

광 안정제

오 순 문 · 심 재 진

1. 서 론

Polymer science의 발달은 새로운 성분의 polymer, 특수한 성질의 polymer, 다양한 용도의 polymer들을 만들어내고 있다. 그리고 일상 생활에서 뿐만 아니라 기계 산업분야, 우주 항공 분야에 이르기까지 polymer제품의 사용량은 증가되고 있다. 전기를 통하는 polymer, 금속보다 더 강한 polymer, 가볍고 질긴 polymer 등이 계속 개발되고 있으며 앞으로도 polymer의 용도는 더욱 확장될 것으로 보인다.

한편, 새로운 polymer를 개발하려는 노력과 함께 기존 polymer의 물성을 개선하여 특수한 성질을 얻거나, 용도를 확장시키려는 응용 연구도 활발히 진행되고 있다. 현재 다량 생산되는 polymer의 종류는 약 40~50종 정도로 알려져 있다. 기존 polymer로부터 새로운 성질을 얻기 위하여는 polymer additive를 첨가하는 방법이 가장 보편적으로 사용되고 있다. Polymer additive를 사용함으로써 기존 polymer의 사용 영역을 넓히고, 계속 새로운 특성의 polymer를 만들어 나가고 있다. 한방울의 물감으로 물의 색깔을 완전히 바꿀 수 있듯이 소량의 additive를 첨가해 전혀 다른 성질의 polymer를 만들기도 한다. 일반적으로 사용되는 polymer additive로는 antioxidant, photostabilizer, heat stabilizer, 가소제, filler, pigment, flame retardant, 발포제, 계면활성제 등이 있다. 그리고 특수한 성질을 얻기 위하여 사용되는 것들 중에는 전도성 부여제, 열전도성 부여제, 투광성 조절제, 형광제, 투명성 부여제, 자성 부여제 등을 들 수 있다.

Polymer는 시간이 지나면 색깔이 변하거나 균열이 생긴다. 열이나 빛에 의해 원래의 성질을 조금씩 잃어버린다. 이와 같은 현상을 "polymer degradation"이라고 하며 주로 산화반응에 기인한다. Polymer degradation을 방지하기 위하여 antioxidant나 photostabilizer가 사용되는데, an-

tioxidant는 주로 열에 의한 degradation을 방지하거나 속도를 감소시키는데 쓰인다. 그러나 Photostabilizer는 UV에 의한 광화학 반응(photo-oxidative degradation)을 감소시키거나 중단시킴으로써 polymer의 변형을 방지한다.

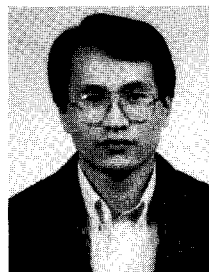
Polymer degradation은, 열이나 UV 모두, 산화반응에 의하지만 mechanism이 서로 다르기 때문에 응용 원리도 다르다. 특히, 반응이 개시되는 initiation step이 다르다. 즉, 열에 의한 산화반응에서는 polymer를 이루는 분자내에서 화학 결합이 직접 끊어져 radical이 형성되는 것과는 달리, 광화학 반응(photo-oxidation)에서는 excited species, energy transfer, photo dissociation의 process를 거친다.

UV(Ultraviolet)는 200 nm~400 nm 파장의 높은 에너



오순문

1972 서울대학교 화학교육과 졸업
1986 New York University(Ph. D.)
1986~ Postdoctoral Research Associate, Bryn Mawr College, Pennsylvania
1988~ 송원산업 중앙연구소
현재



심재진

1989 아주대학교 졸업
1989~ 송원산업 중앙연구소
현재

Photostabilizer

송원산업 중앙연구소(Soon Moon Oh and Jae jin Sim, Songwon Industrial Co., Ltd. Research Center, 460 Shin-Ri, Taeon-Eup, Whaseong-Gun, Kyounggi-Do, 445-970, Korea)

지를 가지고 있어 carbonyl group이나 chromophoric group를 excited시킨다($\pi-\pi^*$ excitation). 그리고 excited species들은 energy를 다른 분자에 transfer시켜 분해반응을 촉진시킨다.

그러나 일반적으로 photostabilizer의 역할에 대한 mechanism은 정확하게 알려져 있지 않다. 같은 실험에서 얻은 data가 서로 다르게 나타난다거나, 같은 실험 data를 다른 관점에서 해석하는 경우도 자주 볼 수 있다. 그것은 mechanism을 연구하는데 필요한 system을 설정하는데 어려움이 있기 때문이다. Polymer와 photostabilizer의 역할을 규명하는데 필요한 실험과정의 정확한 상황 설정과 분석상의 한계가 있기 때문이다.

즉, 반응 속도가 느리고, 변형된 polymer는 소량이고, 변형된 물질과 원래의 물질이 분자 구조상 큰 차이가 없고, 산소의 양 등을 통제하기가 어렵고, degradation 속도는 산소의 농도에 별 영향을 받지 않고, singlet oxygen과 triplet oxygen 등은 구별할 수도 없고, 빛의 양은 정확히 측정할 수도 없다. 더군다나 반응과정을 설명해줄 수 있는 중간유도체는 분리되거나 확인되지 않는게 보통이다. Mechanism 연구에 필요한 기본적인 것들이 불분명하기 때문에, 이분야에서의 mechanism 연구는 일반 화학 지식을 원용하는 경우가 대부분이다. 그리고 같은 실험에서도 서로 다른 실험 결과와 결론을 내리기가 쉽다.

현재 생산되는 polymer의 반 이상은 옥외에서 사용되고 있다. 자동차용 도료, 섬유, 농업용 비닐하우스 film, 야외용 plastic제품 등은 물론이고 거의 모든 polymer제품에 photostabilizer가 사용되고 있다. 실내에서 사용되는 냉장고, TV 등의 전자제품에서도 광화학적 안정성이 요구되고 있다. 우주선이나 비행기, 선박 등에서 사용되는 plastic 등 특수한 용도까지 포함한다면 photostabilization 연구는 고분자 분야에서 아주 중요한 비중을 차지함을 알 수 있다. Polymer의 특성과 용도에 따른 적절한 photostabilizer의 선택, 최적의 사용량 결정, 사용방법 등의 응용연구가 현재 활발하게 진행되고 있다.

Photostabilization을 연구하기 위해서는 유기합성, 고분자 지식, processing, mechanism 연구 분석, 물성 시험, 물리화학적 화학이론 등을 필요로 한다. 그리고 공업적으로 실제 사용되고 있는 생산 현장에 대한 충분한 이해도 필요하다. Photostabilization 기술이 실제로 응용되는 공정에 대한 전반적인 이해와 체험적인 경험이 중요하다. 그것은 이론을 발전시키는데 필요한 과학적 사실 대부분이 아직 규명되지 않았기 때문이기도 하다. 과학적인 이론들이 발전되는데 근본적인 한계가 있기 때문이다. 검출하기 힘든 소량의 불순물들이 polymer degradation에 결정적 영향을 미치기도 한다. 그리고 소량의 불순물에 대한 명쾌한 분석 결과를 얻어냈다고해도 왜 소량의 불순물들이 그런 역할을 하고 있는지 규명하기가 힘들기 때문이다. 단지 다른 화학

반응들을 원용해서 추측을 하는 경우가 대부분이다.

현재 세계적으로는 Ciba-Geigy, American Cyanamid, Sankyo 등 10여개 회사들이 photostabilizer의 개발 또는 응용연구를 선도하고 있다. 국내에서는 첨가제 관련 기업체들이 photostabilizer를 생산하기 위하여 실험실에서 합성하거나, after service차원에서의 응용 실험 등을 진행 중이다. 그러나 앞으로 예상되는 국내 polymer 생산량의 증가, 시장의 품질 고급화 요구, 국제 대기업과의 경쟁, 세계 시장에서의 진출 노력, 연구의 활성화 등에 발 맞추어 국내 기업에서도 이 분야에 대한 본격적인 연구가 시작될 것으로 예상된다.

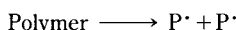
앞으로 정밀화학, 고분자화학, 그리고 각 응용화학 분야에서 photostabilization에 관한 연구가 활발하게 전개될 것으로 기대한다.

2. Photo-oxidative Degradation

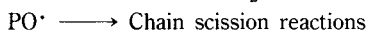
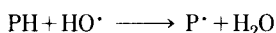
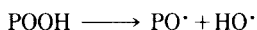
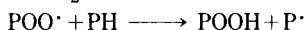
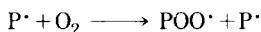
정도에 따라 차이가 있지만 대부분의 Polymer들은 빛(UV)에 의해 산화된다. PMMA(Polymethylmethacrylate)나 PTEF(Polytetrafluoroethylene)는 UV에 대해 비교적 안정한 편이지만 PVC, Polyolefin, PS(polystyrene) 등은 UV에 의해 쉽게 산화되어 원래 가지고 있던 물성이 변화된다.

UV에 의해 산화되는 것을 "photo-oxidation"이라고 하며 외관상 나타나는 현상으로는 색깔의 변화, cracking, chalking 등이 있다. 그리고 impact strength, tensile strength, elongation 등의 물리적 변화를 수반한다. Photo-oxidative degradation은 free radical 반응으로 initiation, chain propagation, termination step으로 나누어 설명된다.

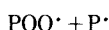
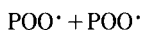
• Initiation



• Propagation



• Termination



Crosslinking reactions to non-radical products

PH=polymer, $\text{P}^{\bullet}$ =polymer alkyl radical, $\text{PO}^{\bullet}$ =polymer alkoxy radical, $\text{POO}^{\bullet}$ =polymer peroxy radical,

POOH=polymer hydroperoxide, HO[•]=hydroxy radical.

Polymer degradation은, UV나 열에 의한 반응 모두, radical process를 따른다. Propagation step과 termination step은 같으나 처음 반응이 시작되는 initiation step에서는 두 process가 서로 다르다. 즉, thermal degradation에서는 열에 의해 polymer내에서의 화학 결합이 직접 끊어지는 반면, photo degradation에서는

① chromophoric group을 가진 분자들이 UV를 흡수하여 분해된 후 radical을 형성하거나,

② chromophoric group은 UV를 흡수하여 excited species로 변환 후,

③ excited species는 다른 분자에 energy를 transfer시켜 dissociation을 일으키게 한다.

3. Photostabilizers의 분류

광안정제(photostabilizer)는 plastic이나 polymer에 첨가되어 자외선(UV)으로 인한 photo-oxidative degradation을 방지시킴으로써 polymer를 보호한다. Photostabilizer들은 기본적으로 다음과 같은 원리들을 이용하고 있다. 그러나 대부분의 photostabilizer들은 어느 한가지 원인에 의해서라기 보다는 여러 요인들이 복합적으로 작용되어 안정 효과를 가져오는게 보통이다. 그리고 대부분의 경우는 photostabilizer에 의한 stabilization mechanism이 명확하게 규명되어 있지 못한 실정이다.

① UV absorber 또는 Light screeners : Polymer에 흡수되는 UV의 양(photon)을 감소시킨다. Benzotriazole이나 bezophenone과 같이 흡수된 UV를 분자내에서 흡수한 후 약한 열에너지로 변환시킨다. Polymer 표면에서 UV를 흡수함으로써 polymer를 보호한다.

② Quenchers : Polymer의 chromophoric group의 excited state를 deactive시킨다. UV는 원래 π -electron (π - π^*)을 excited시킬 수 있는 energy를 가지고 있다. 원래 C-H bond만으로 형성된 saturated hydrocarbon은 UV를 흡수하지도 않고, UV의 영향을 받지 않는다. 그러나 carbonyl group과 같은 chromophoric group은 π -electron이 excited됨으로써 다른 분자에 energy를 transfer시키고, 마침내는 photo-oxidation을 일으킨다. Quencher는 excited된 chromophoric group이 다른 분자로 energy를 transfer하기 전에 ground state로 다시 떨어뜨림으로써 chain reaction을 차단하는 역할을 한다.

③ Decomposers : UV와 산소에 의해 형성된 hydroperoxide(POOH)를 분해시킨다.

④ Free radical scavengers : Propagation step에서 생기는 free radical(P[•], POO[•], PO[•], HO[•])들과 반응함으

로써 chain reaction을 차단시킨다. HALS는 대표적인 radical scavenger이다.

⑤ Singlet oxygen quenchers : Oxidation의 주요 원인인 singlet oxygen을 triplet state로 전환시킴으로써 산소의 활성을 없앤다.

위의 원리들을 이용하여 개발된 여러 종류의 photostabilizer가 있다. 그러나 Polymer를 안정화시키는 가장 효과적인 방법으로는 peroxy radical(POO[•])을 scavenge하거나 hydroperoxide(POOH)를 분해시키는 방법으로 알려져 있다. 특히 HALS(Hindered Amine Light Stabilizer)는 radical scavenger로서, 또는 decomposer로서 우수한 성능을 가지고 있어 공업적으로 널리 사용되고 있다. 특히, 옥외에서 장기간 UV에 노출되는 plastic 또는 표면적이 큰 농업용 film 등에서는 HALS가 필수적으로 첨가된다.

일반적으로 stabilizer가 갖추어야할 기본 조건으로는

① 오랫동안 stabilizer의 효력을 발휘할수 있어야하고

② 증발(volatility)하거나, 추출(extractibility)되어 사용되는 plastic으로부터 유리되거나 제거되지 않고

③ polymer matrix에서 가장 효과를 발휘할 수 있는 곳, 즉 표면에 분포되어 있어야하고

④ polymer와의 상용성(compatibility)이 좋아야 한다.

그리고 이런 효과들에 영향을 미치는 요인으로는 stabilizer의 분자량, 분자의 크기, polarity 등이 있다. Polymer additive를 사용할 때는 언제나 위의 조건들을 충족시키기 위한 충분한 검토가 필요하다. 그리고 적당한 photostabilizer를 선택한 후, 적정량을 결정하고, process에 적합한가를 검증한다. 마지막으로 용도에 따른 안정성 등이 확인된 후에야 공업적으로 사용될 수 있다.

4. Photostabilizer의 종류

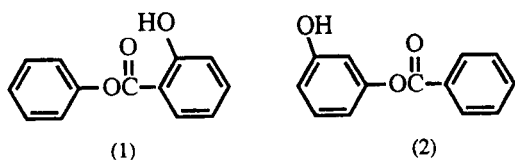
UV Absorber, quencher, decomposer, free radical scavenger, singlet oxygen deactivator 등으로 작용하는 화합물들은 여러 종류가 있다. 그러나 실제 공업적으로 사용될수 있는 것들은 소수에 지나지 않는다. 공업적으로 사용되고 있는 photostabilizer들을 소개하면 다음과 같다.

4.1 Phenyl esters of benzoic acid

최초로 사용되었던 photostabilizer로서 낮은 가격으로 인하여 다양한 polymer에서 이용되며 사용량이 많다. Polyethylene, polypropylene, poly(vinyl chloride) 등에 주로 쓰이며 시간이 지나면 분자내에서 rearrange를 일으켜(photo-Fries rearrangement)¹ 노란 색깔을 띠는 단점을 가지고 있다. UV absorber로써 polymer를 보호하는 역할을 한다. 일반적으로 많이 알려진 종류로는 다음과 같은 것들이 있다.

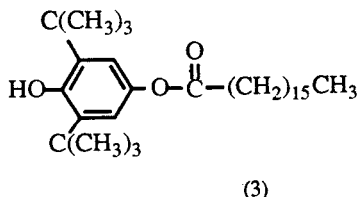
Phenyl salicylate(Salol, (1)), Phenyl 3-phenylsalic-

ylate(2), 2-Dodecyl-4-methylphenylsalicylate, o-Octylphenyl salicylate, 2,6-Dimethylphenyl-5-tert.-butylsalicylate, 2,6-Dimethylphenyl-4-dodecyloxysalicylate, 2,6-Dimethylphenyl salicylate, 2,6-Dimethyl-4-octadecylphenyl salicylate, 2,2'-Dihydroxybenzophenone



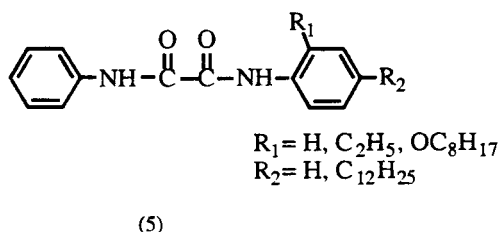
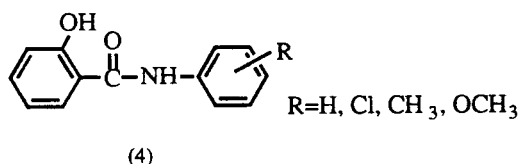
4.2 Alkyl-substituted p-Hydroxybenzoates

산화방지제로도 쓰이지만 photostabilizer로 많이 쓰인다. 열처리를 할 때 발생하는 hydroperoxide(POOH)를 분해시키며 degradation과정에서 생기는 alkoxy radical($PO^{\cdot}$)이나 hydroxy radical($HO^{\cdot}$)과 반응함으로써 degradation반응을 중지시킨다.² Polyolefin에 많이 쓰이는 Cetyl 3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoate(Cyasorb UV 2908(3))는 pigment를 사용하는 polymer³ 또는 piping, crates, 자동차용 도로 등에 널리 쓰인다.



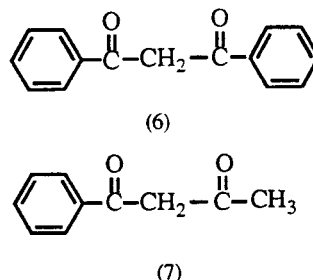
4.3 Salicylanilides and Oxanilides

UV를 흡수한 후 intramolecular proton transfer로 energy를 분산시킨다. Salicylanilide(4)는 natural rubber에⁴ 많이 쓰이며 Oxanilide(5)는 excited state의 lifetime이 짧아 높은 photostability를 나타낸다.⁵



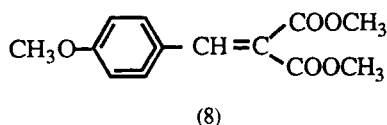
4.4 Diketones

Polybutadiene에 사용되는 dibenzoylmethane(6), benzoyl acetone(7), tetraphthaloyldiacetate 등이 있다.⁶ 분자내에서의 tautomerization에 의해 proton transfer를 일으킴으로서 UV를 흡수, energy를 분산시킨다.



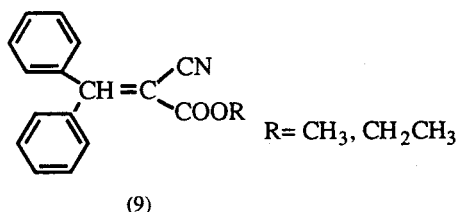
4.5 Benzylidene Malonate

p-Methoxybenzylidenemalonate(Cyasorb UV 1988, (8))은 PVC에 많이 쓰인다. 그러나 시간이 지 나면서 UV에 의해 분해되는 단점이 있다.



4.6 Esters of α-Cyano-β-phenylcinnamic acid(9)

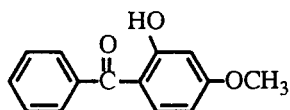
Phenol type의 산화 방지제를 사용할 수 없거나, Phenolic antioxidant 또는 photostabilizer의 농도에 민감한 polyacetal 등에 사용된다.⁷ 그러나 polyacetal의 처리 온도인 200도 전후에서는 증발하는 단점이 있다.⁷



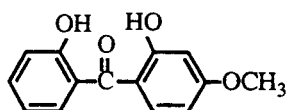
4.7 Hydroxybenzophenones

보통 400 nm이하의 UV를 잘 흡수한다. 흡수된 빛 에너지를 intramolecular proton transfer로 energy를 분산시킨다. 그러나 정확한 mechanism은 알려지지 않았다. ① light screener ② excited state의 chromophoric group을 quench하거나⁸ ③ free-radical scavenger의 역할을 하거나⁹ ④ hydroperoxide(POOH)를 분해하여 photostabilizer의 역할을 하고 있다.¹⁰ 일반적으로 값이 비싸다. o-Hydroxybenzophenones는 HALS(Hindered Amine Li-

ght Stabilizer) 또는 Phenol계 산화 방지제와 병용하여 상승 효과를 얻을 수 있다. 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone(Cyasorb UV 9, Chimassorb 90, (10))는 PVC, polystyrene, polyacrylate 등에 많이 쓰인다. 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone(Cyasorb UV 24, (11))는 polyurethane coating이나 alkyd coating에 쓰인다.



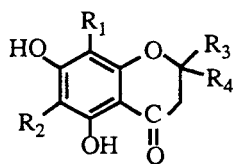
(10)



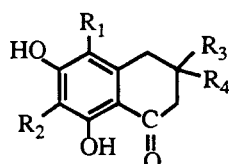
(11)

4.8 Chromanone and Tetralone photostabilizers

Poly(vinyl chloride)에 많이 쓰이는 4-chromanone (12)과 1-tetralone(13)가 있다.¹¹



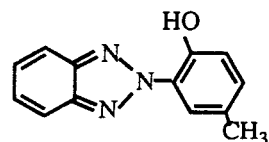
(12)



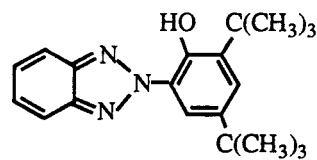
(13)

4.9 Hydroxyphenylbenzotriazoles

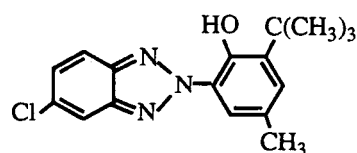
Intra and inter-molecular hydrogen bond로 흡수된 302 nm, 340 nm의 UV energy를 분산시킨다.¹² o-Hydroxyphenylbenzotriazole계통 photostabilizer들은 값이 비싸지만 특히 polystyrene, poly(methyl methacrylates), PVC, polyamide 등에 좋은 효과가 있다. Disubstitued 화합물들은 2배 이상의 UV 흡수효과를 가져오기도한다.¹³ 상업적으로 통용되는 화합물들은 다음과 같다. 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazole(Tinuvin P, (14)), 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert.-butylphenyl)-2H-benzotriazole(Tinuvin 320, (15)), 2-(2-Hydroxy-3-tert.-butyl-5-methylphenyl)-5-chloro-2H-benzotriazole(Tinuvin 326, (16)), 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert.-butylphenyl)-5-chloro-2H-benzotriazole(Tinuvin 327, (17)), 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert.-amylphenyl)-2H-benzotriazole(Tinuvin 328, (18)).



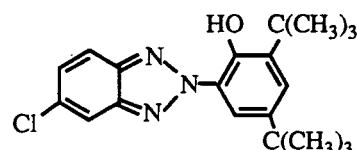
(14)



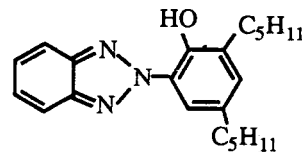
(15)



(16)



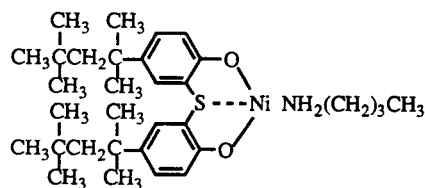
(17)



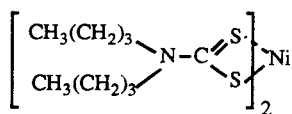
(18)

4.10 Organic metal photostabilizers

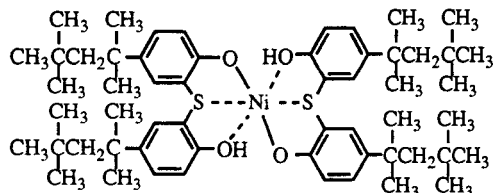
Metal chelates, metal stearates, metal salt 등은 각각 다른 mechanism으로 polymer를 안정화 시킨다. Metal chelate들은 radical scavenger, hydroperoxide-decomposer, exited carbonyl group quencher 또는 singlet oxygen quencher로서 작용한다.¹⁴ Cyasorb UV 1084(19), NBC(20), Ferro AM 101(21) 등이 있다.



(19)



(20)



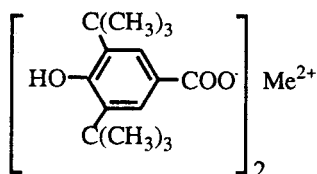
(21)

4.11 Metal stearates

주로 polymer processing에 사용되며 Alkyl radical과 반응함으로써 산화 작용을 방지한다. Cupric stearate는 polyolefine의 antioxidant와 photostabilizer로서 사용된다.¹⁵

4.12 Metal salts of organic acids

3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoic acid의 금속염((22), Ni^{++} , Zn^{++})는 특히 polypropylene에 광안정 효과가 좋은 것으로 알려져 있다.¹⁶ UV의 광량을 줄이거나, free radical 또는 singlet oxygen을 quenching함으로써 광안정 효과를 가져온다.

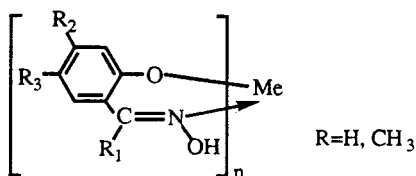


(22)

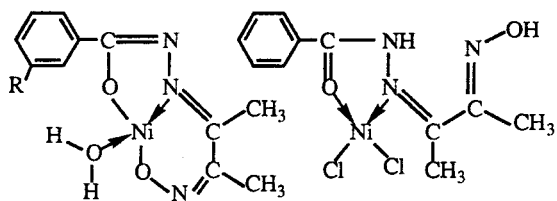
4.13 Metal oxime chelates

Cobalt(III)와 nickel(II)의 oxime chlate는 peroxy radical을 scavenge하거나 hydroperoxide를 분해시킴으로써 광안정 효과를 가져온다.¹⁷

Nickel(II) mono-oxime(Hydrazone) chelates((23), (24), (25)).



(23)



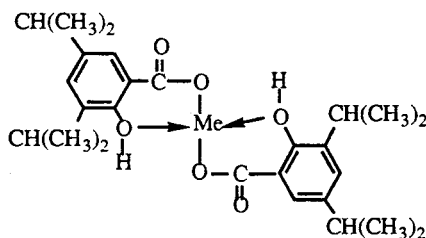
(24)

R=H, CH₃

(25)

4.14 Metal salicylate chelates

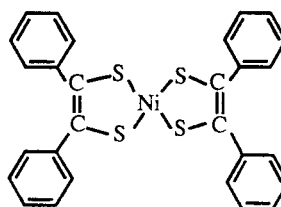
Cobalt(II), nickel(II), copper(II) 그리고 chromium(II) bis(3,5-di-isopropyl salicylate) chelate(26)들은 polypropylene과 polyethylene에 효과적인 것으로 알려져 있다.¹⁸



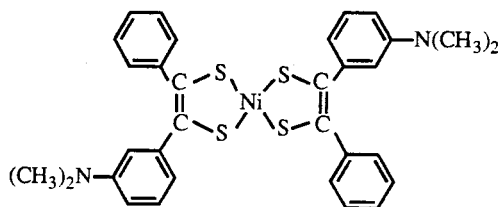
(26)

4.15 Nickel(II) bis(stilbenedithiolate) chelates

Polypropylene과 polydiene에서 antioxidant와 photostabilizer 효과를 가져온다.¹⁸ Nickel(II) bis(stilbenedithiolate)(27)과 nickel(II) bis(4-dimethylaminostilbene dithiolate)(28) 등이 있다.



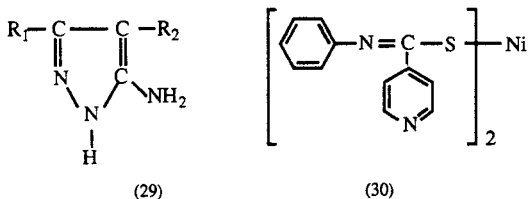
(27)



(28)

4.16 Pyrazole chelates

Aminopyrazole(29)는 radical과 반응함으로써 산화반응을 방지시킨다.¹⁹ 상업적으로 사용되는 Sanduvor NPU(Sandoz)는 polypropylene에서 좋은 광안정 효과를 나타낸다. Processing이나 photo-oxidation에서 일어나는 polymer의 radical을 scavenge한다.

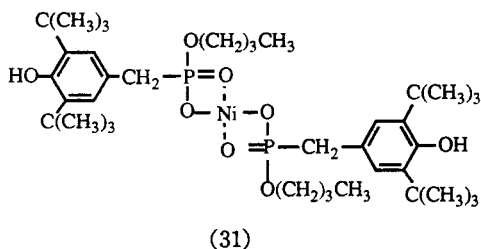


4.17 Nickel(II) thiopicoline anilide chelate(30)

Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)에 사용되며 Hydroperoxy group이나 peroxy radical을 scavenge 한다.²⁰

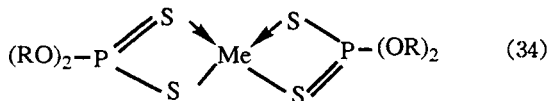
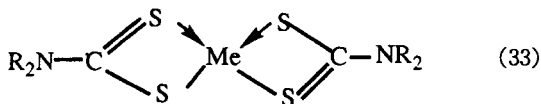
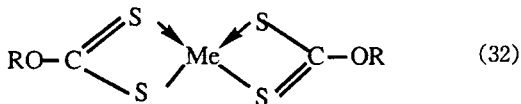
4.18 Nickel(II) Bis(o-butyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonate

Polyolefine에 사용되는 Irgastab 2002(31)가 있다.



4.19 Metal dithiolates

Antioxidant와 photostabilizer로 같이 쓰인다. Metal xanthates(32), metal dithiocarbamates(33), metal dithiophosphates(34)가 있다. 금속으로는 주로 Nickel이나 아연이 많다.

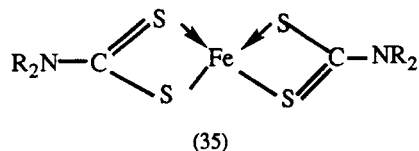


4.20 Metal chelates as pro-oxidants and photoinitiators

Iron(III) 2-hydroxyacetophenone oxime 또는 Iron(III) dialkyldithiocarbamate와 같이 일정한 시간이 지난후에는 polymer를 분해하는 역할을 한다. 농업용 비닐하우스 등에 사용된다. Polymer를 processing하거나 저장할 때는 아무런 역할을 하지 않지만 일정한 시간이 지난 후에는 polymer를 분해시키는 역할을 한다(Time-controlled degradation).²¹

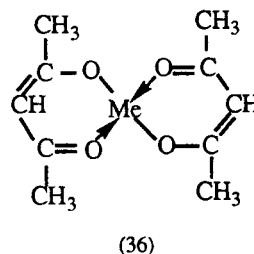
4.21 Dithiocarbamate iron complex acting as photoinitiator of polymer degradation

Pro-oxidant로 사용되는 것으로 tri(N,N-di-n-butylthiocarbamate)-iron(III)(35)은 UV에 의해 initiator로 작용함으로써 고분자를 분해한다. Superoxide radical anion($\text{O}_2^{\cdot-}$)를 생성함으로써 polyethylene을 공기중에서 급속하게 분해하는 것으로 알려져 있다.²¹



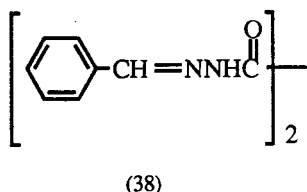
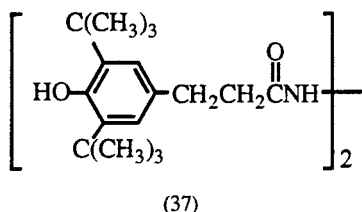
4.22 Metal acetylacetonates

Cobalt, Iron, Zinc, Nickel의 Acetylacetonate(36)는 polyethylene,²¹ polystyrene,²² polyurethane,²³ PVC 등을 분해시키는 pro-oxidant 역할을 한다. Antioxidant의 역할은 없다.



4.23 Metal deactivators

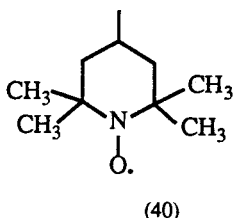
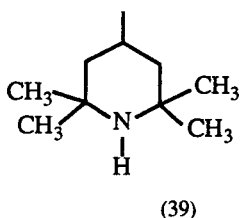
Metal의 pro-oxidant나 photoinitiator의 효과를 없애으로써 광안정 효과를 가져온다. 금속은 polymer의 산화 반응을 촉진하는 역할을 한다. 특히 전선용 케이블에서는 구리로 인한 polyethylene의 degradation이 일어남으로써 insulation이 감소된다.²⁴ Polymer의 degradation을 방지하기 위하여 금속의 catalyst 역할을 방지하도록 deactivator를 사용한다. 주로 amine 또는 amide물질(Ciba-Geigy(37), Eastman(38))들이다.



5. Hindered Amine Light Stabilizers(HALS)

5.1 HALS

HALS는 2,2,6,6-tetramethylpiperidine(39)을 기본 구조로하여 발달되어 왔다. 상업적으로 사용되는 HALS는 주로 Sankyo(일), Ciba-Geigy, BFG같은 additive 전문 회사들에 의해서 개발되었다. HALS는 무색의 고체나 액체의 성상을 가지고 있으며 HALS 자체는 UV를 흡수하지 않는다. Photostabilizer의 효과는 화학적으로 안정한 piperidinoxyl radical(40)이 radical scavenger로서 작용하기 때문이다.



HALS가 radical scavenger로 사용될 때의 mechanism은 다음으로 설명된다.

① Propagation step에서 생성되는 polymer의 peroxy radical(POO[•])과 서서히 반응함으로써 산화과정에서 propagating을 차단시킨다.

② Initiation step에서 생성되는 peracid radical(RCOOO[•])을 신속하게 scavenge함으로써 산화과정을 차단한다.

③ Hindered amine은 oxygen 또는 singlet oxygen과 반응하여 nitroxy radical(NO[•])을 형성한다.

④ Hinder amine은 hydroperoxide(POOH)와 결합하여 hydrogen bond를 형성한다.

⑤ Hindered amine은 carbonyl group의 excited state를 quenching한다.

⑥ Hindered amine은 oxygen과 반응하여 hydropero-

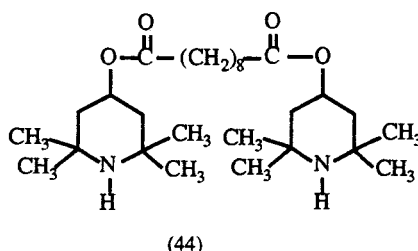
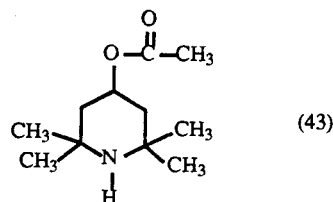
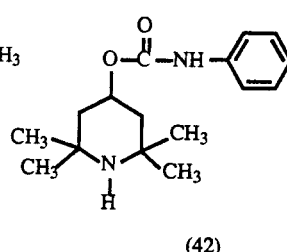
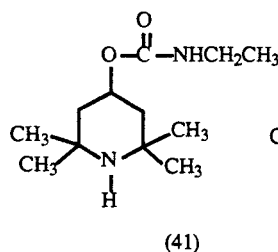
xide(POOH)를 형성한후 다시 nitroxy radical(NO[•])로 전환한다.

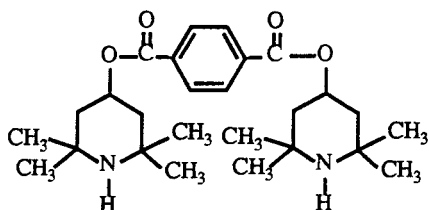
HALS는 이상의 여러 process를 통해 polymer의 산화과정을 방지하는 것으로 알려져 있다. HALS는 어떤 photostabilizer나 antioxidant에 비해서도 polyolefin을 안정화시키는 효과가 크다. 실험 결과로는 hindered amine, nitroxy radical(NO[•]), 그리고 alkoxyamine(NOR) 모두가 효과적인 photostabilizer의 성능을 가지고 있다. 일반 antioxidant는 한번 반응한 후에 antioxidant로서의 기능이 없어지는 것이 보통이지만, HALS는 자신이 산화된 후에도 stabilizer로서의 기능을 계속 가지고 있는 특징을 가지고 있다. HALS의 효과에 영향을 미치는 요인으로는 분자량 또는 분자의 크기, stabilizer의 구조, polymeric environment, irradiation condition, processing history 그리고 다른 additive와의 반응여부 등에 영향을 받는다.³

HALS는 polymer의 표면 특히 thin-section에서 가장 좋은 효과를 나타낸다.

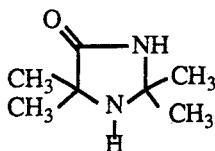
분자구조에 따라 HALS를 유형별로 분류하면

- ① piperidinyl esters((41), (42), (43), (44), (45))
- ② oxazolidines and piperidinooxazolidines((46), (47), (48))
- ③ piperidinespiroacetals((49), (50), (51))
- ④ diazacycloalkanones((52), (53)) 등이 있다.

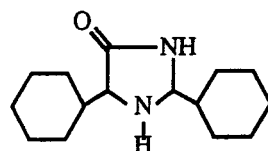




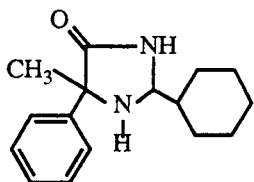
(45)



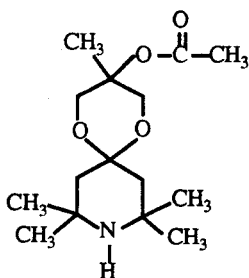
(46)



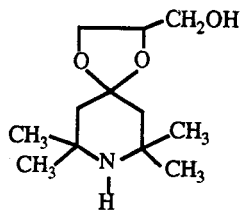
(47)



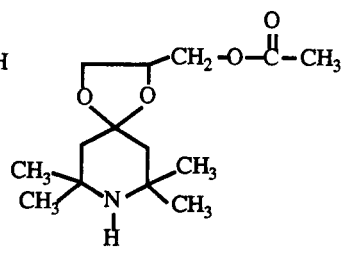
(48)



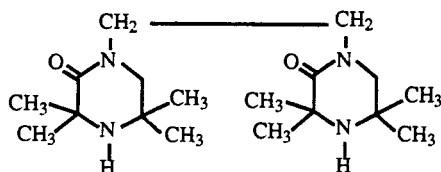
(49)



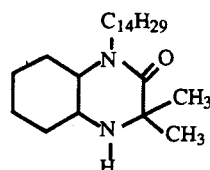
(50)



(51)



(52)



(53)

5.2 Polymer-bound Photostabilizers

Photostabilizer가 polymer로부터 증발되거나 추출되면 효과가 감소된다. 반응성기(reactive functional group)를 도입해 homopolymerization시키거나 polymer와 직접 반응시킨다. Additive가 polymer로부터 추출되어 나오는 것을 방지하기 위하여

- ① vinyl additive와 같이 copolymerization시키는 방법
- ② polymer의 functional group과 반응시키는 방법
- ③ vinyl additive를 polymer에 grafting시키는 방법 등이 사용되고 있다.

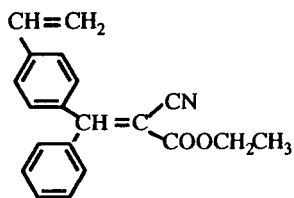
Polymer-bound additive는 고분자내에서의 mobility (diffusion)와 균일한 분포에 의해 가장 큰 영향을 받는다. Additive의 분자량이 커지거나 additive가 polymer에 붙어 있는 형태로 존재하면 분자량이 작았을 때 비해 효과가 떨어지는게 보통이다. 그것은 diffusion 속도가 떨어짐으로써 additive로서의 효능을 발휘할 수 없기 때문이다. 또한 additive의 분자량이 증가하면 polymer와의 compatibility가 급격히 감소되는 현상을 보여주기도 한다. Additive를 polymer의 표면에 균일하게 분포시키려면 분자량이 작고, polymer와의 compatibility가 좋은 additive를 선택하는 것이 중요하다.

Polymer-bound photostabilizer는 주로 어린이용 장난감, 식품 포장 용기, 의료기구 등에 사용되는 plastic이나 신체와 접촉하는 plastic을 제조할 때 사용된다. 그러나 안전성이 요구되는 plastic에서 뿐만 아니라 일반 용도에서도 점차 사용범위가 확대되고 있다.

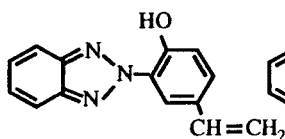
그러나 ① vinyl monomer합성의 어려움 ② 반응성 stabilizer의 정제 과정 ③ homopolymerization 과정 ④ stabilizer의 효과 감소 등의 기술적 어려움이 있어 앞으로도 많은 연구가 필요한 분야다.

Polymeric photostabilizer에 사용되는 대표적인 reactive monomer는 Ethyl-4-vinyl- α -cyano- β -phenyl cinnamate(54), 2-(2-Hydroxy-5-vinylphenyl)-2H-benzotriazole(55), 2-(2-Hydroxy-3-vinyl-5-methyl)-2H-benzotriazole(56), 2-Hydroxy-4'-vinylbenzophenone(57), 2,4-Hydroxy-4'-vinylbenzophenone(58), 4-Methacryloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine(59) 등이 있다.

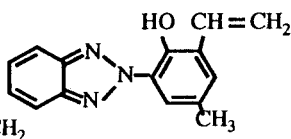
상업적으로 많이 쓰이는 Polymeric HALS는 Tinuvin 622(Ciba-Geigy), Chimassorb 944(Ciba-Geigy), Cyasorb UV 3346(Cyanamid), Spinuvex A-36(Borg-Wermer) 등이 있다.



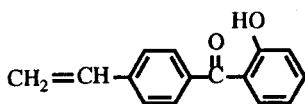
(54)



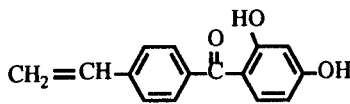
(55)



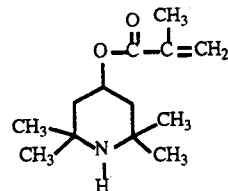
(56)



(57)



(58)



(59)

참 고 문 헌

1. G. C. Newland and J. W. Tamblyn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1949 (1964).
2. N. S. Allen, J. L. Kotecha, A. Parkinson, F. F. Lofelman, M. M. Rauhut, and P. V. Susi, *Polym. Degrad. Stabil.*, **10**, 1 (1985).
3. N. S. Allen, L. J. Gardette, and J. Lemaire, *Polym. Degrad. Stabil.*, **8**, 133 (1984).
4. M. A. El-Azmirly, S. E. Mosri, R. M. Issa, and S. Barsoum, *Europ. Polym. J.*, **11**, 95 (1975).
5. M. Allan, T. Bally, E. Haselbach, and P. Suppan, *Polym. Degrad. Stabil.*, **15**, 311 (1986).
6. S. K. Wu, G. S. Dai, L. S. Liu, and J. K. Chang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **16**, 169 (1986).
7. D. P. Chrison, *U. S. Patent*, 3,081,280 (1963).
8. N. S. Allen, J. Homer, and J. F. McKellar, *Makromol. Chem.*, **179**, 1575 (1978).
9. N. S. Allen, M. Mudher, and P. Green, *Polym. Degrad. Stabil.*, **9**, 145 (1984).
10. N. S. Allen, J. L. Gardette, and J. Lemaire, *Polym. Degrad. Stabil.*, **3**, 199 (1981).
11. A. Ninagawa, T. Iseki, and H. Matsuda, *Makromol. Chem.*, **184**, 71 (1983).
12. G. Dai, S. K. Wu, A. Sustic, and O. Vogl, *Polym. Bull.*, **20**, 67 (1988).
13. A. L. Huston and G. Scott, *J. Phys. Chem.*, **91**, 1408 (1987).
14. H. S. Laver, *Developments in Polymer Stabilization-1* (G. Scott, ed.), Applied Science Publishers, London, p. 167.
15. R. Bagheri, K. B. Chakraborty, and G. Scott, *Polym. Degrad. Stabil.*, **11**, 1 (1985).
16. N. S. Allen, A. Chirinos-Padron, and C. Taylor, *Europ. Polym. J.*, **20**, 1031 (1984).
17. N. S. Allen, J. Homer, and J. F. McKellar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 611 (1978).
18. A. W. Benbow, C. F. Cullis, and H. S. Laver, *Polymer*, **19**, 824 (1978).
19. W. Riediger, M. Schulz, G. Stampfel, and H. Wegwart, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **57**, 329 (1976).
20. R. Chandra, *Polym. Photochem.*, **3**, 367 (1983).
21. M. U. Amin, and G. Scott, *Europ. Polym. J.*, **10**, 1019 (1974).
22. K. Kishore, K. Ravindran, and R. Nagarajan, *J. Polym. Sci.*, **B**, **22**, 539 (1984).
23. E. L. Cheu and Z. Osawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2947 (1975).
24. W. L. Hawkins, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **57**, 319 (1976).