

옥외기후에 의한 고분자 재료의 취화반응에 관한 고찰

한국원사직물시험연구원 기술보증팀장 탁정필

1. 시론

과학의 발달에 따라 많은 섬유와 고분자 재료가 옥외용 재료로 널리 사용되고 있으며 그 사용량과 적용 범위도 크게 증가하고 있다. 이 재료들은 기후에 의해 변화가 일어나며 그 요인은 기후 요인, 즉 일광, 열, 수분 그리고 오염된 공기 등에 의해 복합적으로 일어나며, 이중 일광에 의한 영향이 가장 큰 것으로 알려져 있다. 그 이유는 일광이 재료의 분자에 개시 반응을 일으켜서 분해 반응을 시작시키기 때문이다.

일광 중 재료의 특성에 따라 선택 흡수되는 자외선(Ultra Violet, 이하 UV)이나 가시 광선(Visible ray)에 의해 반응이 일어나며 UV가 재료를 더 잘 취화(Degradation)시키는 것으로 알려져 있다.

일광에 의한 재료의 취화 반응은 재료의 특성에 따라 특정 파장의 빛만 흡수하기

때문에 일광이 아무리 강해도 특정 재료가 빛을 흡수하지 않으면 취화 반응이 일어나지 않으며, 이 재료는 일광에 무해하다고 볼 수 있다. 그러므로 어떤 재료가 기후에 의해 어떤 변화를 일으키는지를 이해하기 위해서는 첫째로 그 재료가 어떤 파장의 빛을 흡수하는 분자 구조를 가지는지를 알아야 하며, 역으로 그 재료가 사용되는 지역의 일광의 스펙트럼 분포에 따라 사용 내구연한이 달라지게 된다. 두 번째는 선택적으로 흡수된 빛의 에너지 즉 그 파장의 광자(Photon)의 에너지가 그 재료의 분자 내에서 화학 반응이 일어날 수 있을 만큼 커야 한다. 흡수된 광자의 에너지가 그 분자의 화학 결합이 깨져서 취화 반응이 개시될 만큼의 에너지가 흡수되어야 한다. 이런 이유 때문에 취화 반응의 반응 기구와 반응 종류는 흡수된 빛의 파장에 따라 달라지며 내후 견뢰도 시험에 적용하는 시험

장비의 종류, 특히 사용하는 광원의 종류에 따라 그 결과도 크게 틀리게 된다.

2. 고분자 재료의 일광 흡수 특성

고분자 재료의 흡수 특성은 그 재료의 분자 구조에 따라 달라진다. Fig-1은 여러 종류의 고분자 재료의 일광에 대한 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

이 특성은 흡수(Absorbance)와 파장에 대한 흡수 스펙트럼 그래프이며, 재료의 두께나 흡수 성분의 농도에 대해 선형 함수 형태를 갖는다. 그리고 흡수율(%)은 \log 함수 형태를 취한다.

고분자 재료는 UV 흡수 특성에 따라 2종류로 나눌 수 있다. Polyethylene과 Polyvinyl chloride 같은 지방족(Aliphatic) 고분자 재료와 방향족(Aromatic) 고분자 재료 두 종류로 대별할 수 있다.

지방족(Aliphatic) 고분자 재료의 흡수 스펙트럼은 대부분 대기 상의 일광에 존재하지 않는 파장대 아래에서 흡수 피크를 나타낸다. 즉 이 재료들은 220nm 아래에서 흡수 피크를 나타내는데 이 파장대는 태양광이 대기 중을 지나면서 대부분 흡수되므로 지표상에서는 거의 탐지가 안되는 파장이다. 이런 구조적 특성과 대기에 의한 일광 흡수 스펙트럼의 변화 때문에 지방족(Aliphatic) 고분자 재료는 일광에 의해 취

화가 일어나지 않을 것으로 생각되나 실제로는 고분자 재료 내부에 포함되어 있는 불순물이 UV에 의해 반응하여 취화가 일어난다.

대표적인 불순물은 제조 시 첨가되는 잔류 촉매와 유기 오염 물질, 그리고 열에 의해 생성되는 과산화수소와 고분자주쇄(Polymer main chain)에 부착된 카보닐기(Carbonyl-group)에 의해 취화 반응이 일어난다. 이런 종류의 불순물은 그 농도가 매우 낮기 때문에 일광 흡수 스펙트럼에서 잘 관찰이 되지 않으나 이 불순물 중 몇 개가 반응이 시작되면 급속하게 성장 반응이 일어나서 이 종류의 고분자 재료의 물성에 영향을 크게 미치는 광산화 반응이 급속하게 일어나게 된다. 방향족(Aromatic) 분자 구조를 갖는 고분자 재료는 290nm 이상의 파장을 흡수하는 특성을 갖는다.

Fig-1에 나온 흡수 스펙트럼은 2mm 두께의 시료에 대한 스펙트럼이다. 여기서 Polystyrene과 Polycarbonate 다른 고분자 재료보다 일광을 거의 흡수하지 않으며 일부 단파장만을 흡수함을 알 수 있다. 이 재료들은 주로 자체의 불순물이나 외부의 공해 물질 등에 의해 반응이 일어난다.

이와 대조적으로 Polyarylate는 380nm까지의 일광을 흡수하므로 일광에 의해 쉽게 황변이 될 것으로 예측되며 Polysulfone도 330nm의 일광에 의해 변화됨을 알 수 있다.

나타난다.

UVA-340 램프는 300~340nm 범위에서는 일광과 매우 유사한 스펙트럼을 보이며 UVB 램프는 전혀 다른 특성을 갖는다.

광원에 따른 이런 차이 때문에 내후 시험 결과가 광원에 따라 크게 차이가 날 것으로 예상된다. 즉 전기한 것처럼 고분자 재료는 자체의 분자 구조 때문에 선택적으로 빛을 흡수하며 광원이 다른 내후 시험 조건에서는 전혀 다른 결과를 초래할 수 있다.

3. 고분자 재료의 광안정성(Light Stability)에 영향을 미치는 요인

3-1 에너지흡수량

고분자 재료가 광원에서 방사되는 광에너지를 흡수하는 양은 그 재료의 광안정성에 가장 큰 영향을 미치게 된다. 예를 들면 PAR과 PS를 같은 조건으로 광원에 노출시켰을 경우 두 재료가 흡수하는 광량의 차이에 의해 각 재료의 광안정성이 크게 차이가 나는 것을 알 수 있다.

Fig-3은 두 고분자 재료를 Borosilicate 필터를 사용한 Xenon Arc 램프에 노출시켰을 때의 흡수 스펙트럼이다. PS는 단파장 쪽의 320nm 이하의 UV광을 흡수하나 같은 두께의 PAR은 320에서 340nm 사이의 빛을 더욱 많이 흡수한다.

Fig-4는 이 두 재료의 파장별 흡수량을 나타낸 것으로 각 그래프 아래의 면적이 전체 흡수한 에너지량을 의미한다.

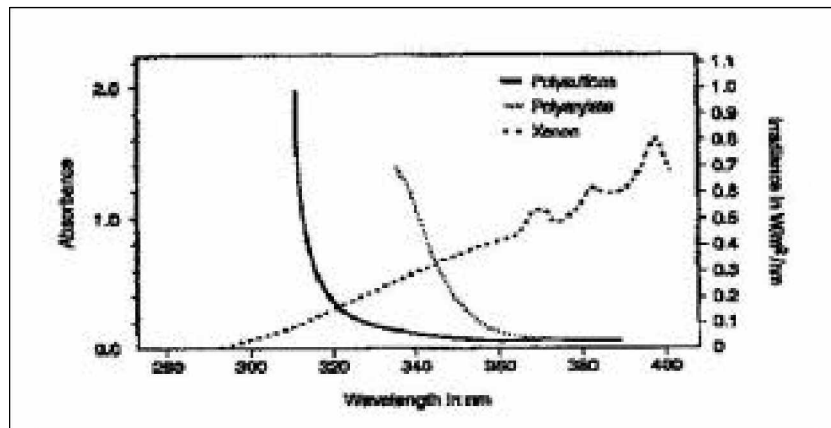


Fig3 . UV Absorption of Polysulfone and Polyarylate Films and Spectral Irradiance of Filtered Xenon Lamps

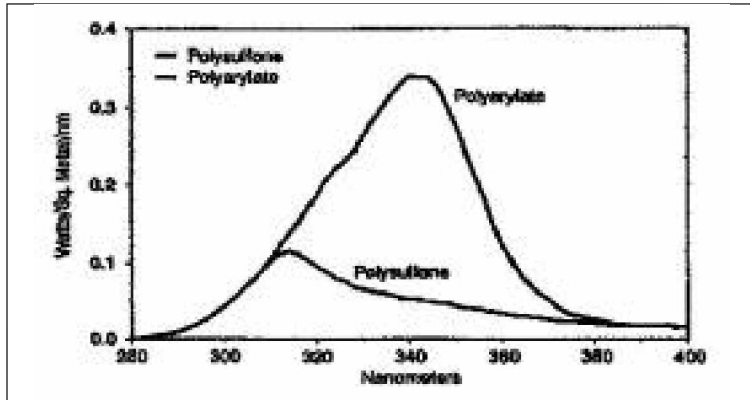


Fig4 . Spectral Energy Absorbed From Borosilicate Filtered Xenon Arc

표 1은 두 재료를 Borosilicate 필터를 사용한 Xenon Arc 램프에 같은 시간 동안 노출시켰을 때 PAR이 PS보다 2.5배 정도 황변

이 심하게 일어난 것을 보여준다. 이것은 Fig-4에서 알 수 있는 것처럼 PAR이 이광원 또는 일광을 사용할 경우보

Effect of light on relative stabilities			
Light Source	Delta y1		Relative Stability PAR/PSF
	PSF #	PAR #	
Sun Light	4.2	9.6	2.3
B/B Xenon	4.0	10.0	2.5

#PSF = Udel Polysulfone P-1700
 PAR = Ardel Polyacrylate D-100
 * 9 hours @ 45°S in New Jersey (10:00 a.m - 3:00 p.m)
 ** 6 hours dry. no condensation cycle

표1

다 많은 에너지를 흡수하기 때문이다.

3-2 광원의 종류

고분자 재료는 그 종류에 따라 흡수 특성이 다르므로 광원이 달라지면 그 재료의 광안정성도 변하게 된다. PS와 PAR을 UVB 형광등에 노출하였을 경우 일광이나 Xenon램프를 사용한 경우와 반대로, 즉 PS가 PAR보다 2배 정도 황변이 심하게 일어나서 PAR이 PS보다 안정함을 알 수 있다 (표-2 참조).

여기서 PAR이 UVB 광원 하에서는 PS보다 안정하다는 것을 황변 정도를 통해 알 수 있다. 그리고 이 시험 조건에서 두 개의 광원에서 같은 조건으로 시험한 것을 알 수 있다.

Fig-5는 이 두 종류의 고분자 재료에 대한 UVB 광원 하에서의 흡수 스펙트럼이다.

UVB 광원이 짧은 파장의 UV 광선을 주로 발산하고 PS의 구조적 특성 상 이 범위의 빛을 흡수하므로 태양광에 노출시켰을 경우 보다 취화가 심하게 일어날 것을 예측할 수 있다.

Effect of light on relative stabilities			
Light Source	Delta y1		Relative Stability PAR/PSF
	PSF #	PAR #	
Sun Light	4.2	9.6	2.3
B/B Xenon	4.0	10.0	2.5

#PSF = Udel Polysulfone P-1700

PAR = Ardel Polyacrylate D-100

* 9 hours @ 45°S in New Jersey (10:00 a.m - 3:00 p.m)

** 6 hours dry. no condensation cycle

표2

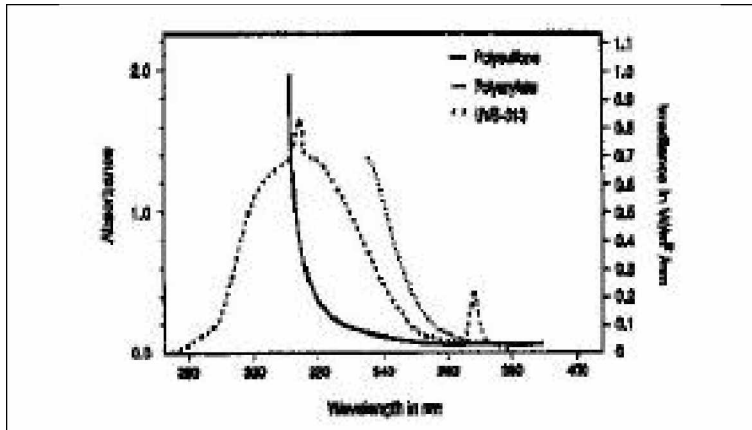


Fig5. UV Absorption of Polysulfone and Polyarylate Films and Spectral Irradiance of Fluorescent UVB Lamps

3-3. 광화학반응 기구

흡수된 복사선이 고분자 재료의 광분해 반응을 일으키지만 그 분자의 화학 반응 기구에 따라 그 효과가 다르게 나타난다. 즉 PS는 UVB 광원에서 PAR 보다 적은 에너지를 흡수하지만 더 빨리 황변된다. 이 현상은 광분해 반응 기구의 차이에 의한 것으로 PS는 Sulfone기가 빛을 흡수하여 광산화가 일어나고 chain reaction이 급속히 일어난다.

이와 대조적으로 PAR은 Aromatic기가 빛을 흡수하여 분자의 주쇄가 끊어지는 반응이 일어나서 분자가 재배열된다.

이 결과 UV를 차단해주는 Orthodihydroxybenzophenone 구조를 가지게되어 광분해 반응을 진행되는 것을 억제하게 된다.

이런 반응 기구의 차이 때문에 같은 광원에서 취화의 정도가 다르게 일어나는 것을 알 수 있다.

4. 빛의 파장과 광자 에너지

고분자 재료가 빛에 의해 광분해 반응을 일으키는 정도는 흡수된 빛의 파장에 따라 달라진다. 이 현상을 파장 특이성 (Wavelength specificity)이라고 하며 분자의 결합 에너지와 흡수된 빛의 파장의 상호 작용에 의한 것이다. 빛의 이중성, 즉 파동성과 입자성에 의해 빛의 에너지는 파장과 광자의 에너지로 설명이 된다.

여기서 E는 광자의 에너지, h 는 Max Planck 상수, C 는 빛의 속도, 그리고 λ 는 파장이 된다. 이 식에서 알 수 있는 것처럼

광자의 파장이 짧을수록 에너지가 증가하는 것을 알 수 있으며, 또한 흡수된 빛의 파장과 분자의 에너지 준위가 정확히 일치해야 반응이 일어날 것으로 예측된다.

5. 광화학 반응

대부분의 유기 화합물은 두 개의 전자를 공유하는 공유결합으로 이루어져 있으며, 두 개의 전자 사이의 결합 에너지 보다 입사된 광자의 에너지가 크면 결합이 깨지고 Free Radical이 형성되어 광화학 반응이 시작된다.

이 Radical은 대부분의 경우 산소와 반응하여 Peroxide기를 형성하고 이 Peroxide기는 매우 불안정하여 약한 광자에 의해서도 쉽게 파괴되며, 이어서 2개의 Radical이 생

성되고 성장 반응이 시작되어 광산화 반응을 일으키게 된다

대부분의 지방족 고분자 재료의 일광에 의한 광산화 반응은 대부분 이렇게 생성된 Peroxide기에 의해 일어난다.

6. 취화 반응 기구에 대한 파장의 영향

높은 에너지를 갖는 광자가 낮은 에너지를 갖는 광자보다 분자의 결합을 쉽게 깨어 반응을 일으킬 수 있다는 사실 때문에 짧은 파장에서 일어나는 취화 반응 기구와 상대적으로 긴 파장에서 일어나는 취화 반응 기구가 다를 수 있다는 것이 예상된다.

즉 Polycarbonate-Polystyrene, Aromatic polyurethane 같은 방향족 고분자 재료와 그리고 지방족 고분자 재료는 짧은 파장의

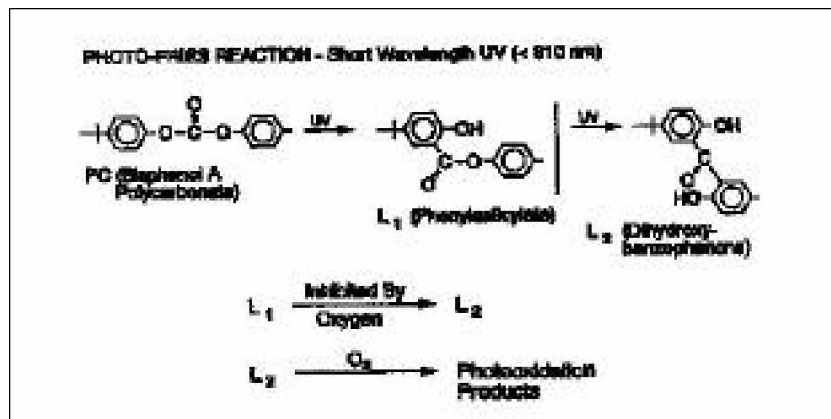


Fig.6. Polycarbonate Photochemistry

UV를 고분자 주쇄에서 흡수해서 분자가 재배열되는 현상이 일어나며, 긴 파장의 UV를 흡수한 경우에는 Hydroperoxide와 같이 열에 의해 생성되는 산화물질이 깨지면서 Radical이 형성되어 취화 반응이 일어나는 것으로 알려져 있다.

엔지니어링 플라스틱으로 사용되는 Bisphenol-A polycarbonate는 투명도가 뛰어나고 우수한 내충격성을 가지나 일광에 노출되면 쉽게 황변되고 기계적 특성이 저하되는 단점이 있다. 이 플라스틱은 입사광의 파장에 따라 2종류의 광취화 반응 기구를 갖는다. Fig-6은 310nm 이하의 UV를 흡수하여 일어나는 취화 반응 기구이다. PC의 방향족 분자에서 이 파장의 UV를 흡수하면 Carbonyl C=O 결합이 깨져서 L1과 같은 Phenylsalicylate의 구조로 재배열된다 (Photo-Fries rearrangement라고 불린다).

L1은 상기의 UV보다 장파장의 UV를 흡수하면 두 번째 C=O 결합이 다시 깨져서 L2, 즉 Orthodihydroxybenzophenone 고분자로 바뀌는데 이 반응은 대기 중의 산소에 의해 억제된다. L2는 UV를 흡수하여 산소와 반응해서 다양한 부산물을 생성시키는데 이 중 o-quinone이나 o-diphenoquinone 같은 황변 물질이 많이 생성된다.

Figure-7은 310nm 이상의 UV를 흡수하였을 경우 발생하는 취화 반응 기구이다. 이 반응은 대부분 열에 의해 생성된 불순물이나 산화물이 UV를 흡수하여 Radical을 형성하고 PC의 Methyl의 수소를 흡수하여 분자 재배열이 일어난다.

산소가 존재하면 중간체로 Hydroperoxide가 형성되고 310nm 이하의 장파장 UV를 흡수하여 광분해되며, 이 결과 Phenol, Carboxylic acid 등의 다양한 부산물이 생성

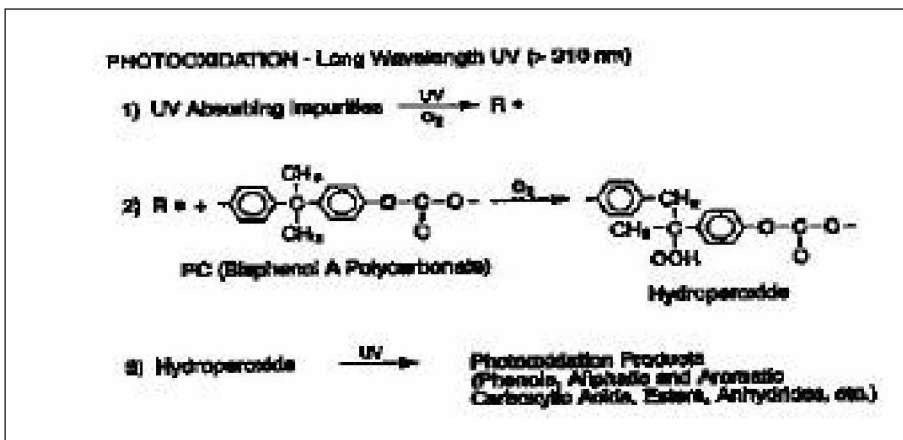


Fig7. Polycarbonate Photochemistry

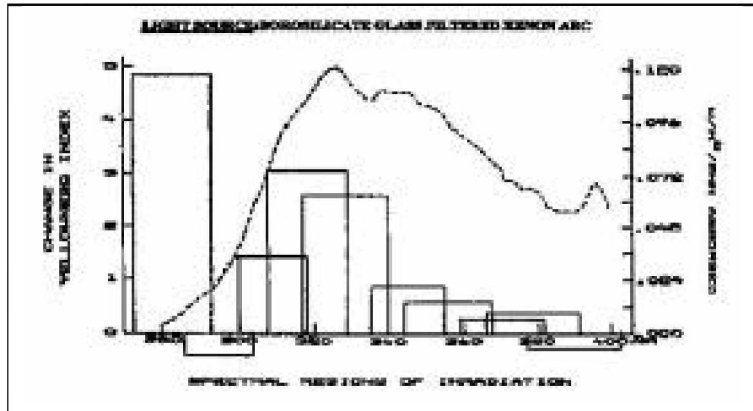


Fig8. Activation Spectrum of Polycarbonate and Spectral Energy Absorbed

되어 황변이 일어나게 된다.

Aromatic polyurethane이나 Aliphatic polyamide는 340nm보다 짧은 파장의 UV를 흡수하여 전기한 Photo-Frie반응이 일어나서 분자 재배열이 일어난다. 또한 불순물이 장파장의 UV를 흡수하여 일어나는 광산화반응도 부가된다. 그러므로 고분자 재료의 용도에 따라 UV 안정제를 선택할 때는 이런 반응기구의 차이를 이해하여 선택하는 것이 필수적이다.

7. 활성화스펙트럼(Activation Spectra)

고분자 재료가 빛을 흡수하여 취화되는 반응은 그 빛의 파장에 따라 달라지며 흡수된 빛의 반응 효과는 정확히 예측이 안되므로 파장에 대한 고분자 재료의 감도는 실험에 의해 결정할 수밖에 없다. 이런 파장에 대한 감도를 활성화 스펙트럼

(Activation Spectra)이라고 한다.

Fig-8은 Borosilicate 필터를 사용한 Xenon 램프를 광원으로 사용하였을 경우 Polycarbonate의 황변 현상에 대한 활성화스펙트럼(Activation Spectra)이다.

이 스펙트럼에 나온 막대그래프는 그 막대그래프가 위치하는 광원의 파장에서의 황변 지수(Yellowing Index)이며 점선은 각 파장에서의 흡수량이다.

이 그래프에 나온 것처럼 활성화 스펙트럼과 파장별 흡수량을 비교하면 파장별 감도는 흡수된 각 스펙트럼의 에너지로 나타낼 수 없다는 것을 알 수 있다. Borosilicate 필터를 사용한 Xenon 램프를 광원으로 사용하였을 경우 Polycarbonate가 가장 심하게 황변 시키는 파장은 2 종류임을 알 수 있으며 특히 3101nm이하의 UV가 흡수량은 매우 적지만 310-350nm 범위의 UV보다 심하게 황변 시키는 것을 알 수 있다. 그러므

로 310nm 이하의 UV는 분자가 직접 흡수하여 황변이 일어나며 장파장의 경우는 불순물의 반응에 의해 황변이 일어남을 알 수 있다.

8. 활성화스펙트럼의 응용

특정 광원의 파장의 의한 감도를 평가하는 것은 일광에 안정한 재료나 UV 안정제(일광 차폐제) 등의 가공제를 만드는데 가장 중요한 사항이 된다. 즉 전기한 것처럼 일광의 스펙트럼은 지역에 따라 변하므로 그 재료가 사용될 기후 조건에 따라 적절한 재료를 선택하거나 알맞는 가공제를 사용하여야 한다.

예를 들면 Polyarylate는 335-365nm의 파장의 빛에 의해 황변이 일어나므로 주로 이 파장대의 UV를 차단해 주는 UV 안정제를 선택하여 사용하여야 한다.

Fig-9는 Borosilicate 필터를 사용한 Xenon 광에 노출한 ortho-dihydroxybenzophenone UV 안정제를 사용한 3.2mm 두께의 Aromatic polyester와 사용하지 않은 경우의 활성화 스펙트럼이다.

이 스펙트럼에서 290-325nm 부근의 단파장에 의한 황변이 일어나는 것을 알 수 있으며 보다 높은 효율로 황변을 막으려면 단파장 부근의 UV도 차단할 수 있는 UV 안정제를 선택하여야 한다는 것을 알 수 있다.

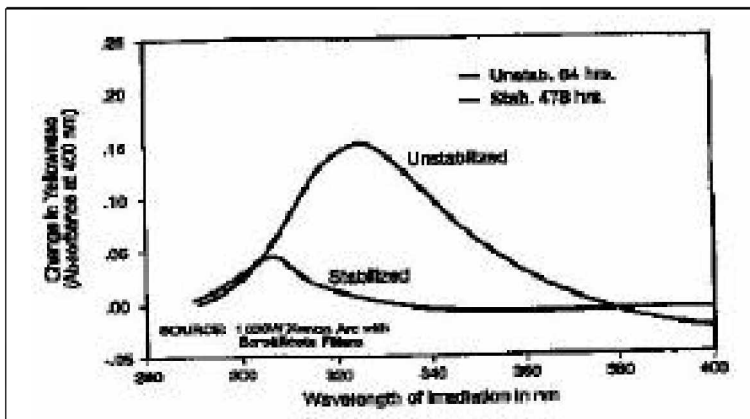


그림 Activation Spectra of Unstabilized and Stabilized 125mm Aromatic Polyester Using Spectroscopic Technique

9. 맺는 말

이상과 같이 고분자 재료가 기후에 의해 광분해 되는 과정을 알아보았다. 대부분의 고분자 재료의 취화 반응은 대부분 일광, 특히 UV에 의해 반응이 일어나며 부가 반응으로서 대기 중의 산소, 특히 일부 공해 물질이 반응을 일으킬 수 있다는 것을 알 수가 있다.

이 외에도 이런 반응은 수분 특히 비나 새벽에 생기는 이슬, 그리고 한 낮의 대기 온도 등에 의해 반응이 촉진되므로 고분자 재료의 사용 수명의 예측이나 적당한 UV 차단제를 선정하기 위해서라도 정확한 반응 기구에 대한 이해와 관련 연구가 필요하며 실제로 이에 대한 연구가 진행되고 있다.

특히 우리나라와 같이 4계절이 뚜렷하고 특히 높은 온습도를 띄는 여름과 낮은 온습도를 띄는 겨울철에서의 반응은 크게 다르리라고 예상이 되므로 이에 따른 고분자 재료의 정확한 예상 수명 예측은 매우 어려울 것으로 생각된다.

이런 옥외 환경에 대한 연구 결과가 대부분의 선진국에서만 이루어진 것이며 우리나라의 기후 실정에 맞는 적당한 연구 결과가 없다는 것이 아쉬우며 국가적 차원에서 관련 업체, 기관, 정부에서 공동으로 미국과 같이 실제 사용 수명을 시험 평가하고 이를 기초로 사용 내구 수명을 연구할 수 있는 체계의 구축도 심각히 검토하여야 할 것으로 생각한다. 