

HALS 그룹을 가진 새로운 고분자형 자외선 안정제의 합성 및 특성

김한식* · 채규호†

*광주여자대학교 미용과학과, 전남대학교 응용화학부

(2001년 6월 22일 접수)

Synthesis and Properties of New Polymeric Photostabilizers Containing HALS Groups

Han Shik Kim* and Kyu Ho Chae†

*Department of Beauty Science, Kwangju Women's University, Gwangju 506-713, Korea

Faculty of Applied Chemistry, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

†e-mail : khochae@chonnam.ac.kr

(Received June 22, 2001)

요약: 액상 이소프렌 고무에 무수 말레산(MAH)을 그래프팅시킨 후 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol(TMPO)를 반응시켜 hindered amine light stabilizer(HALS)가 함유된 새로운 고분자형 광안정제를 합성하고, SBR에 대한 광안정제로서의 특성을 관찰하였다. 새로운 고분자형 광안정제의 조성과 물리적 성질은 적정법, GPC 그리고 열중량 분석에 의하여 분석하였다. SBR의 광산화 반응에 대한 고분자형 광안정제의 효과를 254 nm 자외선 조사에 따른 자외선 흡광도의 변화, 관능기 변화 그리고 잔막율로서 관찰한 결과, 새로운 고분자형 광안정제를 첨가함으로써 광산화 반응이 효과적으로 억제되었다. 또한, 고분자형 광안정제의 추출내성은 저분자량의 모델 화합물에 비하여 훨씬 우수하였으며, 고분자형 광안정제와 SBR의 상용성은 TMPO가 SBR 필름 표면에 균일하게 고무 분산되어 있어서 매우 우수하였다.

ABSTRACT: New polymeric photostabilizers containing hindered amine light stabilizer (HALS) were prepared by the reaction of liquid polyisoprene rubber grafted maleic anhydride (MAH) and 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol (TMPO). Their chemical composition and physical properties were characterized by titration, GPC and TGA analysis. The effects of polymeric HALS on the photooxidation of the styrene-butadiene rubber were studied from the UV, IR spectral changes, and photo-crosslinking was examined by the measurement of the insoluble fraction. The photooxidation of SBR upon irradiation was inhibited by addition of the new polymeric HALS. The extraction resistance of new polymeric photostabilizer was much better than that of the low molecular weight compound which is prepared by the reaction of MAH and TMPO. The new polymeric HALS are fairly compatible with the SBR.

Keywords: polymeric HALS, photostabilizer, liquid isoprene rubber, TMPO, grafting.

서 론

고분자는 시간이 지나면 열이나 빛에 의해 색깔이 변하거나 균열이 생기며, 원래의 성질을 조금씩 잃어 버리는 분해 현상이 일어나는데 이것은 주로 산화반

응에 기인한다. 특히 자외선은 고분자의 화학결합을 파괴하여 연쇄절단, 가교결합 등을 발생시키는 자유라디칼을 형성함으로써 고분자 화합물의 변색, 제품 표면의 갈라짐, 기계적 물성 저하 등을 유발시킨다.

고분자 분해를 방지하기 위하여 산화방지제나 광안

정제 등의 첨가제가 사용되는데, 산화방지제는 주로 열에 의한 분해를 방지하거나 속도를 감소시키는데 쓰이지만, 광안정제는 자외선에 의한 광화학 반응을 감소시키거나 중단시킴으로써 고분자의 변성을 방지한다. 따라서 고분자를 이용한 옥외 제품은 자외선 안정제를 첨가하여 사용하는 것이 필수적이다.

자외선 안정제는 반응 메커니즘에 따라 UV 흡수제와 quenchers, screener 그리고 라디칼 제거제 등 4가지 형태로 분류되는데 라디칼 제거제 중에서 hindered amine light stabilizers (HALS)는 최근에 발견된 광안정제로서 가장 효과가 좋은 것으로 알려져 있다.^{1,2} 그러나 저분자형 자외선 안정제는 휘발성, 이행성, 추출성 등의 단점을 가지고 있으며, 이로 인하여 독성의 유발 및 환경오염 등 여러 가지 문제를 야기시킨다. 이러한 단점을 최소화시키기 위하여 고분자형 자외선 안정제에 대한 연구가 활발히 연구되고 있다.

일반적으로 고분자 첨가제로서 광안정제가 갖추어야 할 기본 조건은 오랫동안 광안정제로서의 효력을 발휘할 수 있어야 하고, 증발하거나 추출되어 고분자 기질로부터 유리되거나 제거되지 않아야 한다.^{3,4} 또한 고분자 표면에 고루 분포되어 효과를 발휘하여야 하며 고분자와의 상용성이 좋아야 한다.

첨가제가 고분자로부터 증발되거나 추출되는 것을 방지하기 위하여 다음과 같은 3가지 방법을 이용한다. 첫째는 관능 그룹을 갖는 저분자 첨가제를 공중합 또는 중합을 통하여 고분자량화 시키는 방법이고, 둘째는 저분자 첨가제를 고분자의 작용기와 화학적으로 반응시키는 방법이며, 셋째는 기능성 기를 갖는 첨가제를 고분자에 그래프팅시키는 방법이다. Chae 등은^{5,6} HALS 그룹을 가진 기능성 단량체와 스티렌의 공중합으로 고분자형 자외선 안정제를 합성하여 폴리스티렌에 대한 자외선 안정효과에 관하여 보고하였다.

본 연구에서는 2,2,6,6-tetramethylpiperidine의 화학 구조를 가지며, 라디칼 제거제 또는 분해제로 자외선 안정성이 우수한 HALS로 광안정 효과가 좋은 물질 중 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol (TMPO)를 액상 이소프렌 고무에 도입하여 새로운 고분자형 광안정제를 합성하였으며, 이를 styrene-butadiene rubber (SBR)에 첨가시켜 자외선 조사에 따른 고분

자형 자외선 안정제로서의 특성을 관찰하였다.

실 험

시약과 용매. 액상 이소프렌 고무 (LIR)는 일본 Kuraray 회사제를 톨루엔에 녹여 과량의 메탄올에 침전시켜 사용하였고, maleic anhydride (MAH)는 일본 Yakuri pure 화학회사제를, 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol은 Aldrich 화학회사제를 더 이상의 정제 없이 그대로 사용하였다. Benzoyl peroxide (BPO)는 Aldrich 화학회사제를 50% 메탄올로 재결정하고 상온에서 감압 건조시켜 이용하였다. 톨루엔, THF는 일반적인 정제 방법으로 정제하여 사용하였고, 벤질알콜은 Junsei 화학회사제를, 메탄올, 아세토니트릴 등의 일반 용매는 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 기질로 사용한 styrene-butadiene rubber (SBR)는 일본 JSR사의 SBR 1502를 THF에 녹인 후 메탄올에 침전시켜 사용하였다.

기 기. 자외선/가시광선 흡수 분광기는 JASCO 회사제 모델 V-530을 사용하였고, 적외선 흡수 분광기는 Shimadzu 회사제 모델 FT-IR 8300을 사용하였다. TGA는 미국 DuPont 회사제 모델 910과 TA Instrument 회사제 모델 2050을 사용하였고, 질소기류 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다. 분자량 측정은 Waters 회사제 (모델 590 펌프, RI 검출기)에 Shodex AT-806과 80MS 컬럼 두 개를 연결하여 측정하였으며 THF의 유속은 1 mL/min로 조절하여 분자량 분포를 측정하였다. 자외선 조사 장치는 미국 Southern New England Ultraviolet 회사제의 Rayonet 광화학 반응기 모델 RPR-208 U자형 모듈 한 개를 옆으로 누어 254 nm 램프를 장착하여 10 cm 거리에서 조사하였고, VLX-3W Radiometer를 사용하여 측정한 광량은 2.564 mW/cm²이었다. 상용성 확인을 위한 광학현미경은 Zeiss 회사제 Axiolab A를 사용하였다.

고분자형 자외선 안정제의 합성.

액상 이소프렌 고무에 MAH의 그래프팅 (LIR-g-MAH)⁷: 500 mL 삼구 둥근플라스크에서 LIR-50 (20.0 g)과, MAH (2.0 g, 10 wt%)를 300 mL 톨루엔으로 완전히 녹였다. 80 °C 질소기류 하에서 반

용액을 교반시키면서 BPO (1.0 g, 1 wt%)를 30 mL 톨루엔에 녹여 천천히 적하시킨 후 2시간 동안 반응시켰다. 반응혼합물을 메탄올에 침전시키고 여과한 후 메탄올과 아세톤으로 세척하였다. 50 °C 진공 오븐에서 감압 건조시켰으며 수율은 93%이었다.

FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 1853 (w; grafted MAH C=O), 1780 (m; grafted MAH C=O), 1735 (w; C=O), 1644 (m; C=C), 1448 (vs; CH_2), 1087 (m; C-O-C), 836 (s; =CH)

고분자형 자외선 안정제의 합성 (LIR-g-TMPO)⁸: 75 °C에서 250 mL 삼구 둥근 플라스크에 LIR-g-MAH (10 g)와 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol (TMPO, 0.58 g, 3.7 mmol)를 넣고 200 mL 톨루엔으로 녹였다. 질소기류 하에서 24시간 동안 교반시킨 후 반응용액을 아세토니트릴에 침전시키고 아세토니트릴과 메탄올로 세척하였다. 반응생성물을 50 °C에서 24시간 동안 감압 건조시켰으며 수율은 78%이었다.

FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 1853 (vw; grafted MAH C=O), 1780 (m; grafted MAH C=O), 1735 (m; C=O), 1644 (m; C=C), 1448 (vs; CH_2), 1087 (m; C-O-C), 836 (s; =CH)

액상 이소프렌 고무에 그래프트된 MAH 및 TMPO 함량 측정^{9,10}: 100 °C에서 100 mL 톨루엔에 LIR-g-MAH (1 g)를 교반시키면서 완전히 녹이고, LIR-g-MAH를 충분히 가수분해시키기 위하여 0.2 mL의 물을 첨가한 후 10시간 이상 교반시켰다. 메탄올에 용해시킨 1% 페놀프탈레인 지시약 2~3방울을 반응용액에 떨어뜨리고, 메탄올-벤질알콜 (1:9, v/v) 혼합 용매로 제조한 0.025 N KOH 용액으로 적정하여 액상 이소프렌 고무에 그래프트된 MAH의 함량을 산기로부터 측정하였다. 또한 액상 이소프렌 고무에 그래프트된 TMPO의 함량도 액상 이소프렌 고무에 그래프트된 MAH의 함량을 구하는 방법과 동일하게 측정하였다.

$$\begin{aligned} \text{acid number (mg KOH/g polymer)} &= \text{mL KOH} \\ &\times \text{N KOH} \times 56.1 / \text{g polymer} \\ \text{grafted TMPO (wt\%)} &= [\text{acid number} \times 98 / (2 \times \\ &56100)] \times 100 \end{aligned}$$

모델 화합물 합성. 100 mL 둥근플라스크에서

MAH (0.6 g, 6.4 mmol)와 TMPO (1 g, 6.4 mmol)를 60 mL 아세톤에 녹인 다음 상온에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 진행됨에 따라 침전물이 생성되었으며, 메탄올을 용리액으로 사용하여 얇은막 크로마토그래피로 반응 정도를 확인하였다. 침전물을 걸러내고 아세톤으로 3회 세척하고 난 후 메탄올로 재결정하여 생성물을 얻었으며 수득율은 85%였다.

FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3436 (m; N-H), 1726 (s; C=O), 1624 (m; C=C)

¹H-NMR (MeOH-d₄, 300 MHz, ppm): 6.61~6.57 (d, 1H, -CH=), 5.72~5.68 (d, 1H, -CH=), 5.27~5.25 (m, 1H, -NH-), 2.19 (d, 1H, -CH=), 2.15 (d, 2H, =CH₂) 1.72~1.63 (q, 2H, =CH₂), 1.50 (d, 3H, -CH₃)

SBR의 광산화 반응 억제 효과. SBR의 광산화 반응은 254 nm의 자외선 조사에 따른 자외선 및 적외선 흡수 스펙트럼에 의한 관능기 변화 그리고 잔막율로서 관찰하였다.

자외선 흡수 스펙트럼 변화: SBR (0.1 g)을 4 mL THF에 녹이고 0.05 mL를 취하여 자외선 셀에 코팅한 후 300 nm에서의 자외선 흡광도를 0.1로 일정하게 맞추었다. 코팅된 자외선 셀을 50 °C 오븐에서 3시간 동안 감압 건조시키고 254 nm 자외선을 10 cm 거리에서 10분 간격으로 공기 중에서 조사하면서 조사시간에 따라 300 nm에서의 흡광도 변화를 관찰하였다. 또 같은 조건하에서 SBR에 대해 10 wt%의 P(II)HALS 및 P(IV)HALS를 각각 첨가하여 필름을 제조하고 자외선 흡수 스펙트럼의 변화를 비교 관찰하였다.

적외선 흡수 스펙트럼에 의한 관능기 변화: 광화학 반응에 의한 SBR의 화학적 구조변화는 자외선 조사에 따른 특정한 적외선 파장에서 흡광도 변화로서 관찰하였다. 110 °C에서 24시간 건조시킨 KBr 펠렛에 SBR (0.1 g)을 4 mL THF에 녹인 고분자 용액 0.2 mL를 취하여 도포한 후 50 °C에서 3시간 동안 감압 건조시켰다. 10 cm 거리에서 254 nm 자외선을 공기 중에서 조사시키면서 적외선 흡수 스펙트럼 변화로부터 관능기에 따른 흡광도 변화를 관찰하였다. 이때 자외선 조사시 가장 변화가 적은 3074 cm^{-1} 에서의 흡광도를 보정값으로 사용하여 A_t/A_0 의 값으로 나타내었다. 여기에서의 A_t 는 t시간 조사된 후의 흡광

도 값이며, A_0 는 조사되지 않았을 때의 흡광도 값이다. 또한 같은 조건하에서 10 wt%의 P(II)HALS, P(IV)HALS를 각각 SBR에 첨가하여 254 nm 자외선을 조사한 후 적외선 흡광도의 변화를 비교 관찰하였다.

잔막율 측정: SBR (0.2 g)을 5 mL THF에 용해시킨 후 0.7 mL를 취하여 유리판 (25×25 mm)에 떨어 뜨려 균일하게 코팅한 후 50 °C에서 6시간 동안 감압 건조시켰다. 조사시간에 따라 254 nm 자외선을 10 cm 거리에서 조사시킨 후 50 mL 톨루엔에 각각의 필름을 1시간 동안 침적시키고, 80 °C에서 6시간 동안 감압 건조시켜 잔막율을 측정하였다. SBR 필름의 경우와 같은 방법으로 SBR에 10 wt% P(III)HALS, P(IV)HALS를 각각 첨가하여 254 nm 자외선을 조사한 후 각각의 시료에 대한 잔막율을 구하였다.

$$\text{잔막율 (\%)} = \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \times 100$$

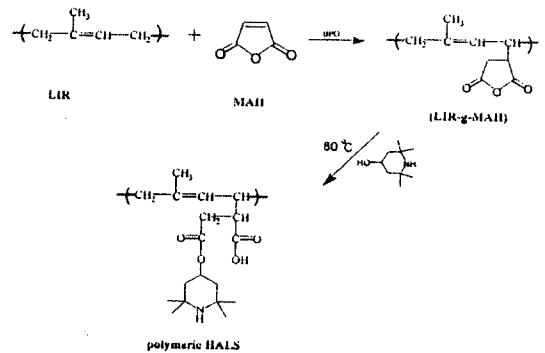
W_1 : 코팅 전의 유리판 무게

W_2 : 필름이 코팅된 유리판의 건조 후 무게

W_3 : 침적 후 유리판의 무게

추출내성 측정: 3 mL THF에 SBR (0.1 g)과 P(IV)HALS (0.01 g, 10 wt%) 혹은 모델 화합물 (0.3 mmole%)을 녹이고 각각의 용액을 0.8 mL씩 취하여 각각의 유리판 (25×25 mm)에 떨어뜨리고 균일하게 코팅한 다음 50 °C의 오븐에서 5시간 동안 감압 건조시켰다. 각각의 필름을 떼어 내어 90 °C의 40 mL 물에 침적시키고, 침적 시간에 따른 246 nm에서의 자외선 흡광도 변화로부터 추출내성을 관찰하였다.

상용성 측정: SBR (0.2 g)과 P(I)HALS 혹은 P(IV)HALS (0.02 g, 10 wt%)를 4 mL THF에 녹이고 각각의 용액을 유리판 (60×25 mm)에 떨어뜨려 20~25 μm 의 두께로 균일하게 코팅하였다. 코팅된 유리판을 1 N HCl 수용액에 3분 동안 담근 후 증류수로 세척하였다. 60 °C에서 3시간 동안 감압 건조시키고 난 후 $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}:\text{THF}$ (v/v, 3:2:2) 혼합용매에 0.5 wt% bromocresol green을 녹인 염색 용액에 10분 동안 침적시키고 물로 세척하였다.



Scheme 1. Synthetic route for the preparation of polymeric HALS.

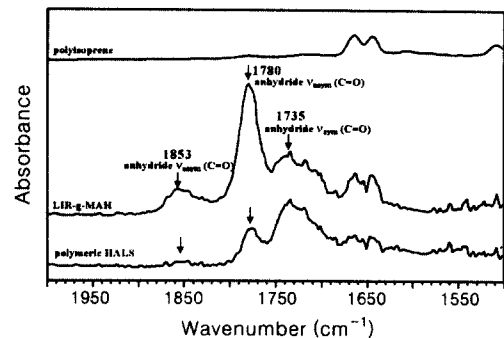


Figure 1. FT-IR spectra of polyisoprene, LIR-g-MAH, and polymeric HALS.

결과 및 고찰

액상 이소프렌 고무에 MAH의 그래프팅. 액상 이소프렌 고무에 작용기를 도입하기 위하여 라디칼 개시제로 BPO를 사용하였으며, MAH를 Scheme 1과 같은 경로에 의해서 그래프트시켰다. 반응 용액을 메탄올에 침전시켜 점성있는 생성물을 얻었으며 건조시키자 하얀색 고체 상태로 얻었고 합성여부를 분광학적인 방법으로 확인하였다.

Figure 1은 액상 이소프렌 고무에 MAH가 그래프트된 폴리이소프렌의 적외선 흡수 스펙트럼이다. 그래프트되지 않은 MAH의 카르보닐기는 1800, 1850 cm^{-1} 에서 강하게 나타나지만 액상 이소프렌 고무에서는 나타나지 않았던 1853, 1780 cm^{-1} 에서의 MAH에 의한 새로운 카르보닐기가 관찰됨으로써 액

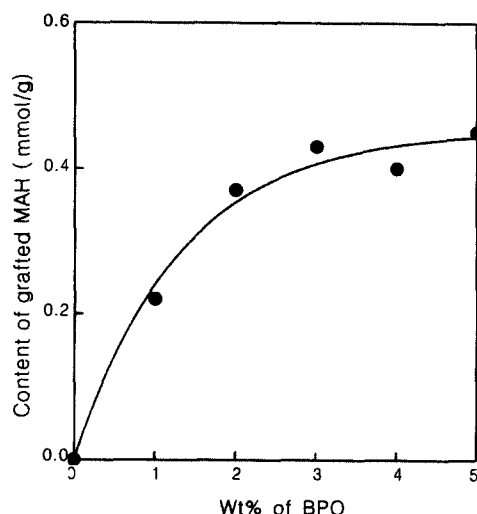


Figure 2. The effect of BPO concentration on the content of grafted MAH onto LIR. The reaction was carried out with 10 wt% MAH at 80 °C for 120 min.

상 이소프렌 고무에 MAH가 그래프트된 것을 확인할 수 있었다. 액상 이소프렌 고무에 그래프트된 MAH의 함량을 측정하기 위하여 적정법을 이용하였고, 산가(acid number)를 구하여 액상 이소프렌 고무에 그래프트된 MAH의 함량을 산출하였다.

액상 이소프렌 고무에 MAH의 가장 적합한 그래프트 반응 조건을 찾기 위하여 라디칼 개시제인 BPO의 함량과 반응온도, MAH의 함량 그리고 반응 시간 등 반응 조건을 달리하며 그래프트율을 구하였다.

Figure 2에서는 BPO의 함량에 따른 액상 이소프렌 고무 1 g당 그래프트된 MAH의 함량을 나타내었다. 80 °C 반응조건에서 BPO의 함량이 증가할수록 그래프트된 MAH의 양은 증가하는 경향을 보이고 있으나 BPO의 함량이 액상 이소프렌 고무를 3 wt% 이상에서는 큰 변화가 없었다. 따라서 이와 같은 반응조건에서 BPO의 함량은 액상 이소프렌 고무에 대하여 2~3 wt%가 적당한 것으로 생각된다. 그러나 100 °C의 반응조건에서 BPO의 함량이 액상 이소프렌 고무를 3 wt% 이상에서는 반응 용액 상에서 젤이 형성되어 자석 교반기에 의해 교반되지 않았고, 메탄올에 침전시켜 건조한 후 THF나 톨루엔에 녹지 않음을 관찰하였다. 이와 같은 결과로부터 액상 이소프렌 고무에 MAH의 그래프트는 모두 80 °C에서 반

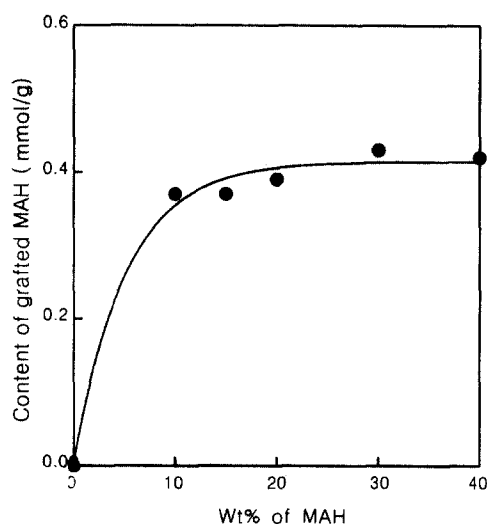


Figure 3. The effect of MAH concentration on the content of grafted MAH onto LIR. The reaction was carried out with 2 wt% BPO at 80 °C for 120 min.

응시켰다.

Figure 3에서는 MAH의 함량에 따른 액상 이소프렌 고무를 1 g당 그래프트된 MAH의 함량을 나타내었다. 80 °C 반응온도에서 BPO를 2 wt% 적용하였을 때 MAH의 함량에 따라 그래프트된 MAH의 양은 증가하는 경향을 보이고 있으나 10 wt% 이상에서는 변화가 거의 없음을 볼 수 있다. 이러한 결과로부터 MAH의 함량이 액상 이소프렌 고무에 대해 10 wt% 사용하였을 때 가장 적당함을 알 수 있었다.

Figure 4에서는 반응시간에 따른 액상 이소프렌 고무를 1 g당 그래프트된 MAH의 양을 나타내고 있다. 80 °C의 온도에서 반응시간을 늘려가며 반응시켰을 때 4시간 이상 반응에서는 반응용액 상에서 젤이 형성됨을 관찰하였다. 따라서 80 °C에서 라디칼 개시제의 함량을 낮추어 1 wt%의 BPO를 첨가하였을 경우 3시간 이상 반응에서도 반응용액 상에서 젤화가 관찰되지 않았으며 MAH의 그래프트율을 측정한 결과 크게 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과로 보아 BPO는 3시간 이내에 라디칼이 생성되어 개시효과를 내기 때문에 그 이상으로 반응이 진행되어도 그래프트율이 높아지지 않는 것으로 생각된다.

고분자형 자외선 안정제의 합성 및 물성. 고분자형

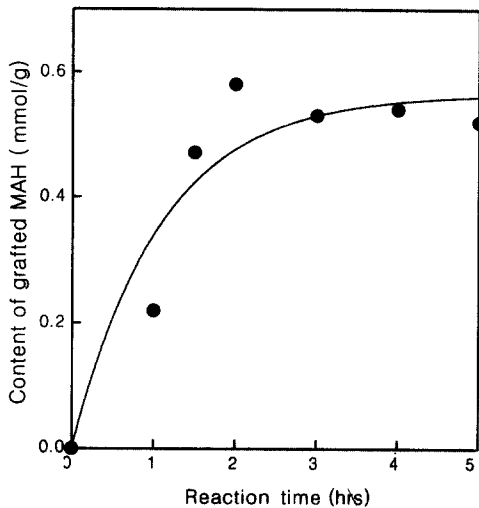


Figure 4. The effect of reaction time on the content of grafted MAH onto LIR. The reaction was carried out with 10 wt% MAH and 1 wt% BPO at 80 °C.

자외선 안정제는 Scheme 1과 같이 액상 이소프렌 고무에 MAH를 그래프트시킨 LIR-*g*-MAH과 TMPO를 반응시켜 합성하였으며, 합성 조건, 그래프트된 TMPO의 함량, 분자량 및 물성을 Table 1에 나타내었다. 고분자형 자외선 안정제는 반응 생성물을 아세토니트릴에 침전시킨 후 다시 아세토니트릴과 메탄올로 세척하여 얻을 수 있었으며, 분광학적인 방법으로 합성되었음을 확인하였다.

합성된 LIR-*g*-MAH에 도입된 TMPO의 함량은 액상 이소프렌 고무에 그래프트된 MAH의 함량을 산출한 방법과 같은 적정법에 의하여 측정하였다. MAH가 0.37 mmol 그래프트된 P(I)HALS와 P(III)HALS의 경우에 MAH에서 TMPO로의 전환율

이 각각 37.8%, 43.2%로 나타났고, 0.43 mmol 그래프트된 P(II)HALS와 P(IV)HALS의 경우에는 각각 79.0%, 74.4%의 전환율을 나타내어 P(I)HALS와 P(III)HALS의 2배 가까운 전환율을 보이고 있다. 그 중에서도 P(II)HALS의 경우에는 전환율이 79.0%로서 그래프트율이 가장 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 그래프트된 TMPO 함량이 액상 이소프렌 고무의 분자량에 의존하기 보다는 그래프트된 MAH의 양에 의존함을 알 수 있었다.

또한 LIR-50 ($M_w=47000$)을 이용한 고분자형 자외선 안정제인 P(I)HALS와 P(II)HALS의 분자량은 중량평균 분자량이 각각 47200과 34900이었고, 분산도가 각각 1.85와 2.23으로 분자량 분포가 넓었다. 그리고 LIR-30 ($M_w=29000$)을 이용한 P(III)HALS와 P(IV)HALS의 경우에는 중량평균 분자량이 각각 29700과 32100으로 측정되었으며 분산도는 각각 1.27과 1.20을 나타내었다. 그리고 TGA로 관찰한 열분해 개시온도는 359~363 °C로서 비교적 열 안정성이 높았다.

Figure 1은 액상 이소프렌 고무와 LIR-*g*-MAH 그리고 합성한 고분자형 자외선 안정제의 적외선 흡수 스펙트럼을 비교한 그림이다. 합성한 고분자형 자외선 안정제의 경우 1780, 1853 cm^{-1} 에서 그래프트된 MAH의 C=O의 antisym stretch 흡수대가 완전히 사라지지 않고 약하게 나타나고 있는데, 이는 액상 이소프렌 고무에 그래프트된 MAH가 잔류하고 있음을 알 수 있다. 그러나 LIR-*g*-MAH의 적외선 흡수 스펙트럼과 비교할 때 1780, 1853 cm^{-1} 에서의 흡수대가 1735 cm^{-1} 에서의 C=O 흡수대에 비하여 상대적으로 작게 나타난 것으로 보아 그래프트된 MAH와 TMPO가 반응하여 TMPO가 도입되었음을

Table 1. Composition and Physical Properties of Polymeric HALS

polyisoprene ^a	polymeric HALS ^b	feed		grafted TMPO ^c (mmol)	MAH conversion (%)	$\overline{M}_w^d$	$\frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w}$	T_d^e (°C)
		grafted MAH (mmol/g polymer)	TMPO (mmol)					
LIR-50	P(I)HALS	0.37	3.7	0.14	37.8	47200	1.85	362
	P(II)HALS	0.43	4.3	0.34	79.0	34900	2.23	363
LIR-30	P(III)HALS	0.37	3.7	0.16	43.2	39700	1.27	359
	P(IV)HALS	0.43	4.3	0.32	74.4	32100	1.20	362

^a LIR-50: M_w 47000, LIR-30: M_w 29000. ^b Polymeric HALS was prepared in THF at 80°C for 24 hrs. ^c Determined by titration. ^d GPC column: Shodex AT-806 & 80MS, flow rate: 1 mL/min, eluent: THF. ^e Obtained from TGA thermogram under nitrogen atmosphere.

알 수 있고, 염색성 실험에서도 그와 같은 결과를 확인할 수 있었다.

모델 화합물 합성. 고분자형 자외선 안정제는 액상 이소프렌 고무에 MAH가 그래프트된 LIR-*g*-MAH와 TMPO를 반응시켜 합성하였다. 이 고분자형 자외선 안정제와 분자 구조가 가장 유사할 뿐만 아니라 자외선 흡수 분광기에 의한 기질로부터 추출내성을 비교하기 위하여 MAH와 TMPO를 상온에서 반응시켜 모델 화합물을 합성하였다. 반응이 진행됨에 따라 침전물이 생성되었고, 메탄올을 용리액으로 사용하여 얇은막 크로마토그래피로 반응 정도를 확인한 결과 MAH의 R_f 값은 0.75이었고 반응생성물의 R_f 값은 0.56로서 반응이 진행됨을 확인할 수 있었으며, IR과 NMR로서 합성됨을 확인하였다.

SBR의 광산화 반응과 자외선 안정제에 의한 광산화 반응 억제효과. SBR은 자외선 조사에 의하여 쉽게 광산화 반응이 일어난다. 자외선에 의한 SBR의 광산화 반응에 대한 메카니즘은 Bousquet 등에^{11,12} 의하여 보고되었다. SBR의 광산화 반응을 확인하기 위하여 THF에 녹이고 UV 셀에 코팅하여 254 nm 자외선을 조사한 결과 350 nm 이하에서 자외선 흡광도가 빛 조사시간이 증가함에 따라 점점 증가하였다. 이러한 현상은 문헌상의¹¹ 결과와 일치하는 것으로서 300 nm 이하에서의 변화는 aliphatic 그리고 300 nm 이상에서의 변화는 aromatic 혹은 α,β -unsaturated 케톤과 알데히드 그룹에 의한 SBR의 광산화 반응결과에 의한 것이다.

Figure 5에서는 합성한 새로운 고분자형 자외선 안정제의 SBR에 대한 광산화 반응 억제효과를 살펴보기 위하여 P(II)HALS 혹은 P(IV)HALS를 10 wt% 첨가하거나 첨가하지 않고 SBR 필름을 제조하여 300 nm에서 자외선 흡광도를 약 0.1로 동일하게 맞춘 후 공기 중에서 254 nm 자외선 조사에 따른 흡광도 변화를 나타내었다. 300 nm에서의 흡광도 증가율은 자외선 안정제를 첨가하지 않았을 때의 SBR 필름에 비하여 P(II)HALS와 P(IV)HALS를 첨가한 경우에 자외선 조사시간에 따라 훨씬 낮은 경향을 보이고 있다. 특히 TMPO의 함량이 고분자형 자외선 안정제 1 g당 0.34 mmol로서 가장 많이 그래프트된 P(II)HALS의 경우에 광산화 억제효과가 가장 우수하였다. 이는 합성한 고분자형 광안정제의

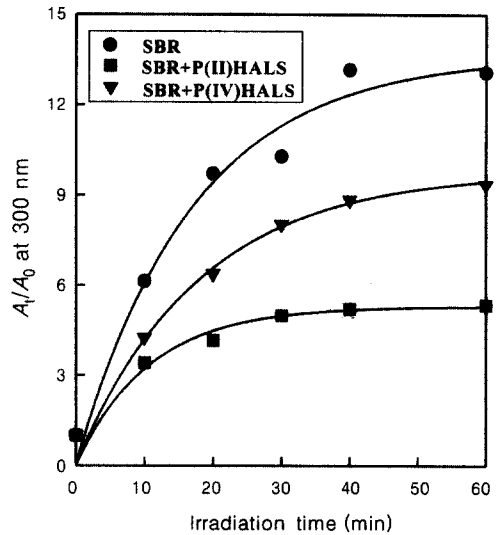


Figure 5. Plot of A_t/A_0 of the SBR film at 300 nm as a function of irradiation time. Irradiation were carried out with 254 nm in air.

광산화 반응 억제효과가 라디칼 제거제로서 우수한 성능을 가진 TMPO의 함량에 의존하기 때문으로 생각된다.

SBR 필름에 자외선을 조사하였을 때 SBR의 화학적 구조 변화를 관찰하기 위하여 자외선 조사에 따른 자외선 흡수 스펙트럼의 변화를 관찰하였다. SBR 필름에 254 nm의 자외선을 조사하기 전과 100분 조사 후의 difference IR 스펙트럼을 Figure 6에 나타내었으며 이때 사용된 필름의 두께는 $25 \pm 2 \mu\text{m}$ 이었다. 광산화 반응에 의한 SBR의 3423 cm^{-1} 에서 수산기와 1722 cm^{-1} 에서의 카르보닐기가 자외선 조사 전에 비하여 증가하였고, 1600 cm^{-1} 에서의 벤젠고리, 700 cm^{-1} 에서의 aromatic ring, 966 cm^{-1} 에서의 트랜스형 비닐기, 759 cm^{-1} 에서의 시스형 비닐기가 감소하였다. 이러한 결과는 공기 중에서 자외선 조사에 의하여 형성된 macroperoxy 라디칼에 의해 광산화 반응이 일어나고, 이로 인하여 여러 가지 생성물이 분해 및 가교되는 것을 보여주고 있다.

Figure 7(a)와 (b)는 자외선 조사 시간에 따른 상대적인 관능기별 흡광도의 변화를 나타내었다. SBR 필름에 254 nm 자외선을 조사시켰을 때 1722 cm^{-1} 에서 나타나는 $\text{C}=\text{O}$ 그룹 흡수대와

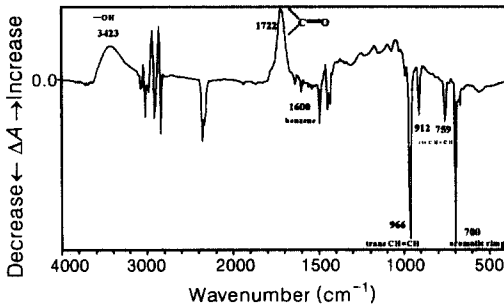
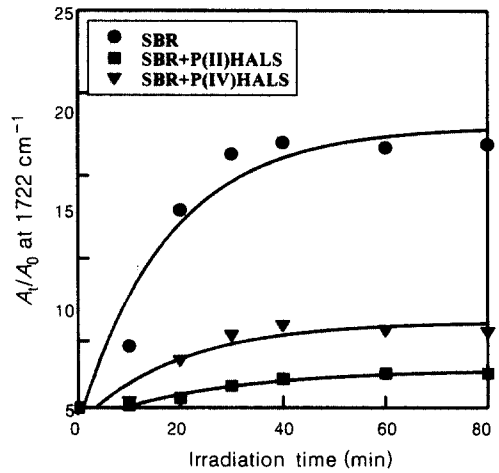


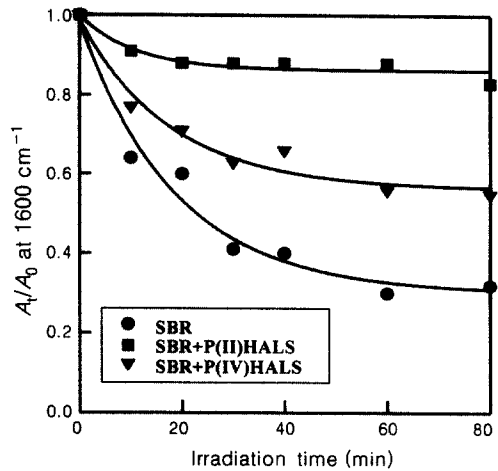
Figure 6. Difference FT-IR spectrum of a SBR film on the KBr pellet between before and after irradiation with 254 nm UV light for 100 min in air.

1600 cm^{-1} 에서 나타나는 벤젠 고리 흡수대의 흡광도 변화율을 빛 조사시간에 따라 plot 하였으며, 필름 두께에 따른 흡광도의 상대적인 차이는 자외선 조사에 의해 영향을 가장 적게 받는 3074 cm^{-1} 의 aliphatic C-H의 피크를 기준으로 보정하였다. (a)의 경우는 1722 cm^{-1} 에서의 C=O이 공기 중에서 광산화 반응에 의하여 생성되어 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 SBR 필름에 10 wt%의 P(II)HALS 혹은 P(IV)HALS를 첨가한 경우 빛 조사에 따른 흡광도 변화율의 증가가 훨씬 낮았으며, TMPO의 함량이 많은 P(II)HALS의 경우 C=O의 생성이 보다 더 억제되는 결과를 나타내었다. (b)의 경우는 공기 중에서 SBR의 벤젠 고리에 의한 흡광도가 광산화 반응에 의하여 감소하는 경향을 보이고 있다. 자외선 조사에 따른 1600 cm^{-1} 에서의 흡광도 감소율은 SBR인 경우에 가장 컸으며, SBR에 10 wt%의 P(II)HALS 혹은 P(IV)HALS를 첨가한 경우에는 빛 조사에 따른 흡광도 변화가 첨가하지 않았을 때에 비하여 감소되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 고분자형 자외선 안정제를 첨가한 경우에 광산화 반응 억제효과가 현저하게 나타났으며, TMPO의 함량이 많을수록 광산화 반응 억제 효과가 컸음을 알 수 있었다.

Rivaton 등은¹³ SBR의 광산화 반응에 의한 광가교 반응을 보고하였다. 본 실험에서 SBR 필름에 254 nm 자외선을 조사함으로써 톨루엔과 THF 등의 용매에 대한 용해도가 감소하였다. 따라서 SBR의 광산화 반응에 의한 고분자형 자외선 안정제의 광가교 억제 효과를 관찰하기 위해 SBR에 고분자형 자



(a)



(b)

Figure 7. Plot of A_t/A_0 of the SBR film at (a) 1722 and (b) 1600 cm^{-1} as a function of irradiation time. Irradiations were carried out with 254 nm UV light in air.

외선 안정제를 첨가하여 254 nm 자외선을 조사함으로써 빛 조사에 따른 SBR의 잔막을 관찰하였다.

Figure 8은 10 wt%의 P(III)HALS 혹은 P(IV)HALS를 SBR에 각각 첨가하거나 첨가하지 않고 제조한 80~100 μm 두께의 필름에 공기 중에서의 254 nm 자외선 조사시간에 따른 잔막을 나타내었다. SBR의 경우에 254 nm 자외선을 10초 동안 조

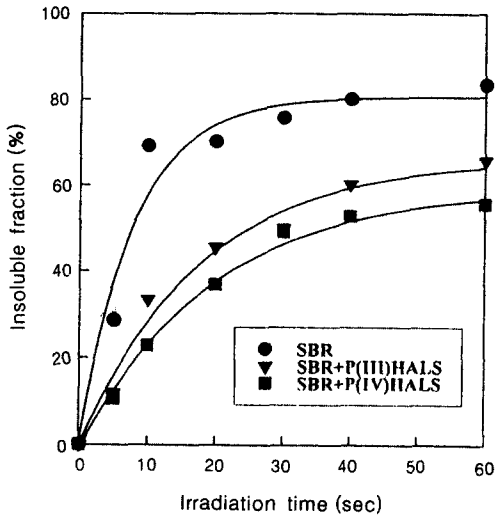


Figure 8. Insoluble fraction of SBR films with and without containing 10 wt% polymeric HALS as a function of irradiation time in air.

사하였을 때 69%의 잔막을 나타내었으며 1분 조사시 83.5%, 5분 이상의 조사시 96%의 잔막을 보임으로써 빠른 속도로 가교되는 현상을 나타내었다. 그러나 P(III)HALS를 첨가하였을 때 254 nm 자외선을 10초 조사시 잔막율은 33.3%, P(IV)HALS가 첨가된 경우에는 22.8%를 나타내었고, 1분 조사시 잔막율이 각각 65.8%, 55.6%를 나타내었다. 이러한 결과는 라디칼 제거제, decomposer로서 우수한 성능을 가진 TMPO에 의한 광산화 반응 억제효과 때문이며, 분자량의 분포가 29700인 P(III)HALS에 비하여 32100인 P(IV)HALS 경우에 잔막율이 낮은 것은 광산화 억제 효과가 그래프트된 TMPO의 함량에 의존되기 때문으로 생각된다.

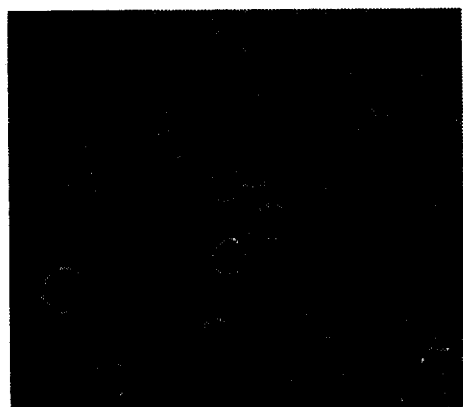
한편, 고분자 첨가제로서 광안정제는 고분자 표면에 고루 분포되어 광안정 효과를 발휘하여야 하며 고분자와의 상용성이 좋아야 한다. 그러나 저분자량의 자외선 안정제를 사용할 경우 분산도가 불균일하며 표면에 석출되거나 성형시 휘발성, 이행성, 추출성 등 단점을 가지고 있다. 이로 인하여 독성의 유발, 환경오염 등 여러 가지 문제를 야기시킨다. 따라서 SBR에 고분자형 자외선 안정제인 P(IV)HALS 혹은 저분자량의 모델 화합물을 첨가하여 필름을 제조하고, 자외선 흡광도로부터 첨가제의 추출내성을 비

교하였다.

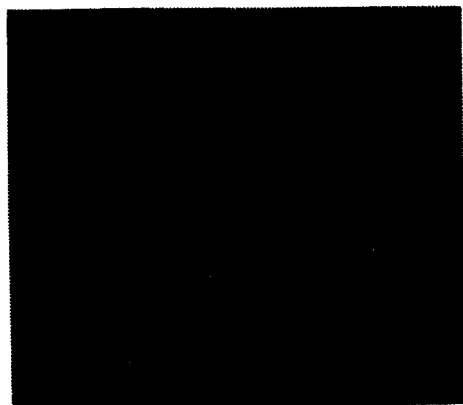
P(IV)HALS에 함유되어 있는 TMPO의 함량을 계산하여 TMPO 그룹이 모델 화합물의 경우에도 동일한 함량으로 SBR 필름에 첨가되도록 하여 추출내성을 비교하였다. 그 결과 모델화합물의 경우에는 침적 시간이 1시간 또는 2시간 이후에 246 nm에서의 자외선 흡광도가 0.154와 0.196를 각각 나타내었으나 고분자형 자외선 안정제인 P(IV)HALS는 2시간 동안 침적하여도 자외선 흡광도가 전혀 나타나지 않았다. 그러나 300시간 침적 후에는 모델 화합물의 경우는 0.221를 나타내었고, P(IV)HALS 경우에는 0.050로서 모델 화합물에 대해 22.6%를 나타내었다. 이러한 결과는 고분자형 자외선 안정제는 저분자량인 모델 화합물에 비하여 추출내성이 훨씬 우수하다는 것을 나타내는 것이다.

자외선 안정제는 TMPO의 이민기 (-NH-)에 의하여 염색이 될 수 있기 때문에,¹⁴ 염색된 SBR 필름 표면의 상태를 관찰함으로써 고분자형 자외선 안정제의 분포를 알 수 있다.

Figure 9(a)와 (b)는 분자량이 다른 P(I)HALS 혹은 P(IV)HALS와 SBR과의 상용성을 확인하기 위해 SBR 필름 표면을 염색하여 TMPO의 분포를 광학현미경으로 관찰한 결과이다. 고분자형 자외선 안정제가 첨가되지 않은 SBR 필름의 경우에는 HCl 용액에 10분 이상 침적하고, 30분 이상 bromocresol green 염색용액에 침적하여도 염색되지 않았다. 그러나 10 wt% P(I)HALS와 P(IV)HALS가 첨가된 SBR 필름의 경우에는 HCl 용액에 3분간 침적시키고 증류수로 세척한 다음 bromocresol green 염색용액에 10분 동안 침적시키고 증류수로 세척한 결과 노란색으로 염색이 되었다. 전자현미경으로 관찰한 결과 물방울 크기의 염색된 부위는 5 μ m 이하의 크기였으며, 분자량이 47200인 P(I)HALS 경우의 (a)나 분자량이 32100인 P(IV)HALS 경우의 (b) 그림 모두가 고루게 염색되는 것으로 보아 SBR 필름의 표면에 고분자형 자외선 안정제가 분자량에 크게 영향을 받지 않고 고루게 분산되어 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 SBR과 합성한 고분자형 자외선 안정제는 상용성이 좋은 것을 알 수 있었다.



(a)



(b)

Figure 9. Texture of SBR with 10 wt% polymeric HALS (a) P(I)HALS and (b) P(IV)HALS after treatment with acid dye.

결 론

액상 이소프렌 고무에 MAH를 그래프트시키고, TMPO와 반응시켜 고분자형 자외선 안정제를 제조하였다. SBR에 고분자형 자외선 안정제를 첨가하고 254 nm 자외선을 조사시키면서 광산화 반응에 의한 카르보닐기의 생성, 벤젠 고리의 분해 반응 그리고 광가교 등 반응 등을 관찰한 결과, 광산화 반응을 효과적으로 억제하는 것으로 나타났다. 고분자형 자외

선 안정제의 추출내성은 저분자량의 모델 화합물 보다 훨씬 우수하였으며, SBR에 고분자형 자외선 안정제를 첨가한 필름을 염색하여 현미경으로 관찰한 결과 고분자형 자외선 안정제가 5 μm 크기 이하로 균일하게 분산되어 있음을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 (Grant No. 98-05-01-03-01-3)과 한국학술진흥재단의 BK 21 사업의 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. P. Klemchuk, "Polymer Stabilization and Degradation", ACS Symposium Series 280, American Chemical Society, Washington, DC, 1985.
2. C. Decker and K. Zahouily, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **36**, 2571 (1998).
3. J. Q. PAN and W. Cheng, *Polym. Deg. & Stab.*, **39**, 85 (1993).
4. E. V. Schmidt, "Exterior Durability of Organic Coatings", FMJ Int. Pub., Redhill, Surrey UK, 1988.
5. K. H. Chae, J. S. Oh, and H. S. Ham, *J. Photoscience*, **3**, 167 (1996).
6. K. H. Chae and J. S. Kim, *J. Photoscience*, **6**, 25 (1999).
7. C. Pinazzi, J. C. Danjard, and R. Pautrat, "Rubber Chemistry and Technology", p. 282, 1962.
8. L. L. Y. Visconte, C. T. Andrade, and C. Azuma, *Polym. Bull.*, **25**, 217 (1991).
9. W. H. Jo, C. D. Park, and M. S. Lee, *Polymer*, **37**, 9 (1996).
10. B. De Roover, M. Sclavons, V. Carlier, J. Devaux, R. Legars, and A. Momtaz, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **33**, 829 (1995).
11. J. A. Bousquet and J. P. Fouassier, *Eur. Polym. J.*, **23**, 367 (1987).
12. L. Gonon and J. L. Gardette, *Polymer*, **41**, 1669 (2000).
13. M. Piton and A. Rivaton, *Polym. Deg. Stab.*, **53**, 343 (1996).
14. K. H. Song, A. Iwamoto, M. Tsunooka, and M. Tanaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1769 (1990).