 구조를 Figure 1에 나타내었다.

시편제조. 100 mL 비이커에 적정량의 APAO 수지와 산화방지제를 각각 첨가한 뒤 170 °C에서 기계적 교반기를 써서 두 시간 동안 50 rpm의 속도로 교반하여 혼합물을 제조하였다. 1, 2차 산화방지제의 배합비는 각각 100:0, 50:50, 70:30으로 하였고 APAO 수지에 대해 각각 0.25, 0.5, 1 및 2 phr의 함량 비로 첨가하였다.

황변(Yellowness Index, YI). 시편을 데시케이터에 넣고 진공상태로 만든 다음 1000 ppm의 NOx 가스로 충전시켜 상압으로 만든 뒤, 1, 3, 5, 7, 9일 경과 후의 시편에 대한 YI값을 측정하였다. YI값은 Minolta사의 Spectrophotometer CM-2600d 모델을 이용하여 측정하였는데, Whiteness standard color인 D65 10 deg의 조건으로 명도 및 채도의 3차원 값을 나타내는 L, a, b 값을 얻은 다음 이 값들을 ASTM D1925-70 규격을 참조하여 YI 값으로 수치화하였다. 측정값이 positive (+)쪽으로 증가할수록 황변이 심한 것이며 각 시편의 초기 황변 정도가 약간 다르기 때문에 변화량인 ΔYI 값을 결과로 하였다.¹¹

$$YI = [100(0.72a+1.79b)]/L \tag{1}$$

$$\Delta YI = YI - YI_0 \tag{2}$$

(YI = 시간 경과 후 측정값, YI_0 = 초기 값)

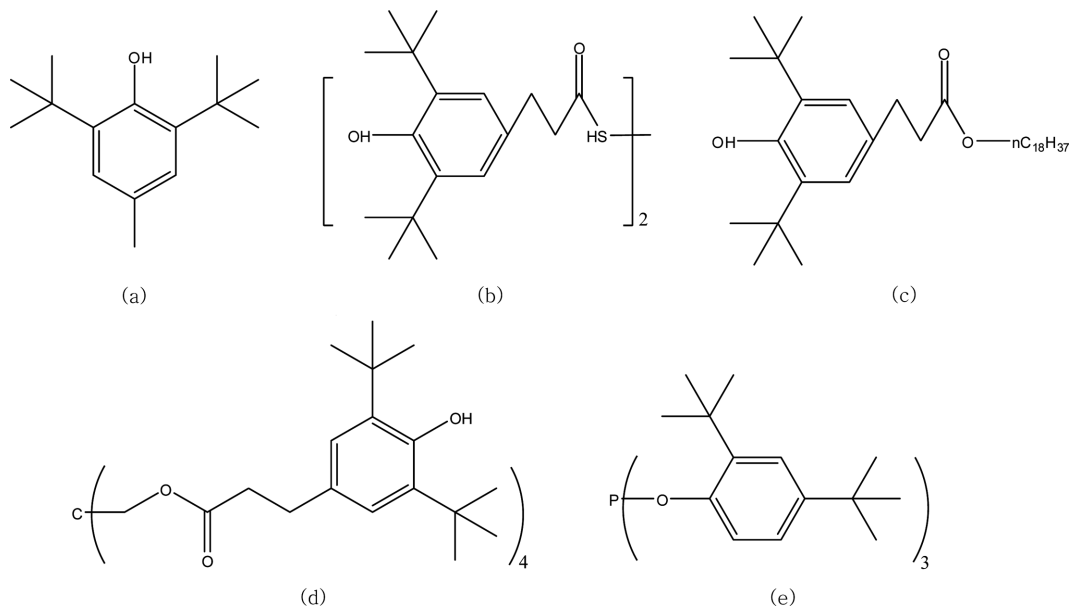


Figure 1. Structure of various antioxidants: (a) BHT; (b) Songnox[®]1035; (c) Songnox[®]1076; (d) Songnox[®]1010; (e) Songnox[®]1680.

점도. 220 °C 온도에서 24시간 동안 보관한 시료들을 Brookfield사의 RV-II pro 점도계를 이용하여 동일온도에서 점도를 측정하였다. 측정조건은 20 rpm의 회전속도에서 No.5 spindle을 사용하였다.

열분해온도. 시편의 열분해온도는 TA instrument사의 Q600 TGA(thermogravimetric analysis)를 이용하여 상온에서 600 °C 까지 10 °C/min 승온 속도의 조건에서 측정하였다.

결과 및 토론

황변. 시간대 별로 NOx 가스에 노출시킨 시편의 ΔYI 값을 Figures 2에서 5까지 나타내었다. 결과에서 1차 산화방지제 단독으로 도입될 경우 종류에 관계없이 황변이 많이 진행되는 것을 알 수 있다. BHT가 첨가되었을 경우 황변이 가장 심하게 일어났으며 Songnox®1035와 1076의 경우 산화방지제의 첨가에 따른 황변 억제 효과가 가장 우수한 결과를 보였다. 가장 상업적인 페놀계 산화방지제로 알려져 있는 BHT와 같은 페놀계 산화방지제(hindered phenolic antioxidant)는 산화되어 quinones 화합물이 되며 이것은 고분자의 산화를 억제하지만 강한 변색을 야기시키는 것으로 알려져 있다.¹² 이를 해결하기 위해 methyl, methylene 또는 methine기를 도입하거나 para 위치에 tert-butyl기를 치환시키는 alkylation을 진행시켜 입체장애효과를 통한 산화 억제를 도모하는 산화방지제가 새롭게 등장하고 있다.¹³ Propionate 화합물인 이들은 페놀 유도체에 결합된 ethylene기와 상대적으로 높은 분자량으로 인해 산화 안정성이 나타나는 것으로 판단된다. Figures 2에서 5에 걸쳐 나타낸 바와 같이 1, 2차 혼합 산화방지제를 사용할 경우 2차 산화방지제의 양이 증가할수록 황변이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 2차 산화방지제가 첨가될수록 황변이 감소하는 것은 APAO의 분해로 생성된 수산화 과산화물

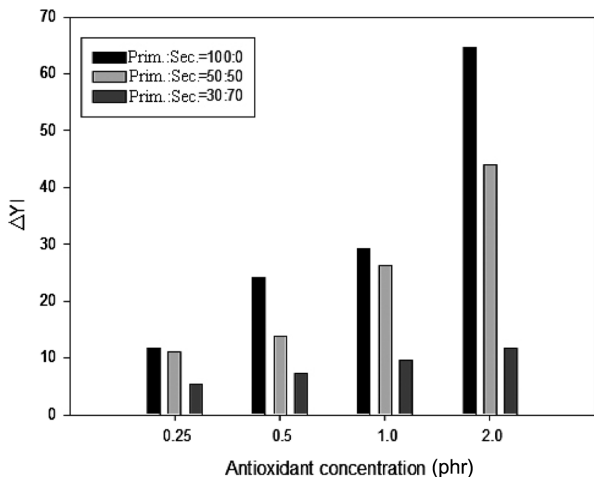


Figure 2. Gas fade discoloration of antioxidant in APAO/BHT/Songnox®1680 in NOx gas.

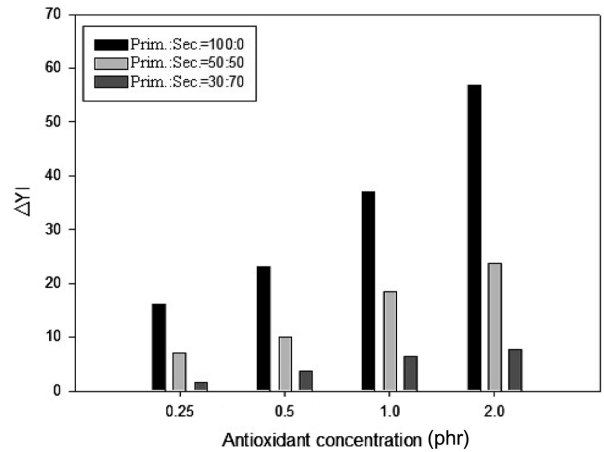


Figure 3. Gas fade discoloration of antioxidant in APAO/Songnox®1035/ Songnox®1680 in NOx gas.

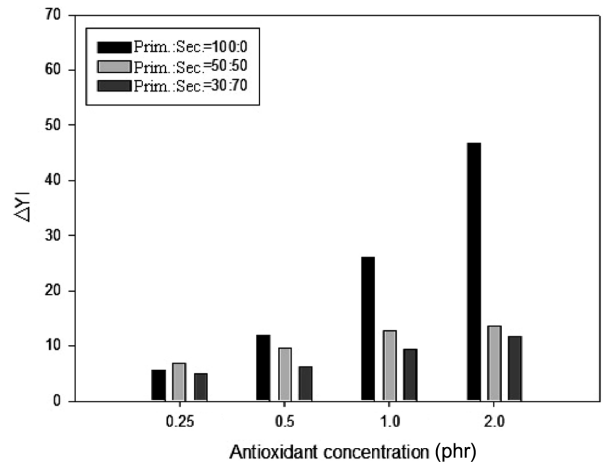


Figure 4. Gas fade discoloration of antioxidant in APAO/Songnox®1076/ Songnox®1680 in NOx gas.

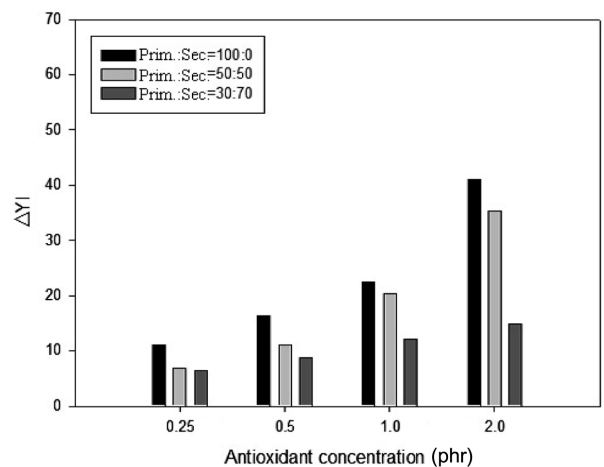


Figure 5. Gas fade discoloration of antioxidant in APAO/Songnox®1010/ Songnox®1680 in NOx gas.

(hydroperoxide)로부터 수소를 추출하여 안정한 알코올을 형성하고 매우 신속하게 진행되며 원래의 색을 보존하기 때문인 것으로 추측된다.¹²

열 안정성. 산화방지제 첨가에 따른 열 안정성을 확인하기 위해 24시간 동안 220 °C 온도에 노출시킨 시편의 점도변화를 조사하였다. 산화방지제를 넣지 않은 경우 열에 노출된 후 점도가 크게 감소하는 것을 알 수 있으며 이것은 APAO 수지가 열에 매우 취약하다는 것을 보여준다. 1차 및 2차 산화방지제를 배합 비를 달리하여 도입한 후 점도변화를 관찰한 결과를 Figures 6에서 9까지 나타내었다. 그래프에서 점선은 노출 전 APAO 수지의 점도(5400 cP)를 나타낸다. 산화방지제의 종류에 관계없이 1.0 phr 이상 수지에 도입될 경우 고온에 노출된 후의 점도변화가 산화방지제가 도입되지 않은 경우에 비해 감소한 것을 알 수 있으며 이것은 산화방지제의 도입이 APAO 수지의 열 안정성에 기여한다는 것을 의미한다.

TGA를 이용하여 각 시편의 열 분해 개시온도를 측정된 결과를 Figures 10에서 13까지 나타내었다. APAO 단독의 경우 200 °C 이하에서 분해가 시작되는 반면 산화방지제가 도입된 경우 그 함량에 따라 다양한 정도로 상승하는 것을 볼 수 있다. 1차 산화방지제만 도입한 경우 BHT가 혼합된 계의 열 분해가 가장 빨리 시작되었으며 BHT가 낮은 독성에 여러 조성으로 사용이 가능하며 특히 높은 유동성을 갖는다는 장점에 불구하고 강한 변색과 휘발성으로 인해 단독 사용은 제한된다는 것을 알 수 있다.¹³ 열분해에 따른 점도변화의 결과와 마찬가지로 Songnox®1076을 1차 산화방지제로 사용할 경우 우수한 열분해온도의 상승효과와 함께 적은 양의 2차 산화방지제로도 높은 시너지 효과를 얻을 수 있었다. Songnox®1076은 특히 C₁₈ alkyl 사슬인 octadecyl기를 도입시켜 폴리올레핀, 폴리우레탄, PVC, 아크릴계 고분자 등과의 상용성을 높인 1차 산화방지제로 가공 시 점도변화가 작고 변색을 일

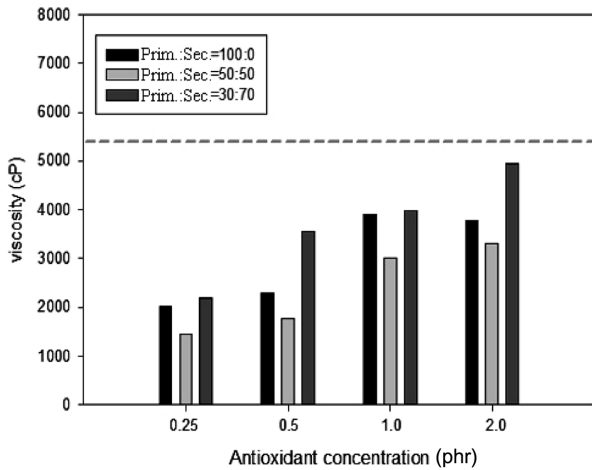


Figure 6. Viscosity change of APAO/BHT/Songnox®1680 system at 220 °C for 24 h.

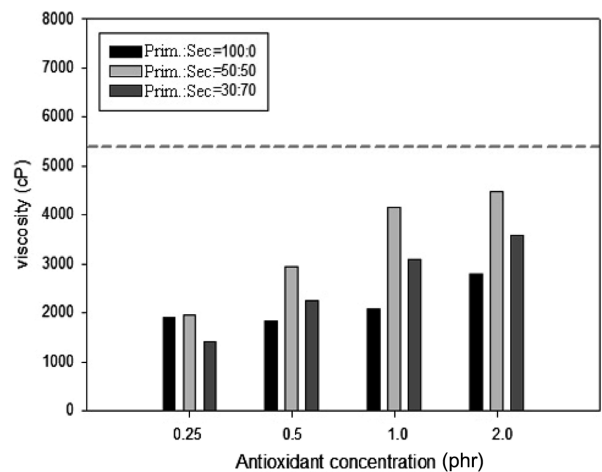


Figure 8. Viscosity change of APAO/Songnox®1076/Songnox®1680 system at 220 °C for 24 h.

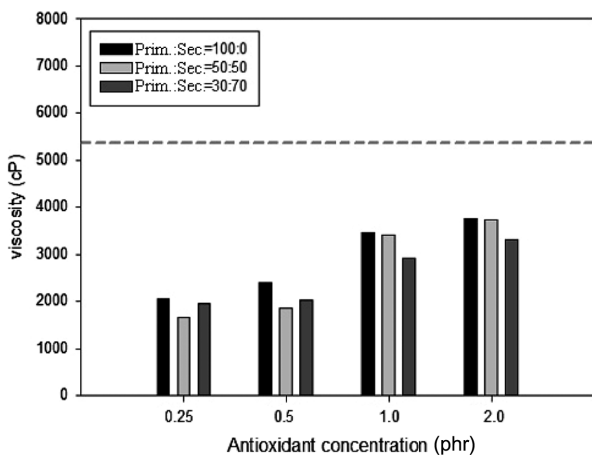


Figure 7. Viscosity change of APAO/Songnox®1035/Songnox®1680 system at 220 °C for 24 h.

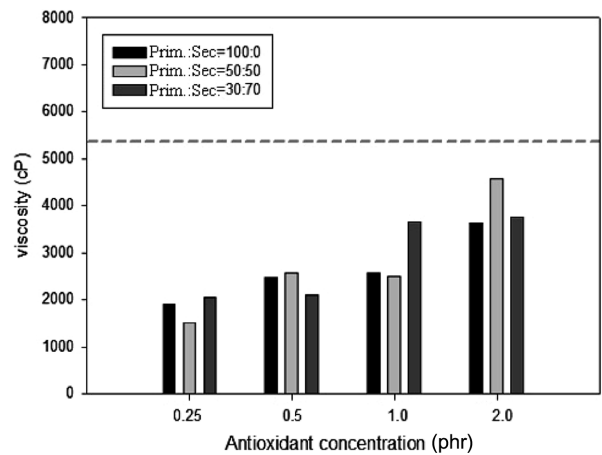


Figure 9. Viscosity change of APAO/Songnox®1010/Songnox®1680 system at 220 °C for 24 h.

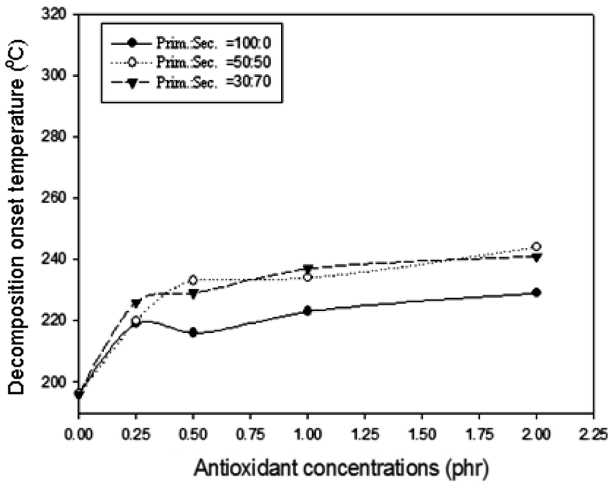


Figure 10. Decomposition onset temperature of APAO/antioxidant system (BHT: Songnox®1680).

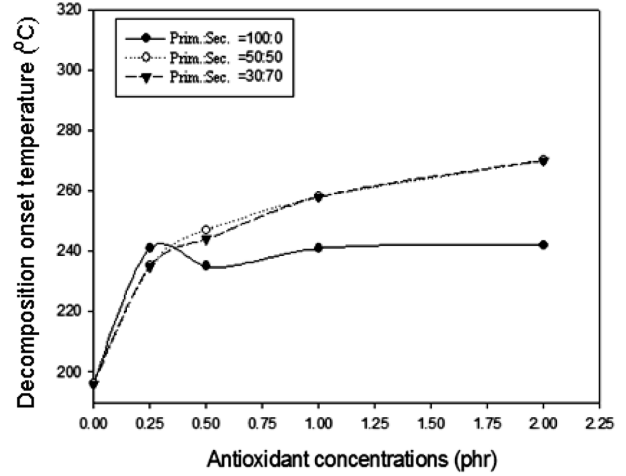


Figure 12. Decomposition onset temperature of APAO/antioxidant system (Songnox®1076: Songnox®1680).

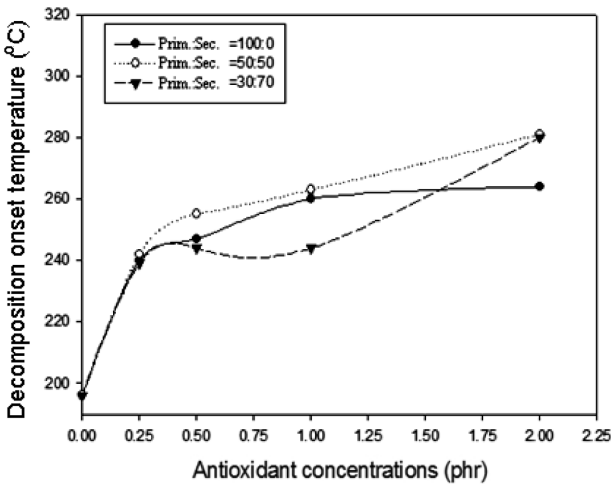


Figure 11. Decomposition onset temperature of APAO/antioxidant system (Songnox®1035: Songnox®1680).

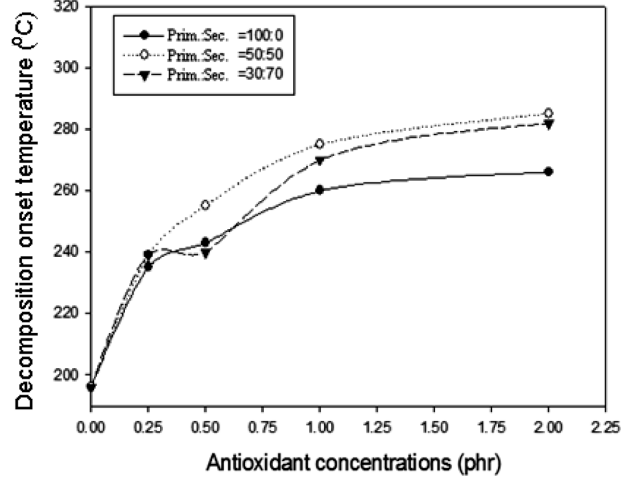


Figure 13. Decomposition onset temperature of APAO/antioxidant system (Songnox®1010: Songnox®1680).

으키지 않으며 뛰어난 열 안정성을 부여하는 것으로 알려져 있다.¹³

결론

본 연구에서는 4가지 서로 다른 산화방지제의 도입에 따른 황변 및 열 안정성의 효과를 확인하기 위해 비결정성 폴리올레핀 수지(APAO)에 서로 다른 배합 비로 산화방지제를 첨가하고 이때 NOx 가스 노출 시의 황변과 고온 열 안정성의 변화에 대해 조사하였다.

폐놀계 1차 산화방지제를 단독으로 사용할 경우 함량이 증가할수록 황변이 심해지는 것을 알 수 있으며 특히 단순 구조의 BHT가 도입되었을 경우 가장 황변이 심하게 진행되는

것을 알 수 있었다.

2차 산화방지제를 첨가할 경우 황변이 그 함량에 따라 억제되는 것을 알 수 있었으며 특히 propionate 화합물인 Songnox®1035와 octadecyl기와 같은 긴 alkyl 사슬을 가진 Songnox®1076이 첨가될 경우 그 효과가 가장 큰 것을 알 수 있었다.

1, 2차 산화방지제의 시너지효과는 열에 취약한 APAO 수지의 열분해로 생성되는 라디칼을 제거하여 지속적으로 수반되는 사슬절단과 분해반응을 방해함으로써 열 안정성을 높이는 것으로 확인되었다. 또한 APAO 수지는 폴리올레핀계 고분자의 산화방지제의 첨가에 따른 황변 및 열 분해 메커니즘을 연구하는 데 유용한 것으로 판단된다.

감사의 글: 이 논문은 2012학년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. H. Zweifel, *Stabilization of Polymeric Materials*, Springer, Heidelberg, 1997.
2. J. Pospisil, S. Nespurek, and H. Zweifel, *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 7 (1996).
3. A. Hoff and S. Jacobsson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3409 (1981).
4. K. Schwetlick, T. König, C. Rüger, J. Pionteck, and W. D. Habicher, *Polym. Degrad. Stab.*, **15**, 97 (1986).
5. K. Schwetlick, *Pure Appl. Chem.*, **55**, 1634 (1983).
6. Y. Kamiya and E. Niki, *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
7. W. O. Drake, J. R. Pauguet, R. V. Todesco, and H. Zweifel, *Angew. Makromol. Chem.*, **176**, 215 (1990).
8. J. Pospisil, S. Nespurek, and H. Zweifel, *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 15 (1996).
9. H. Zweifel and S. Moss, *Polym. Degrad. Stab.*, **25**, 217 (1989).
10. B. Mebes, *Yellowing of Textiles*, Waregem, 49 (1983).
11. ASTM D1925, *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia PA, 1995.
12. R. E. King III, *Low Stabilization Systems for Polyolefins, SPE Color and Appearance*, Retec, Washington D.C., 2000.
13. R. E. King III, *Lamination and Coatings Conference Proceedings*, San Francisco, TAPPI Polymer, p 1201 (1998).