

## 폴리올레핀 안정도를 증진시키는 새로운 종류의 비반응성 광안정제

최근의 폴리올레핀 안정화에 대한 연구성과는 폴리올레핀을 자동차용 섬유와 물속에서의 용도에 이르기까지 새로운 분야에의 적용을 가져왔다. Hindered amine light stabilizer(HALS)의 소개는 지금까지 UV 흡수제 또는 excited-state quencher 등에 의해서 얻을 수 있었던 UV 안정화보다 훨씬 더 우수한 성능을 부여하게끔 되었다.

최초의 HALS가 상업화된 이래 여러 종류의 grade가 특정용도에 맞게끔 개발되었다. HALS-1 (Irganox PS8020)과 HALS-6(Tinuvin 622)와 같은 고분자 HALS는 extraction과 volatilization에 우수한 저항성을 부여하게끔 개발되었다. 결과적으로 이러한 제품들은 폴리프로필렌 섬유와 같은 용도에 적합하게 되었다.

이러한 고분자 HALS는 지금까지의 여러 문제점들을 해결하였지만 또다른 안정화에 대한 문제점이 발견되었다. 즉 일반적인 N-N, tetramethylpiperidine-based HALS는 UV안정성은 우수하였지만 특정 melt processing 또는 exposure condition시 안료 또는 난연제와의 반응으로 인하여 변색 또는 안정화의 감소가 발생하였다. 현재 감소된 염기도와 steric interaction을 이용하여 이러한 문제를 줄이는 제품들

이 Table 1에 나와있다.

이번 topic에서는 alkoxyamine 관능기를 갖는 새로운 종류의 HALS 개발과 잠재적용분야에 대해서 다루기로 한다. 이러한 종류로서 최초의 상업제품인 HALS-2(Tinuvin 123)는 낮은 염기도를 갖고 아주 효과적인 UV 안정제일뿐 아니라 다른 폴리올레핀 첨가제와 반응을 하지 않는다.

### 안정화 메카니즘

새로운 종류의 HALS를 개발함에 있어서 지금까지의 안정화 메카니즘에 대한 review가 필요하다. Denisov cycle(Fig. 1)은 hindered amine의 산화로 인한 안정화된 nitroxyl 라디칼을 생성하는 것을 보여준다. 연이은 macro alkyl 라디칼과의 반응은 alkoxyamine의 형성에 도달하게 한다. 이러한 polymer-bound hindered amine과 polymer peroxy 라디칼과의 반응은 dialkyl peroxide를 생성하고 active nitroxyl 라디칼을 다시 생성하게 된다. 이 cyclic 메카니즘의 중요한 점은 nitroxyl 라디칼의 재생산이다. 바로 이점이 대부분 적용시 HALS에서 관찰되어지는 높은 효율성과 일치한다.

Klemchuk과 Gande는 최근에  $^{18}\text{O}$ 과 deuterium

Table 1. Hindered Amine Light Stabilizers

| Hindered amine <sup>a</sup> | Basicity, pKa | Functional group  |
|-----------------------------|---------------|-------------------|
| HALS-1                      | 9.7           | N-H               |
| HALS-3                      | 9.2           | N-CH <sub>3</sub> |
| HALS-4                      | 9.0           | N-H               |
| HALS-5                      | 8.5           | N-CH <sub>3</sub> |
| HALS-6                      | 6.5           | N-R               |

<sup>a</sup>Trade names in descending order: Chimassorb 944; Chimassorb 119; Tinuvin 770; Tinuvin 144; and Tinuvin 622.

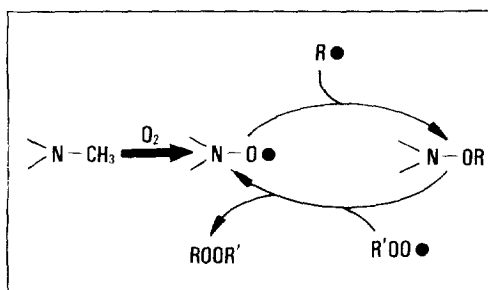


Fig. 1. HALS stabilization mechanism proposed by Denisov.

labeled precursor를 사용한 solution study에 근거해서 이 메카니즘에 대한 수정안을 제시하였다. (Fig. 2)

그들에 따르면 alkoxyamine은 alkyl peroxy 라디칼과 산화반응을 하여서 불안정한 양이온 중간체를 형성하고 이 중간체가 분해됨에 따라 각각 1 mole의 ketone과 alcohol이 없어지고 nitroxyl 라디칼이 생성된다고 하였다. 비록 이 메카니즘은 생성되는 부산물 종류가 다르지만 두개의 경로는 nitroxyl 라디칼과 alkoxyamine이 주요한 중간체로 관련됨을 보여주었다. 즉 이 메카니즘은 이러한 species의 어느 한 가지가 안정화 cycle에 사용될 수 있다는 것을 제시한다.

0.10% calcium stearate, 0.075% 썬의 Irganox 1010과 Irgafos 168 그리고 0.15% HALS를 포함하는 5 mil 폴리프로필렌 시편에 succinate-based NO·와 NOR HALS에 의한 광안정도를 카보닐 IR absorbance가 0.5에 도달하는데 걸리는 시간에 의해서 측정해 보았다.

그 결과  $\text{NOC}_8\text{H}_{17}$  HALS와 NO· HALS는 각각 3106hr와 2169hr가 걸린 반면 HALS가 없는 control 시편의 경우는 904hr가 나왔다. 즉 이것은 NO·와 NOR이 폴리프로필렌에 우수한 광안정기능을 부여하는 것을 보여준다. 그러나 NO·의 경우는 효과적인 반면에 시편의 착색이 아주 심했고 그 결과 대부분의 폴리프로필렌 적용에는 적합하지 않았다. Alkoxy amine은 별다른 변색없이 우수한 광안정성을 부여하였다.

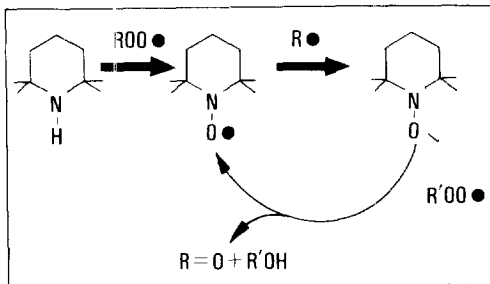


Fig. 2. Stabilization mechanism as modified by Klemchuk and Gande.

## HALS-2

N-H hindered amine HALS-4(Tinuvin 770)의 고순도 O-octyl 유사체를 쉽게 합성하는 방법이 개발되었다. 이러한 새로운 종류의 HALS 구조와 성질이 Fig. 3에 나타나 있다. 여기서 octyl chain은 어떤 종류의 secondary carbon oxygen에 붙을 수 있기 때문에 이 생성물은 isomer의 혼합물이 되고 그 색상은 연한 노랑색이다.

이러한 종류의 광안정제가 이전까지의 HALS와 가장 다른 점은 낮은 염기도( $\text{pKa}=4.2$ )이다. 즉 N-H 유사체(HALS-4)보다 100,000배나 낮은 염기도를 갖는 HALS-2는 다른 구성 component와 훨씬 낮은 반응성을 갖을 것으로 추측된다.

## 난연성 폴리프로필렌 섬유

할로젠화 난연제를 갖는 formulation은 예전부터 UV에 의한 분해에서는 안정화시키기 어렵다고 알려져 왔다.

이러한 대부분의 시스템에서는 통상적인 N-H와 N-R HALS는 최소한의 성능만 발휘하는 것으로 알려져 왔다. 이것은 아마도 HALS와 난연제로부터 기인한 HBr과 같은 mineral산과의 반응에 의한 것이다. 경우에 따라서는 이러한 약화된 활동력은 HALS와 난연제 표면과의 직접반응 때문일 수도 있다.

Fig. 4는 HALS-1인 N-H HALS와 HALS-2인 NOR HALS가 폴리프로필렌 섬유에서 carbon-arc

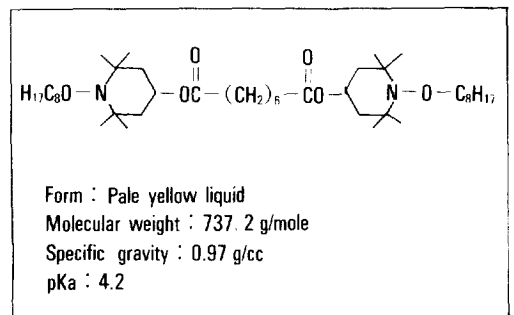


Fig. 3. Structure and properties of HALS-2.

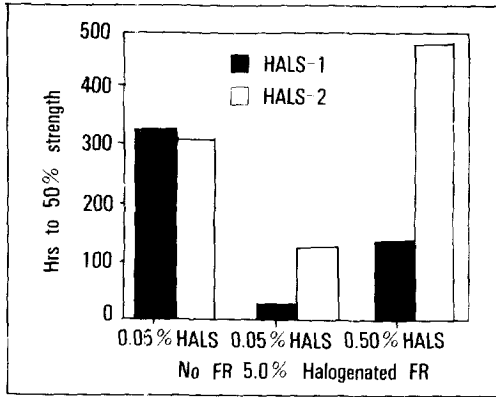


Fig. 4. Effect of HALS type on the light stability of flame-retarded polypropylene fibers.

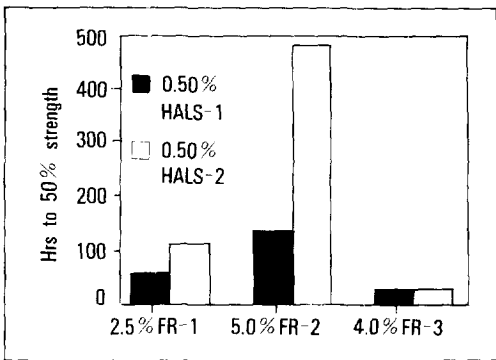


Fig. 5. Effect of flame retardant type on HALS performance in polypropylene fibers.

등에 노출시의 광안정효과를 보여준다. 0.05% level에서는 두개의 HALS는 유사한 성능을 보여준다. 그러나 5.0%의 브롬난연제를 넣은 것은 HALS-1의 경우는 상당히 저하된 성능을 보여주고 NOR HALS는 N-H HALS보다 5배나 큰 효과를 보여주었다. 0.5%의 HALS 농도시는 HALS-2가 HALS-1보다 약 4배 정도의 성능을 보여주었다.

비록 NOR HALS는 N-H나 N-R 유사체에 비해서 반응성이 작지만 특정 종류의 브롬난연제에 대해서는 전체적인 고분자 안정화도에 영향을 끼칠 수 있다. Fig. 5를 보면 FR-2를 갖는 시편의 경우는 NOR HALS가 NH HALS보다 훨씬 우수한 성능을 보였지만 FR-3를 갖는 경우는 두개의 HALS 모두 훨씬 낮

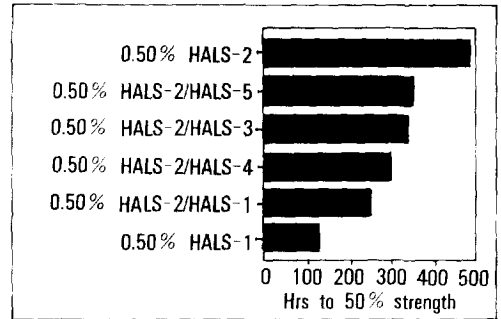


Fig. 6. Blending NOR HALS with other HALS lowers the light stability of flame-retarded polypropylene fibers.

은 활성도를 보였다. 그러므로 이러한 HALS를 이용할 때에는 난연효과뿐 아니라 광안정성에 대한 영향을 미리 조사할 필요가 있다.

일반 HALS와 NOR HALS와의 블렌드도 5.0% FR-2를 포함하는 폴리프로필렌 섬유에서 같은 조건 하에서 테스트하였다. Fig. 6은 이러한 블렌드가 HALS-2를 단독으로 쓰는 것보다는 나쁜 성능을 갖는다는 것을 보여준다. 상대적인 성능은 HALS의 염기도 및 입체환경과 직접적으로 관련있다는 것을 보여주고 즉 이것은 tertiary HALS가 N-H HALS보다 더 우수한 성능을 갖는다는 것을 보여준다. 즉 1 : 1 HALS-1/HALS-2 블렌드(0.25% HALS-2)는 HALS-2 단독(0.50%) 경우의 반 정도가 되므로 HALS-2 농도에 비례한다고 보여진다.

### 잠재 적용분야

NOR HALS의 비반응성은 어느정도의 화학저항성을 필요로 하는 경우에 적합하다. 예를들어 NOR HALS는 그린하우스 film 적용시 적합한데 보통의 경우 N-H type HALS의 경우는 film에 나쁜 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다.

지금까지의 thioether DSTDP(Irganox PS802)가 산화방지제와 함께 폴리올레핀의 고온에서의 수명을 증진시키기 위해서 사용되었다. 그러나 이 경우의 메카니즘은 sulfenic과 sulfonic acid를 생성하게 되어서 이것이 HALS와 반응을 하게 된다고 알려져 있

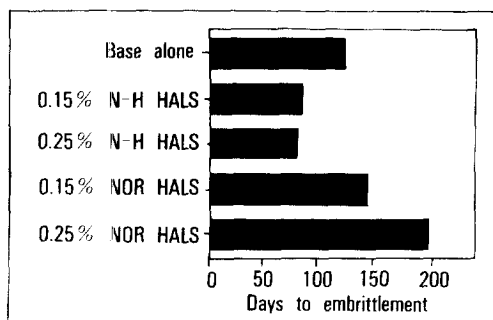


Fig. 7. NOR HALS improves the thermal stability of oven-aged(150°C) plaques of polypropylene with DSTDP.

다. 그 결과 HALS와 DSTDP를 같이 포함하는 시편의 long-term 열안정성이 저하하게 된다. 그러나

Fig. 7에서 보여주는 것이 같이 0.10% Irganox 1010, 0.30% DSTDP와 0.10% calcium stearate를 갖는 폴리프로필렌으로부터 제조한 125mil plaque를 150°C에서 oven aging한 결과 NOR HALS가 들어간 것은 DSTDP와의 negative interaction을 극복할 뿐 아니라 실제로는 base 단독으로 쓴 것보다 더 우수한 열안정성을 보여준다.

특히 HALS는 안료와 반응해서 안료색상의 열화를 가져온다고 알려져 있는데 NOR-HALS의 경우는 active site가 입체적으로 봉쇄되어 있고 기본적으로는 nonbasic이기 때문에 안료(filler)와의 반응은 상당히 줄어들게 된다.

(Plastics Engineering, June 21~23(1991))

(수원대학교 전병철)