"高分子物의 光分解"

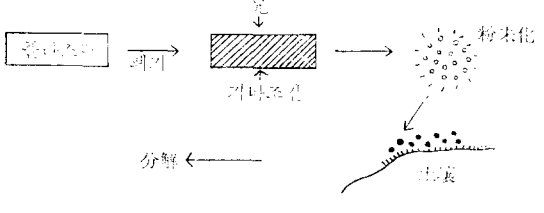
Photodegradation of Polymers

沈 相 哲·張 錫 圭

인간의 생활수준이 급격하게 높아짐에 따라서 高分子物이 衣食主 등 우리의 생활에서 차지하고 있는 비중이 점점 커져가고 있다. 이에 따라 고분자물로 이루어진 쓰레기, 폐기물 등에 의한 環境汚染은 매우 심각한 문제가 되고 있다. 특히 현재 食品등의 오염·변질을 막기 위하여 널리 이용되고 있는 polyolefin류의 고분자물로 이루어진 포장재등은 반응성이 큰 작용기가 없어서 대기중에서 산화되기 힘들며, 微生物의 공격도 거의 받지 않기 때문에 分解가 매우 느리게 일어나 공해의 원인이 되고 있다[1]. 이러한 高分子物에 의한 환경오염 문제를 해결하기 위하여 분해가 용이한 고분자물의 개발이 필요하게 되었으며, 이를 위해 熱, 光, 微生物 등을 이용한 연구들이 많이 이루어져 있다[2]. 본고에서는 실제적인 면에서 매우 중요한 光에 의한 고분자물의 酸化, 分解에 관하여 살펴 보고저 한다.

I. 光分解性

우리 주위에 존재하는 高分子物이 옥외에서 가장 많이 접하고 있는 요소는 光과 대기중의 酸素이다. 고분자물이 이들과 오랜기간 접촉, 작용하게 됨에 따라 分解가 일어나며, 동시에 기계적 성질이 나빠져 쉽게 분말화된다. 분말화



韓國科學院 化學科 (Sang-Chul Shim, Suk-Kyu Chang, Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science, Seoul, Korea)

된 후에는 고분자물 자체의 미생물등에 대한 耐性이 감소하여 용이하게 분해되는데, 이는 다음과 같이 간단히 나타낼 수 있다.

옥외에서 光安定劑등으로 보호되지 않은 고분자물의 상대적인 光安定性은 다음 Table I과

Table I. Relative Stability to Photooxidation

High	Polytetrafluoroethylene	
	Poly (methyl methacrylate)	
	Polydimethylsiloxane	
Medium	Polycarbonate	
	Poly(ethylene terephthalate)	
Low	Polyolefins	Polystyrene
	Natural Rubber	Polyamides
	Cellulose	Polyacrylonitrile
	Polyoxymethylene	Poly(vinyl chloride)

같다[3]. 일반적으로 結合에너지가 크고 290nm 이상의 波長을 吸收하는 작용기가 없는 경우 光安定性이 높게 된다. Polytetrafluoroethylene(Teflon)은 앞의 두 가지 조건을 모두 만족하므로 광안정성이 매우 크지만, poly(vinyl chloride)나 방향족基를 포함하는 polystyrene류의 고분자물은 太陽光에 의해 변색이 일어나게 된다. 특이한 예로서는 방향족 polycarbonate와 polyester 등을 들 수 있는데 이들은 Fries형의 자리옮김 반응이 일어나 2-hydroxybenzophenone구조를 갖게 되어 안정화 된다. 工業的으로 중요한 고분자물들, 예를 들어 셀룰로오즈 유도체들, 천연고무, polyolefin류, polystyrene, poly(vinyl chloride) 등은 모두 광안정성이 좋지 않으며, allyl 위치 또는 삼차탄소원자와 결합한 수소원자를 많이 가진 고분자물들은 모두 光에 의해 산화되

기 쉽고 poly(methyl methacrylate)와 같은 반응성이 작은 일차수소원자나 이차수소원자라도 접근하기 힘든 수소원자를 가진 고분자물은 비교적 안정한 편이다.

光에 대한 分解性을 증가시키기 위해서 다음과 같은 기본적인 생각들이 이용되고 있다. 첫째로는 光에 의한 분해성이 커지도록 고분자물을 변화시키는 것인데, 종래의 고분자물에 感光分解性化合物등을 結合시키거나 화학반응에 의해 分解性이 증가하도록 변화시키는 방법이 있다. 둘째로는 光을 吸收할 수 있는 構造를 고분자물內에 도입하여, 이에 의하여 光分解反應이 개시될 수 있도록 한다. 이 경우는 vinyl ketone 등의 化合物등이 특히 유리하여 많이 사용되고 있다. 마지막으로는 高分子物의 光反應을 개시 또는 진행시킬 수 있는 光增感劑, 感光分解性化合物을 添加하여 光分解를 촉진시키는데, 遷移金屬錯物, 방향족 carbonyl化合物 등의 이용이 이에 속한다 볼 수 있다.

Ⅱ. 光分解反應메카니즘

1. 太陽光의 性質[4]

太陽光은 약 500nm의 波長을 中心으로 Boltzmann 분포를 하고 있으나, 짧은 파장쪽의 光은 상층에 존재하는 오존층에 의해 흡수되기 때문에 地表에서 대기중의 高分子物이 접하게 되는 光은 주로 300nm 이상의 긴 파장들로 이루어져 있다고 볼 수 있다. Fig. 1에 파장에 따른 太陽光의 에너지분포와 이에 대응하는 여러 공유결합의 結合에너지가 주어져 있다. 그림에서 보는 바와 같이 peroxide의 O—O결합이나 N—N결합과 같은 약한 결합은 太陽光의 긴 파장쪽 빛으로도 쉽게 파괴될 수 있으나 C—C결합, C—O결합등 고분자물의 主鎖를 이루는 결합들은 太陽光에 의하여 쉽게 파괴될 수 없다.

2. 光의 吸收

光化學的으로 에너지가 공급되려면 우선 光量子가 高分子物에 의해 吸收되어야 하는데 고분자물의 光에너지 吸收를 도울 수 있는 요소들을

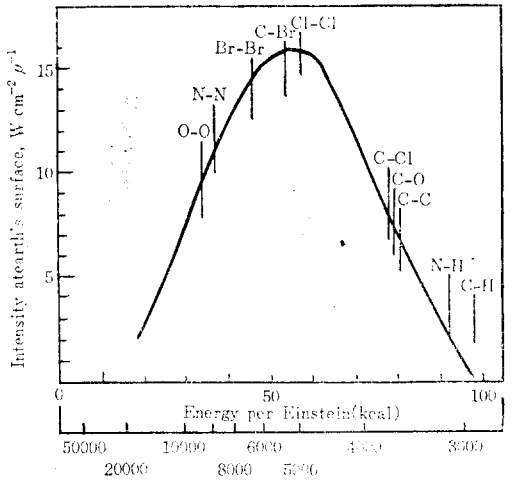


Figure 1. Distribution of solar energy.

열거해 보면 다음과 같다[5].

1. 변화되지 않은 고분자물의 정상적인 결합에 존재하는 발색단
2. Hydroperoxide나 **Car**bonyl기와 같은 酸化物
3. 금속촉매등으로부터의 殘留金屬불순물
4. 산소
5. 방향족 化合物등의 불순물

등인데 이들을 자세히 살펴 보기로 한다.

a. 高分子物의 정상적인 結合에 존재하는 발색단에 의한 光의 吸收는 지구상에서 접할 수 있는 太陽光이 300nm이상의 長波만으로 이루어져 있으므로 몇몇 되지 않는 불포화기등에 의해서만 흡수될 수 있다.

b. 정상적인 결합에 hydroperoxide나 carbonyl기와 같은 산화물을 포함하지 않는 경우에도 IR 스펙트럼에서 이들에 의한 흡수띠가 나타난다. 이러한 산화물은 重合過程이나 加工·貯藏時에 열적 산화가 일어나 얻어지며 결과적으로 광에너지를 흡수할 수 있게 된다. 지방족 hydroperoxide는 210nm 부근에서 최대흡수점을 가지나 흡수띠의 꼬리가 300nm를 넘어서까지 펼쳐져 있다. 그러므로 peroxide의 O—O결합은 太陽光

의 吸收에 의해서 다음과 같이 분해된다. 이 반응

$$ROOH \xrightarrow{h\nu} RO\cdot + \cdot OH$$

의 양자수율은 거의 1이며 생성된 RO·, HO· 등에 의해 산화반응, 이성질화반응, 쪼개지기반응 등이 계속하여 진행된다. 지방족 aldehyde나 ketone은 270nm와 290nm 사이에 최대흡수를 가지며, 300nm너머로까지 꼬리가 펼쳐져 있다. 이는 산소원자에 偏在되어 있는 비결합궤도의 전자가 carbonyl기 전체에 분포되어 있는 π^*반결합성궤도로 (n, π^*) 전이가 일어나서 이루어진다.

c. 金屬觸媒등의 不純物

금속촉매를 사용하여 얻어진 고분자물은 쉽게 제거되기 힘든 금속잔류물을 포함한다. 이러한 금속잔류물에 의해 光分解가 개시, 진행될 수 있는데, 고분자물의 광분해를 전이금속등이 진행시킬 수 있는 것은 이들이 紫外線 등 光을 흡수할 수 있고 또한 자유라디칼을 생성하여 분해를 개시시키기 때문이다. 전자이동에 의하여 광 반응이 진행되는 전형적인 양이온들은 Hg^{2+}(λmax =180nm), Cu^{2+}(λmax=200nm), Pb^{2+}(λmax=208.5nm), Fe^{3+}(λmax=230nm), Ce^{4+}(λmax=320nm) 등이 있다. 이들 양이온들이 음이온과 錯物을 형성하여 이온쌍이 이루어질 때는 吸收스펙트럼이 可視光쪽으로 이동되어 여러 遷移金屬錯物들이 가시광까지도 흡수할 수 있게 된다.

d. 산소

산소분자의 吸收띠는 거의 진공자외선 영역에 위치하나 이들 산소가 유기물과 錯物을 형성 光吸收를 도와준다. 최근 고분자물—산소간의 전하이동착물이 중요한 光吸收物로 유력시되고 있는데, 저분자물 탄화수소—산소 錯物에서 이에 준하는 것으로 믿어지는 흡수띠가 얻어져, 이러한 들뜬 전하이동착물이 光酸化反應을 개시시키는 것으로 생각되어지고 있다. Chien은 순수한

$$RH + O_2 \longrightarrow (RH\cdots\cdots O_2) \xrightarrow{h\nu} (RH^+\cdots\cdots O_2^-) \longrightarrow \text{reactive intermediate or energy transfer}$$

alkane과 alkene의 광산화반응을 연구하였는데[6], 산소로 반응계를 포화시켰을 때 위 탄화수소들의 흡수띠가 300nm 이상까지 확장되었으며 alkene의 경우 더욱 강한 光吸收를 보여 위와 같은 전하이동에 의하여 光을 흡수한다고 설명하였다. 또한 polyolefin을 300nm 이상의 장파로 산소존재하와 진공상태하에서 照射하였을 때 산소존재하에서만 자유라디칼이 생성되어 역시 산소—고분자물간의 전하이동착물에 의해 光吸收가 일어나서 분해가 진행된다고 하였다[7].

e. 방향족 화합물등 不純物

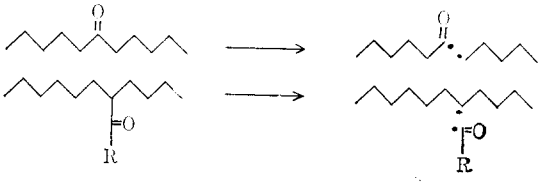
고분자물의 luminescence나 자외선흡수연구에 의해 polyolefin에 여러 방향족 不純物들이 존재함을 알 수 있다[8]. 불순물로 존재하는 이들 방향족 화합물들은 고분자물의 광분해시에 들뜬 삼중상태가 바닥상태의 산소에 의해 quenching되어 효과적으로 singlet oxygen을 생성하며 생성된 singlet oxygen이 고분자물내에 존재하는 이중결합등과 반응하여 光分解性이 큰 peroxide 등을 생성하게 된다.

3. 에너지 전달과 분자운동성

光化學反應에서는 吸收된 光에너지가 어떠한 경로를 거쳐서 전달, 반응되는지가 매우 중요한데, 에너지 전달과정의 자세한 반응기구는 문헌에 잘 설명되어 있다[9]. 이러한 에너지 전달과정이 고분자물의 分解 또는 安定化에 큰 역할을 하는데[10] 고분자물의 경우는 특히 분자운동성이라는 문제도 고려해 주어야 한다[11]. 高分子物이 光을 흡수하여 일단 들뜬 상태가 유발되면 에너지가 이를 흡수한 발색단에 편재된 채로 남는 것이 아니라 다른 분자등으로 이동, 전달되게 된다. 분해과정에 있어 또 반응물과 생성물의 이동성문제가 있는데 산소가 가장 중요한 반응물로 고분자물의 산화, 분해과정에 참여하게 된다. 반응계자체의 粘度외에도 高分子사슬 각 부분의 이동성과 들뜬 상태를 형성하는 능력, 반응성이 클 수 있도록 특별한 기하구조를 얻는 능력등이 문제가 된다.

Ketone기를 포함하는 고분자물의 경우 분자운동성이 Norrish type Ⅰ, Ⅱ반응에 미치는 영향을 잘 나타내 주고 있다. Norrish type Ⅰ반응

에 의해서는 두개의 라디칼이 얻어지며, type Ⅱ 반응에 의해서는 cyclic six-membered 중간체를 거쳐 ketone과 olefin이 얻어진다. Ethylene과 carbon monoxide의 공중합체에서는 type Ⅰ 반응에 의한 생성물의 형성이 억제되는데, 이는 얻어진 라디칼이 모두 고분자물에 존재하기 때문에 서로 재결합할 확률이 높으므로 반응의 양자수율이 낮게 된다. 반면 ethylene과 vinyl ketone의 공중합체의 경우를 보면 type Ⅰ 반응에 의하여 다음과 같은 작은 acetyl라디칼이 생성되므로 동일한 free volume 아래에서도 擴散이 잘 이루어져 양자수득율이 커질 수 있게 된다[12].



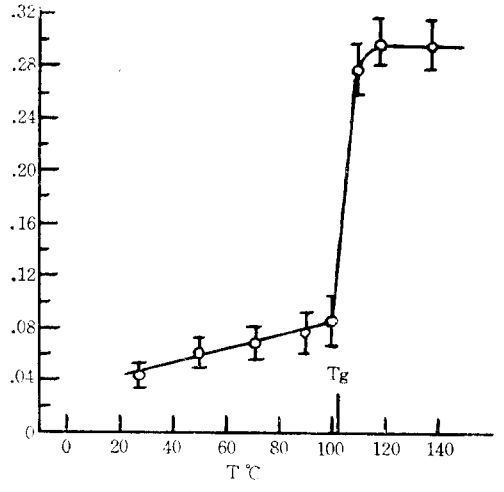
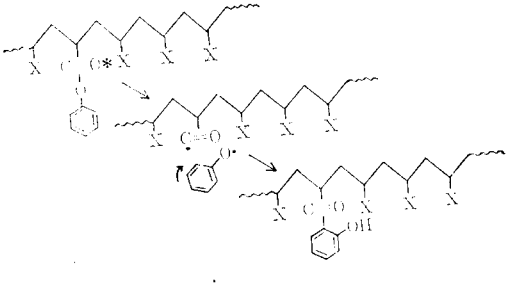
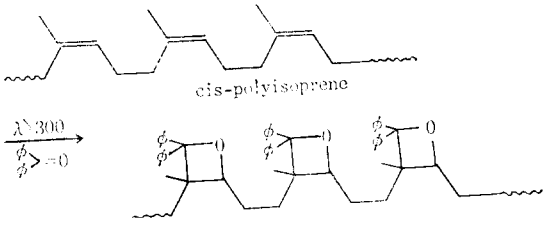


Figure 2. Quantum yield for chain scission for polystyrene-polyvinylketone (9%) copolymer in the solid state.

Polyethylene의 경우 들뜬 삼중상태의 수명과 Norrish type Ⅱ 반응의 양자수득율은 용액상태와 고체상태에서 동일하다. 이는 polyethylene의 유리전이온도보다 훨씬 높은 80°C에서 측정이 이루어졌으므로 고체상태이지만 polyethylene사슬의 segment가 용액중에서와 비교될 정도로 활발한 운동을 하고 있기 때문에 두 상태에서의 光化學的인 反應過程이 크게 다르지 않게 된다. 그러나 polyethylene을 냉각시켜 −40°C 이하가 되면 양자수득율은 감소하기 시작하며 유리전이온도인 −120°C부근에서는 0이 된다. 이 온도에서는 들뜬상태의 수명보다 짧은 시간에는 분자운동이 불가능하며 반응이 완전히 정지되게 된다. 비슷한 현상이 녹는점이 33°C인 7-tridecanone의 광분해반응에서도 관측되었는데 結晶狀態의 7-tridecanone을 10°C에서 光照射하였을때 type Ⅰ, Ⅱ반응이 거의 일어나지 않았으나 높은 온도에서 녹은 상태로 존재할 때는 용액상태와 비슷한 양자수득율이 얻어졌다. 結晶狀態에서는 type Ⅰ반응에 의해 생성된 라디칼이나 type Ⅱ반응에 필요한 cyclic intermediate의 형성에 충분한 運動性이 없기 때문이다[13]. 유리전이온도가 높은 polystyrene 등의 光化學연구시 유리전이온도 부근에서 다음 Fig. 2와 같이 사슬절단에 대한 양자수득율이 크게 변화하는 것도 이러한 이유때문이라고 볼 수 있다[14]. 유리전이온도보다 높은 온도에서는 사슬절단의 반응성이 용액중에서와 흡사하며, 특히 光化學的으로 들뜬 전이상태를 형성하기 위해서 입체적 또는 기하학적인 변화가 일어나야 하는 많은 경우에 유리전이온도 부근에서 이러한 현상이 나타난다. 그러나 모든 光化學反應에서 이러한 현상이 일어나는 것은 아니어서 光fries反應인 경우 유리전이온도 부근에서도 커다란 변화가 나타나지 않는다. 즉 光fries反應은 아래에서 보는 바와



같이 원래의 phenylester에서 acetophenone을 형성하기 위해서는 phenoxy 라디칼의 약간의 회전만이 필요하게 된다. 이 반응의 양자수득율은 0.1~0.2 정도로 phenyl acetate의 cyclohexane 중에서의 양자수득율 0.18~0.22와 유사한 값을 갖는다. 다음과 같은 benzophenone과 polyisoprene간의 Paterno-Büchi 反應 경우 용액상태에서나 고체상태에서 비슷한 정도로 diphenyloxetane 고리가 生成되는 것도 또 다른 흥미로운 반응중의 하나이다.



高分子物에 있어서 에너지傳達문제는 많은 방법이 있기 때문에 매우 복잡하다. 우선 고분자물내에 존재하는 증감제, 불순물등 작은 분자와의 작용을 보면 다음과 같다. 여기서 A는 증감

$$A \xrightarrow{h\nu} A^*$$

$$A^* + RH \longrightarrow A + RH^* \longrightarrow \text{decomposition}$$

제 분자를, PH는 고분자물을 말한다. 이때 증감제 분자와 고분자물 분자의 들뜬 에너지 사이의 관계가 중요한데 증감제 분자의 에너지가 고분자물보다 큰 경우는 分解가 일어나며 반대의 경우는 고분자물의 安定化가 일어난다. 고분자물과 저분자물, 고분자물내에서 또는 고분자물 사이에서의 에너지전달은 Fig. 3과 같이 도시할 수 있다. 첫번째는 側鎖를 따른 에너지 전달을 표시했으며, 두번째는 C—C結合의 사슬중의 主鎖를 따른 에너지전달로 遠자외선 또는 gamma선, 電子照射등에 의해서나 나타난다. 에너지가 電子beam이나 gamma선 照射등에 의해 발색단으로 전달되면 들뜬 에너지가 사슬을 따라 앞뒤로 이동하여 원래 들뜬 곳으로부터 상당히 떨어져 있는 곳으로 전달된다.

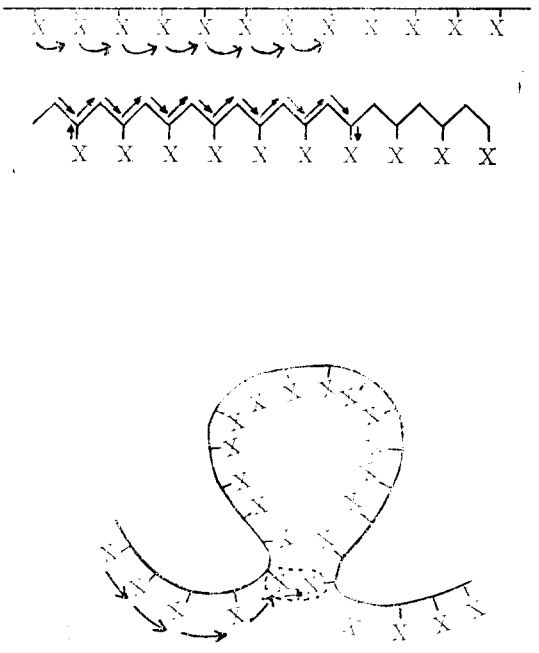
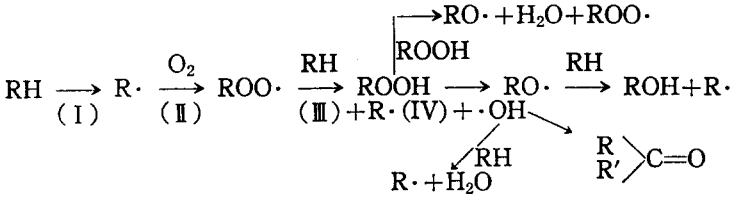


Figure 3. Intramolecular energy exchange in polymers.

세번째는 분자내의 에너지전달 과정인데 고분자사슬을 가로질러 에너지가 전달된다. 첫번째 과정은 naphthalene기를 포함하는 고분자물로부터 얻어지는 fluorescence의 지연된 방출로부터 확인할 수 있는데 저분자물에서는 이러한 현상이 高濃度의 경우에만 나타나나 naphthalene 치환체를 포함하는 고분자물에서는 대우 희석된 상태서도 나타난다[15].

4. 分解反應메카니즘[16~18]

어떤 영향 또는 반응에 의하여 고분자물의 사슬중에 자유라디칼이 일단 生成되면 이는 공기중에서 다음과 같은 경로를 거쳐서 계속 변화되게 된다. (Ⅰ)부터 (Ⅳ)까지의 각단계는 다음과 같은 요소들에 의해 영향을 받는다. 단계(Ⅰ)은 라디칼開始劑, 산화물이나 광증감제 등에 의해, 단계(Ⅱ)는 산소의 擴散速度(즉 고분자물의 결정화도에 의해 영향을 받는)에 의해, 단계(Ⅲ)은 쉽게 떨어져 나갈 수 있는 수소원자의 존재에 의해, 단계(Ⅳ)는 자외선, 열 또는 전이금속의 존재에 의해 영향을 받는다.



光分解性을 조절하려면 이들 각 요소를 고려 조절하면 된다. 산화 반응이 일어나기 위해서는 아래와 같은 고분자라디칼(P·)의 형성이 필요하다. 그러나 보통의 고분자물은 대기층을 통과

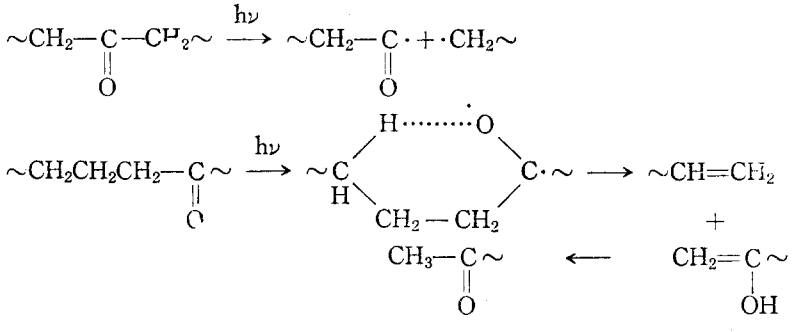
$$PH \longrightarrow P\cdot + \cdot H$$

하는 太陽光의 290nm 보다 훨씬 짧은 200nm 이하의 光만을 吸收하므로 위반응이 일어나기 위해서는 증감제나 고분자물 자체내에 분자상태의 不完全함이 있어야 한다. 앞서 언급한 바와 같이 高溫에서 成型加工 또는 押出加工時 산소와 반응하여 생성된 hydroperoxide, 산소착물, carbonyl 기등의 산화물을 비롯하여 촉매잔류물 등이 위 反應을 개시시킨다.

開始反應에 의해 생성된 고분자라디칼(P·)가 산소분자와 반응하여 부가에 의하여 peroxy고분자라디칼을 만들며, 이 peroxy라디칼은 다른 고분자물로 부터 수소를 빼앗아서 고분자 hydroperoxide(POOH)를 생성한다. 이때 peroxy라디칼은 크게 공명안정화 되어 삼차수소원자가 이차 또는 일차에 대해 選擇的으로 반응하는 親電子體로 작용한다. 얻어진 고분자 hydroperoxide는 光照射에 의해 쉽게 분해하는데 地表에서의 太陽光으로도 용이하게 분해된다. 이러한 hydroperoxide의 분해는 잘 알려진 바와 같이 온도를 올리거나 금속촉매를 사용해서도 促進시킬 수 있다.

$$P\cdot + O_2 \longrightarrow POO\cdot$$
$$POO\cdot + PH \longrightarrow POOH + P\cdot$$

Ketone기를 포함하는 고분자물에 있어 다음과 같은 Norrish type Ⅰ, Ⅱ 반응이 잘 알려져 있는



데 分解反應은 주로 type Ⅱ 반응에 의해 진행되어 고분자물내에 vinyl기가 생성된다고 주장되어 왔으며 최근 ethylene-carbon monoxide 공중합체의 光分解에 있어 Guillet 등은 type Ⅰ 反應이 상온에서는 사슬절단에 겨우 10%만 기여하고 낮은 온도에서는 더욱 그 기여도가 작아진다고 하였다.

光化學에서 그 중요성이 잘 알려져 있는 singlet oxygen은 고분자물의 光分解에 위와 같이 작용한다고 믿어져 왔다. 고분자물 사슬에 존재하는 Ketone기가 위에 설명한 바와 같이 고분자사슬 말단에 acetyl기와 비닐기를 생성한다. 생성된 비닐기가 산소분자와 접촉, 반응하여 증감제로 작용 singlet oxygen을 형성한다. 그러나 Guillet에 의하면 Norrish type Ⅱ 반응의 양자수득율이 ketone기가 결합되어 있는 alkyl기의 사슬길이가 증가함에 따라 감소하는 것으로 보아 위의 과정은 효율적으로 일어나지 않는다고 볼 수 있다. 특히 ketone기의 농도가 매우 큰 ethylene-carbon monoxide (10%) 공중합체의 光分解反應速度가 carbonyl기가 거의 없는 polyethylene에 비하여 겨우 두배밖에 되지 않는

것을 미루어 보면 앞의 과정은 그리 중요한 光分解 反應메카니즘이 될 수 없다.

Scott[19] 등은 光分解反應에서 hydroperoxide 化合物의 중요성을 알아보기 위하여 polyethylene의 산화된 필름과 산화되지 않은 필름을 이산화황으로 처리하여 존재하는 hydroperoxide를 분해시킨 후 다시 光酸化시켰다. 처리가 되지 않은 필름에서 약간의 반응속도가 증가되는 현상이 나타나나 결과는 hydroperoxide 역시 增感劑로서는 비교적 비효과적으로 작용한다는 것을 알 수 있다.

5. 고분자물의 광분해거동

Polyethylene의 얇은 필름을 옥외에서 장기간 방치해 놓으면 부셔지기 쉽게 되며, polyethylene, polypropylene과 같이 290nm 이상의 波長에 대해 거의 투명한 물질의 경우에도 대개의 산화반응은 表面에서 부터 1 micron 이내에서 일어난다[20]. Polypropylene과 polyethylene 경우 數平均分子量과 무게平均分子量은 光分解에 의해 모두 점차적으로 감소하나 무게平均分子量은 光分解 초기에 최대값을 가진 후 점차 감소한다. 가지달린 고분자물의 산화반응속도는 10°C부터 50°C로 온도가 증가함에 따라 4배로 빨라지나 대기중에 존재하는 오존, 질소, 이산화황 등의 농도에는 큰 영향을 받지 않는다. 분해속도는 고분자물의 化學的인 構造와 morphology 모두에 의해 큰 영향을 받는데 그 예가 아래에 주어져

$$-(-\underset{\substack{|\\ CH_2\\ |\\ CH_3-CH-CH_3}}{CH}CH_2-)_{\overline{n}} > -(-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}CH_2-)_{\overline{n}} > \underset{\text{branched}}{-(-CH_2CH_2-)_{\overline{n}}} > \underset{\text{linear}}{-(-CH_2CH_2-)_{\overline{n}}}$$

있다[3]. 이는 산화속도가 이차 또는 삼차탄소에 위치하는 반응성이 큰 수소원자의 농도와 접근하기 쉬운 정도 등에 직접적으로 비례함을 보여주며 polyethylene 微少結晶의 치밀한 부분보다는 poly(4-methyl-1-pentene)의 덜 치밀한 부분으로 산소가 더 쉽게 투과할 수 있는 산소투과성의 영향도 잘 반영해 주고 있다.

6. 光에 의한 고분자물의 변화

合成高分子物의 자외선 등 光에 의한 변화는 두가지로 대별할 수 있다. Poly(vinyl chloride)나 polyacrylonitrile의 경우는 장시간의 조사에 의하여 물성이 크게 변화되지 않은 채 빠르게 변색된다. 이들에 있어 光照射의 주된 효과는 사슬의 주쇄가 절단되기 보다는 발색단이 생성되는 등으로 화학적인 構造變化가 이루어지는데 있다. Poly(vinyl chloride)의 경우는 다음과 같은 반응에 의하여 고분자물내에 이중결합이 도입되는데 黃變은 최소한 7개의 conjugated 이중결합이 생성되어야 이루어진다. 한편 polyethyl-

$$-CH_2-\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH}- \xrightarrow{hv} -CH_2-\dot{C}H-CH_2-\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH}-+\cdot Cl$$

$$\longrightarrow -CH_2-CH{=}CH-CHCl-$$

ene, polypropylene, polystyrene 등의 경우는 光에 의하여 부셔지기 쉽게 변화되는데 이는 1. 주쇄의 절단, 2. 光에 의한 結晶化, 3. 다리結合등에 의해서 이루어진다. 후자의 두 반응에 의하여 光照射초기에는 고분자물의 물성이 좋아지나 장시간의 照射에 의하여 결국은 물성이 나빠지고 분해가 일어나게 된다.

결국 고분자물이 광에 의해 분해되기 시작하면 일반적으로 다음과 같은 화학적, 물리적인 성질 변화가 초래된다.

a. 化學的 構造變化

고분자물이 대기중에서 光化學的으로 분해되면 우선 hydroperoxide, carbonyl기, alcohol 등 산소를 포함하는 여러 산화물들이 나타난다. 다른 화학결합들도 光照射에 의해 영향을 받는데, polyethylene을 분해시키면 vinylidene기가 감소

하는 반면 trans-vinylidene기와 말단의 vinyl기는 증가한다. 이러한 화학적 구조변화는 光分解의 정도를 추적하는데 많이 이용되고 있다[5].

b. 物理的 性質變化

Norrish type Ⅰ, Ⅱ 반응과 여러가지 쪼개지기반응에 의하여 主鎖의 절단이 이루어져 분자량이 감소하게 된다. 이때 자유라디칼이 서로 再結合하여 다리결합이 일어날 확률도 있지만 일반적으로는 延伸率, 引張强度, 粘度등이 감소하며 최종적으로는 부셔지기 쉽게 된다. Polyethylene과 같은 結晶性 고분자물의 경우는 분해가 이루어짐에 따라 결정성과 密度가 증가하게 되는데 이는 사슬절단이 일어난 후 화학적인 결정화가 일어나기 때문이다.

Ⅲ. 光分解性이 큰 高分子物

光에 의해 용이하게 분해될 수 있는 고분자물을 개발하기 위하여 전술한 바와 같은 여러 방법을 이용하여 연구가 진행되고 있는데 그 대표적인 몇가지 예를 살펴 보겠다.

1. 高分子物의 變形

Poly(vinyl alcohol)과 같은 고분자물을 H_2O_2, $KMnO_4$, potassium dichloromate 등의 산화제를 사용하여 주쇄에 carbonyl기를 도입한 후 光照射하면 분해속도가 증가한다 (Fig. 4)[21]. 또한 poly(vinyl alcohol)에 O-nitrobenzaldehyde를 작용시켜 benzalization하면 光에 대해 예민하게 작용하는 고분자물을 얻을 수 있는데, 특히 ether 결합과 O-nitroaromatic기가 고분자물의 주쇄에 많이 존재하면 다음과 같은 반응에 의해 光分解性이 큰 고분자물을 얻을 수 있다고 한다[22].

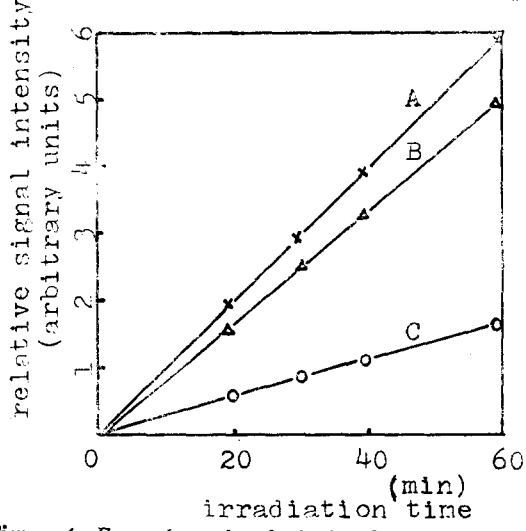
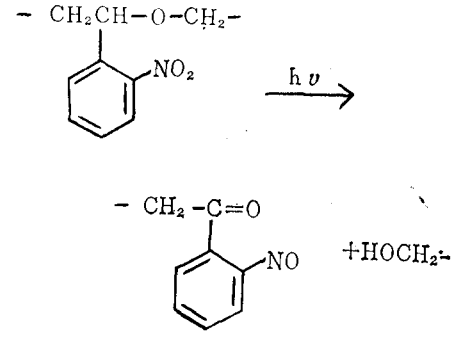
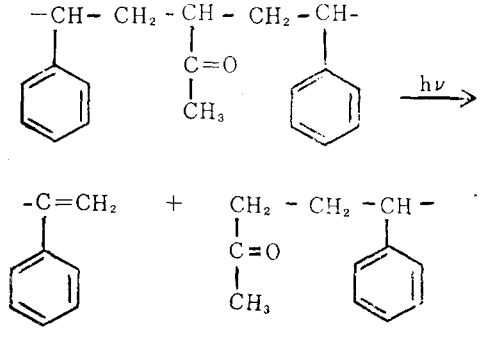


Figure 4. Formation of polyvinylalcohol radicals in NaClO-oxidized sample with varying carbonyl contents (mmole/100g PVA) : (A), 5.3: (B), 3.2: (C), unoxidized polyvinylalcohol.

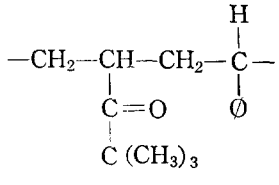


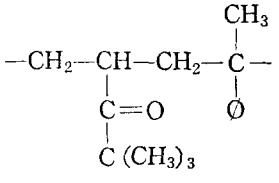
2. Vinyl Ketone 등의 공중합체[23]

Methyl vinyl ketone, phenyl vinyl ketone 등을 공중합시켜서 carbonyl기를 많이 포함하는 고분자물의 이용이 많이 연구되어 왔으며 光照射에 의하여 carbonyl기에 의한 Norrish type Ⅰ, Ⅱ반응이 일어나 분자량이 빠르게 감소한다. 반응시에 고분자물의 立體規則性, 사용된 comonomer의 구조등에 영향을 많이 받는다. 예를 들



어 tert-butylyinyl ketone과 styrene, α-methyl styrene의 공중합체의 경우 tert-butyl vinyl ketone의 함량을 증가시킴에 따라 분해속도가 加速化되었으며 α-methyl styrene의 경우보다 styrene을 comonomer로 쓴 경우 더욱 光分解性이 좋았다. 이때 주쇄절단반응은 Norrish type Ⅱ 반응에 의하는데, styrene과의 공중합체의 경우는 tert-butyl vinyl ketone에 인접하는 styrene부분에 γ-탄소의 수소원자가 있으나 α-methyl styrene은 γ-수소원자가 없다는 것으로 설명할 수 있다[24].





3. 저분자물 증감제의 첨가

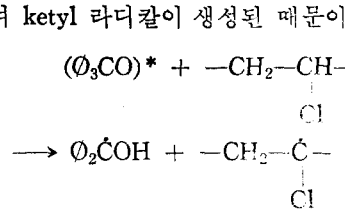
高分子物의 光化學反應은 여러 무기 또는 유기화합물들에 의하여 다음과 같이 영향을 받을 수 있다.

ⅰ. 光開始反應 : 光을 吸收하여 들뜬 후 자유라디칼로 분해되어 고분자물의 분해나 산화반응을 개시시킨다.

ⅱ. 光增感作用 : 光에 의해 들뜬 化合物이 에너지를 고분자나 산소분자에 전달하여 singlet oxygen을 형성해 고분자물의 분해나 산화반응을 진행시킨다.

ⅲ. 高分子物의 光에 대한 感度를 긴 파장 영역으로까지 확장시켜서 光分解性등을 증가시켜 준다.

Carbonyl기를 갖는 增感劑의 경우[25] benzophenone이 많이 이용되고 있는데 poly(vinyl chloride)에 있어 benzophenone을 사용하여 光分解를 연구하였을 때 반응초기에 340nm 영역의 흡수가 크게 증가하는데 이는 개시단계에서의 삼중상태에 존재하는 들뜬 benzophenone에 의한 poly(vinyl chloride)로부터의 수소원자 abstraction에 의하여 ketyl 라디칼이 생성된 때문이다.



Benzophenone과 유사한 구조를 갖는 benzoin 역시 poly vinylpyrrolidone, poly(ethylene oxide) 등의 光分解에 증감제로 사용되고 있다. Diketone도 ketone과 유사한 반응이 진행되어 450nm의 光으로 조사하면 acetyl라디칼로 분해한다. 이때 β-, γ- diketone에 비해 α-diketone이 더 큰 증감작용을 한다[26].

Polypropylene필름의 benzophenone에 의한 분해반응 경우 benzophenone에 의하여 伸張率이 5시간 照射후 200%에서 100%로 감소하였으며, 15시간 후에는 1~10%의 신장율을 가져 매우 부서지기 쉽게 된다[27]. 또한 polyethylene 필름을 N-methyl-2-benzoyl-β-naphthiazoline (MBNT)로 증감시켜 광분해시킬 수 있었는데[28], 이 화합물은 최근까지 光다리결합반응의 증감제로 알려져 있었다.

이와같이 光分解劑로 첨가되는 물질들은 실제 사용하는데 있어 다음과 같은 사항들을 고려해 주어야 한다[29].

ⅰ. 사용되는 고분자물과의 相溶性 및 親和性.
ⅱ. 사용되는 고분자물의 수명조절능력.
ⅲ. 加工工程시의 熱安定性
ⅳ. 毒性이 없거나 적을 것
ⅴ. 고분자물의 着色性등에 영향을 끼치지 않고 가격이 적당할 것 등

4. Singlet Oxygen에 의한 분해

Singlet oxygen에 의한 반응을 다시 한번 요약하면 다음과 같은 경로를 거쳐 진행된다[30].

ⅰ. 高分子物사슬중에 존재하거나 불순물로 존재하는 carbonyl기가 光에 의하여 삼중상태로 들뜬다.

ⅱ. 삼중상태의 들뜬 carbonyl기가 에너지를 산소분자에 전달해 singlet oxygen (O_2)을 형성한다.

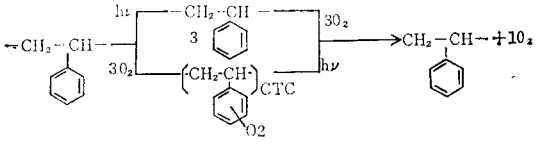
$$n,\pi^* \text{ triplet of ketone group} + {}^3O_2 \longrightarrow \text{ketone group in ground state} + {}^1O_2$$

ⅲ. Singlet oxygen이 vinyl기와 반응하여 hydroperoxide를 형성한다.

$$^1O_2 + CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-} \longrightarrow HOOCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}$$

ⅳ. Hydroperoxide기가 光照射나 熱에 의해 분해되면 자유라디칼이 생성되어 고분자물의 분해가 진행된다.

Rabek 등에 의하면 polystyrene이 광산화반응에 의해 분해될 때 polystyrene 중의 benzene 고리가 280nm 이하의 光을 흡수하여 들뜬 후 산소분자에 에너지를 전달하여서 또는 polystyrene이 산소분자와 전하이동착물을 형성한 후 이 錯物이 280nm 이상의 光을 흡수하여 singlet oxygen을 생성한다고 한다. 생성된 singlet oxygen에 의해 polystyrene이 분해된다.



5. 무기금속산화물 또는 금속염

여러 無機金屬 酸化物 또는 金屬鹽이 효과적으로 光反應을 개시, 진행시키는 것으로 알려져 있다. Zinc oxide는 光照射에 의해 peroxide 생성과 분해를 촉매작용하는데, 조사에 의하여 산소분자가 라디칼산소음이온(O_2^-)가 된 후 물 또는 수소원자와 반응 HO·을 생성한다. Polyamide 계통의 고분자물의 광분해에 대한 TiO_2의 역할도 많이 연구되어 있는데 자유라디칼과 peroxide를 형성하여 고분자물을 공격, 반응을 촉진시킨다[31]. 금속염으로는 ferric chloride, ferric acetylacetonate, ferric stearate 등 철을 포함하는 화합물과 dithio carbamate류의 화합물[32]들이 많이 사용되고 있다. Polyethylene의 Norrish type I 반응은 ferric stearate를 1%정도 가해주면 반응이 훨씬 빨라지는데 이는 다음과 같은 경로를 거쳐 라디칼이 생성된 후 이 라디칼이 polyethylene을 공격 분해를 촉진하는 때문이다[33]. Polyethylene의 광분해 반응중 ferric chloride는 이중결합의 생성을 촉진시키는데 반하여 carbonyl기의 생성은 억제한다고 알려져 있으며, ferric acetylacetonate는 이중결합을 갖는 1-octene이나 1, 7-octadiene에 있어서는 allyl라디칼의 생성을 촉진시키나, 2-octanone 또는 3-octanone과 같은 carbonyl기를 갖는 化合物에 대해서는 Norrish type I 반응에 의한 라디칼生成을 억제한다고 한다[34].

$$Fe^{+++}(OCOC_{18}H_{37})_3 \xrightarrow{h\nu} Fe^{++}(OCOC_{18}H_{37})_2 + C_{18}H_{37}COO^{-}\cdot$$
$$CO_2 + \cdot C_{18}H_{37}$$

Scott 등에 의해 光分解反應의 誘發期間을 조절할 수 있는 고분자물의 연구가 이루어져 있는데[35,36], 그 결과가 다음 Fig. 5에 주어져 있다. 분해반응의 유발기간문제는 고분자물이 주어진 기간동안은 물성을 유지하다가 적당한 기간이 지난 후부터 분해가 빠르게 일어나는 잘 조절된

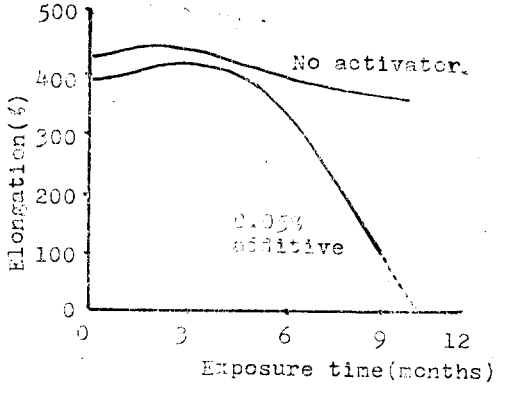
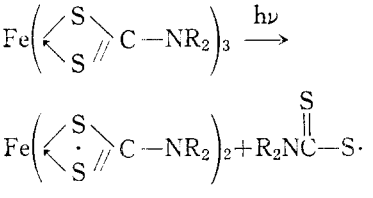


Figure 5. Exposure of low density polyethylene film in outdoors and changes in elongation.

壽命을 가질 수 있게 해주므로 포장재등에 있어 매우 중요한 문제이다. 그림에서 보는 바와 같이 저밀도 polyethylene으로 제조된 포장용 필름을 옥외에서 수개월간 방치해 놓은 경우 필름은 수개월동안은 처음과 거의 같은 物性을 보이다가 갑자기 빠른 속도로 분해가 진행된다. 이는 光安定劑의 농도와 光分解劑의 농도를 적당히 조절하여 사용함으로써 조절할 수 있다. 이러한 조절제들로는 많은 化合物이 사용될 수 있는데, 전이금속착물이 주로 사용되고 있으며, 실제 식품포장용 필름등에서는 選擇性이 유독하지 않은 금속이온에 한정되어 있어 철화합물이 많이 연구되고 있다. 리간드 역시 독성이 없는 물질을 사용하여야 하는데 황화합물이 이러한 목적에 적합한 리간드이다. 다음이 그 한 예인데, 황—금속 錯物이 光分解反應에 의하여 생성된 라디칼자체가 酸化反應의 강력한 開始劑로 작용하게 된다[37].



Ⅳ. 結 論

高分子物에 있어서의 光酸化, 分解反應의 反應메카니즘은 아직 완전하게 알려져 있지 않다. 이는 반응메카니즘의 연구에 있어 고분자물내에 존재하는 발색단이나 증감제로 작용하는 여러 酸化物을 비롯하여 촉매잔류물같은 제거하기 힘든 불순물들이 光化學的인 면으로 볼 때 매우 복잡한 문제를 야기하기 때문이다. 그러나 최근 처치 곤란한 쓰레기로 대두되고 있는 프라스틱류에 의한 환경오염 문제를 해결하기 위한 光分解性이 큰 고분자물의 개발 또는 반대의 목적을 위한 高分子物의 安定化등을 위해서는 우선 光反應의 反應메카니즘을 명확히 하는 것이 급선무이다. 光分解性이 큰 高分子物의 개발에 있어 가장 이상적인 목표는 일정한 용도에 맞추어 분해성을 조절하여 고분자물이 알맞은 유발기간을 가질 수 있도록 하는 것이다. 그러나 이러한 光分解性이 큰 高分子物의 개발에 있어서 이들의 개발이 시급한 것은 물론이지만, 분해 후에 주위 환경등에 미칠 영향[38]까지도 철저히 연구하여 완벽한 고분자물이 될 수 있도록 많은 연구가 이루어져야 할 것이다.

References

1. F. Rodriguez, *Chem. Tech.*, July 409 (1971).
2. L. J. Taylor, *Chem. Tech.*, September 552 (1973).
3. F. H. Winslow, *Pure. Appl. Chem.*, **49**, 495 (1977).
4. J. E. Guillet, *Pure. Appl. Chem.*, **30**, 135 (1972).
5. K. Tsuji, "*Advances in Polymer Science*," **12**, 1309, Springer Verlag, Berlin, 1973.
6. J. C. W. Chien, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4317 (1965).
7. K. Tsuji and T. Seiki, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **9**, 3063 (1971).
8. R. H. Partridge, *J. Chem. Phys.*, **45**, **5**, 1679 (1966).
9. N. J. Turro, "Molecular Photochemistry." Benjamin, New York, 1965.
10. G. Geuskens ed., "Degradation and Stabilization of Polymers," 181 page, Applied Science Publishers, London. 1975.
11. J. E. Guillet, *Pure. Appl. Chem.*, **49**, 249 (1977).
12. G. H. Hartley and J. E. Guillet, *Macromolecules*, **1**, 165 (1968).
13. J. A. Slivinskas and J. E. Guillet, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **11**, 3043 (1973).
14. E. Dan and J. E. Guillet, *Macromolecules*, **6**, 230 (1973).
15. A. C. Somersall and J. E. Guillet, *Macromolecules*, **6**, 218 (1973).
16. J. F. Rabek and B. Rånby, "ESR Applications to Polymer Research," (Ed., P. O.

Kinell, B. Ranby, and V. Runnström-Reio) Almqvist-Wiksell, Stockholm, 1973, p. 201.
17. Ref 16, p. 172.
18. N. S. Allen and J. F. Mckellar, *J. Chem. Soc., Chem. Soc. Rev.*, **4**, 533 (1975).
19. M. U. Amin, G. Scott, and L. M. K. Tillekeratne, *Eur. Polym. J.*, **11**, 85 (1975).
20. D. J. Carlsson and D. M. Wiles, *Macromolecules*, **4**, 179 (1971).
21. T. Yasunaga, H. Kubota and Y. Ogiwara, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **14**, 1617 (1976).
22. M. Tanaka and M. Shirai, *J. Appl. Polymer Sci.*, **17**, 1617 (1973).
23. K. F. Wissbrun, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 58 (1959).
24. H. Tanaka and T. Otsu, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **15**, 2613 (1977).
25. E. D. Owen and R. J. Bailey, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 10, 113 (1972).
26. B. Rånby and J. F. Rabek, "Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers," John Wiley and Sons, London, 1975.
27. R. S. Asquith, K. L. Gardner, T. G. Geehan, and G. McNally, *J. Polymer Sci.*, **B.**, **15**, 435 (1977).
28. V. T. Kagiya, K. Takemoto, H. Shi and J. F. Rabek, *J. Polymer Sci.*, **B**, **16**, 619 (1978).
29. Y. Nishi and M. Hamada, 高分子加工, **22**, 147 (1973).
30. M. L. Kaplan and P. G. Kelleher, *J. Polymer Sci.*, **B**, **9**, 565 (1971).
31. N. S. Allen and J. F. McKellar, *J. Polymer Sci.*, **D**, **13**, 241 (1978).
32. Sang Chul Shim and Hong Lim, *J. Korean Chem. Soc.*, **19**, 454, (1975).
33. K. Tsuji, *J. Polymer Sci.*, **B**, **11**, 351 (1973).
34. Y. Ogiwara, H. Kubota, and Y. Kimura, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **16**, 2865 (1978).
35. G. Scott, *PRT Polymer Age*, 286 (1972).
36. M. U. Amin nnd G. Scott, *Eur. Polymer J.*, **10**, 1019 (1974).
37. G. Scott, *Chem. Brit.* **9**, 267 (1973).
38. Y. Shimura and H. Matsumiya, 高分子, **24**, 372 (1975).