

고분자 물질의 광화학적 분해

沈 相 哲 · 林 弘

韓國科學院 化學 및 化學工學科

(1975. 9. 13 接受)

Photochemical Degradation of Polymers

Sang Chul Shim and Hong Lim

The Korea Advanced Institute of Science, Department of Chemical Science

Seoul, Korea

(Received Sept. 13, 1975)

요 약. 금속의 착물을 첨가제로 사용하여 햇빛에 의한 고분자 물질의 분해를 빠르게 하고자 하였다. 첨가제는 햇빛의 자외선에 의해 들뜬상태가 되어 공기중의 산소를 들뜬 단일상태로 만들어 준다. 들뜬 산소는 고분자의 골격에 카르보닐기나 히드록실기와 같은 작용기를 만들어 주며 동시에 골격을 끊어준다. 이러한 작용기는 미생물에 의해 공격받기 쉬우므로 고분자물질은 점점 저분자 물질로 되어 분해된다. 적외선 스펙트럼으로 이러한 작용기들의 생성을 측정하였으며, 점성도의 측정과 비교하여 이러한 기들의 생성이 분자량의 감소와 비례함을 알았다. 첨가제의 종류를 바꾸어 가며 그 효과를 비교함으로써 350~400 nm의 자외선에서 센 charge-transfer band를 가지는 금속착물이 효과가 좋으며 특히 철의 디티오카르바미산 착물과 그와 유사한 구조의 착물이 좋은 효과를 보여줌을 알았다.

ABSTRACT. The photodegradation of polystyrene and polyethylene was studied utilizing several additives to promote photooxidation. Polymer films with small amount of additives were irradiated with ultraviolet lamps in Rayonet Photochemical Reactor.

The progress of photodegradation was followed by measuring the intensities of carbonyl and hydroxyl stretching bands in infrared spectra as well as the viscosity changes.

It was found that the increase of carbonyl or hydroxyl peaks was proportional to the decrease of the molecular weight of polymers under study. Iron(II, III) complexes of dithiocarbamate and their analogs showed good results.

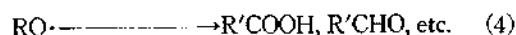
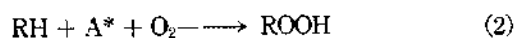
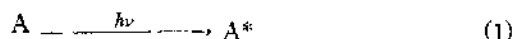
1. 서 론

폴리에틸렌 같이 작용기가 없는 고분자 물질들은 대기중에서 산화되기 힘들고, 미생물의 공격도 받지 않기 때문에 분해가 매우 느리게 일어나, 이들이 쓰레기로 축적되는 경우 공해의 원인이 된다.¹⁻³ 이러한 공해문제를 해결하기 위

한 방법중의 하나로, 적당한 첨가제를 소량 사용하여 태양 에너지에 의한 이들의 분해속도를 빨리하고자 하는 시도가 Scott에 의해 1960년대 후반에 들어 시작되었다.⁴⁻¹³

햇빛의 자외선에 의해 첨가제는 다음 식들과 같이 들뜬 상태가 되어 공기중의 산소의 도움으로 고분자 골격에 과산화 라디칼을 형성시키며,

이 과산화 라디칼은 자외선에 의해 카르보닐기, 히드록실기와 같은 작용기를 갖게한다.^{15~20}



A: 첨가제, RH: 고분자

이 연구는 첨가제의 종류를 바꾸어 가며 이들의 분해효과를 비교 분석함으로써 더욱 효과적인 첨가제를 발견하는 데 그 목적이 있다. 첨가제로는 금속의 착물—특히 전이금속의 유기착물을 사용하였는데, 이들은 용점이 높고 비휘발성이므로 고분자 내에서 오래 존재할 수 있으며, 값싸게 합성할 수 있을뿐 아니라 햇빛의 자외선과 가시광선 부분의 흡수도가 크므로 첨가제로 사용하기에 매우 적합한 물질이다.

실험에 사용한 고분자는 폴리스티렌과 폴리에틸렌인데, 폴리에틸렌은 분해속도가 폴리스티렌에 비해 매우 느리므로 실험에는 주로 폴리스티렌을 사용하였다. 분해의 정도는 적외선 스펙트럼에서 카르보닐 피이크와 히드록실 피이크의 세기를 측정하였으며, 기준 피이크에 대한 상대적인 값으로 나타내어 비교 도시하였고, 이러한 피이크들의 세기와 분자량과의 관계는 점성도의 측정으로 확인하였다.

2. 실험방법 및 재료

2.1. 실험방법

2.1.1. 필름의 준비. 폴리에틸렌은 톨루엔에, 폴리스티렌은 클로로포름에 저으면서 가열하여 녹인다. 이 용액에 적당한 용매에 녹인 첨가제를 가하고 잘 섞어준다. 첨가제의 용매는 톨루엔이나 클로로포름과 잘 섞일 수 있어야 하며 휘발성이 클수록 좋다. 밑면에 고른 유리용기에 용액을 옮긴후 수평을 유지한채로 오븐에서 용매를 증발시키면 필름이 생긴다. 오븐의 온도는 용매의 끓는 온도보다 약간 낮은 것이 적당하다. 클로로포름의 경우 약 70°C, 톨루엔의 경우 약 95°C 정도로 유지하면 20~30분 이내에 모두 증

발한다.

필름의 두께는 유리용기의 면적과 고분자의 무게를 조절함으로써 원하는 두께를 얻을 수 있다. 유리용기가 완전한 수평이 되기 어려우므로 필름전체가 균일한 두께가 되기는 힘들다. 본 실험에서는 필름의 두께를 대개 0.1 mm 되게 하였으며, 3 cm × 6 cm의 크기로 잘라서 사용하였다.

2.1.2. 필름의 자외선 조임. 자외선 조임은 Rayonet Photochemical Reactor (The Southern New England Ultraviolet Company, U. S. A., Cat. No. RPR-100)를 사용하였다. 이 장치는 금속실린더 주위에 자외선 램프 16개가 같은 간격으로 꽂혀 있으며 그 중앙에 필름을 매단다. 필름과 램프와의 거리는 약 10 cm 이며 Reactor의 내부온도는 약 40~45°C이다.

2.1.3. 스펙트럼과 점성도의 측정. 적외선 스펙트럼은 Perkin-Elmer 267 적외선 분광기를, 자외선 스펙트럼은 CARY-17을, NMR은 Varian T-60A를 사용하여 얻었다. 점성도는 Ostwald법 점성도계인 CANNON-FENSKE, Size 150과 100을 사용하여 측정하였다(용매:톨루엔, 온도: 25±0.1°C).

2.2. 재 료

폴리스티렌은 미원주식회사의 GP를, 폴리에틸렌은 한양화학 주식회사의 LDPE를 사용하였다. 첨가제로는 금속착물을 사용하였으며 모두 합성하였다. 일부는 용점, 적외선 스펙트럼, 자외선 스펙트럼등으로 확인하였으나, 대부분 구조에 대한 확인을 하지 못하였으므로 정확한 구조식 대신 적당히 표기하였다. 대괄호속에는 본 실험에서의 고유한 약자를 표기하였다.

2.2.1. Diethyldithiocarbamate Iron(III) (DEDTC-Fe(III)). 디에틸아민 0.1몰(20% 수용액)에 이황화 탄소 0.105몰을 10°C 이하에서 저으면서 천천히 넣는다. 완전히 섞이면 수산화 나트륨 0.1몰(10% 수용액)을 천천히 넣은 다음 실온으로 서서히 가열해 주면 diethyldithiocarbamate의 sodium 염(DEDTC-Na)이 얻어진다. DEDTC-Na는 노란색을 가지며 과잉의 CS₂를 없애기 위해 물로 추출한다. DEDTC-Na 0.1

물에 염화철 수용액 0.04 몰을 잘 저으면서 넣으면 검은 침전이 생긴다. 물로 여러번 씻은 후 걸러서 말린다. 에탄올과 물의 혼성용매로 정제하던 검은색의 침상결정을 얻는다. 녹는점 243.7~244°C, 수득률 86%.

2.2.2. Diethyldithiocarbamate Lead(II) (DEDTC-Pb(II)). 0.1 몰의 DEDTC-Na에 0.05 몰 초산납(II)을 넣으면 연노란색의 결정이 생긴다. 녹는점 206~207°C, 수득률 82%.

2.2.3. Diethyldithiocarbamate Iron(II) (DEDTC-Fe(II)). 0.1 몰의 DEDTC-Na에 0.04 몰의 염화철(II)을 넣으면 흑갈색의 침전을 얻는다. 녹는점 270°C, 수득률 75%.

2.2.4. Diethyldithiocarbamate Cobalt(II) (DEDTC-Co(II)). 0.1 몰 DEDTC-Na에 0.04 몰의 황산코발트(II)를 넣으면 녹색의 침전을 얻는다. 에탄올에서 정제하면 짙은 녹색의 침상결정이 생긴다. 녹는점 259~261°C, 수득률 76%.

2.2.5. Di-*n*-butyldithiocarbamate Iron(III) (DBDTC-Fe(III)). 디에틸아민 대신 *n*-부틸아민을 사용하여 DBDTC-Na를 만드는 것은 앞서와 같다. 염화철(III)을 넣으면 검은색의 결정이 생긴다. 녹는점 144.8~145.2°C, 수득률 85%.

2.2.6. Di-*n*-butyldithiocarbamate Zinc (DBDTC-Zn). 0.1 몰의 DBDTC-Na에 0.05 몰의 염화 아연을 넣으면 흰색의 침상결정을 얻는다. 녹는점 107.1~107.3°C, 수득률 70%.

2.2.7. Ferric Stearate (STEAR-Fe(III)). 0.1 몰 스테아르산나트륨을 에탄올과 물의 혼성용매에 녹인 후 가열한다. 여기에 0.04 몰의 염화철(III)을 넣으면 갈색의 침전이 생긴다. 녹는점 88.5~89.5°C, 수득률 65%.

2.2.8. Ferric Xanthate (XANTH-Fe(III)). 무수 에탄올 12g과 수산화칼륨 4.2g을 섞은 후 1시간 동안 환류하면 에톡시화칼륨이 생긴다. 여기에 5g의 이황화탄소를 천천히 넣어서 노란색의 크산트산칼륨을 얻는 것은 앞서와 같다. 4g의 염화철(III)을 넣으면 흑갈색의 침전이 생긴다. 용점이상에서 타면서 분해한다. 녹는점 105~106°C, 수득률 80%.

2.2.9. Salicylaldehyde Hydrazone Iron(III) (SALZON-Fe(III)). 0.1 몰 살리실알데히드와 0.1 몰 히드라진을 에탄올에서 끓인 후 초산 두방울을 넣고 약간 더 끓인다. 식히면 히드라진의 흰색 결정이 생긴다. 이것과 0.04 몰 염화철(III) 수용액을 섞으면 갈색의 침전이 생긴다. 녹는점 270°C.

2.2.10. Salicylaldehydato Iron(III) (SALAI-Fe(III)). 살리실알데히드 0.1 몰에 0.04 몰의 염화철(III)을 넣은 것을 걸른 후 걸른액을 진공 증류하면 연한 갈색의 고체가 남는다. 녹는점 270°C.

2.2.11. Glycinato Iron(III) (GLYCIN-Fe(III)). 0.1 몰의 수산화나트륨, 0.04 몰의 염화철(III), 0.1 몰의 글리신을 물에서 섞으면 수산화철(III)의 갈색침전이 생긴다. 이것을 걸러낸 다음 걸른액에 0.04 몰의 염화철을 다시 넣은 후 가열하면 검붉은 용액이 된다. 용액의 양이 반이 될 때까지 증발시킨 후 식히니 갈색의 침전이 생겼다. 185°C와 240°C에서 녹는 현상이 보이고 240°C 이상에서도 녹지 않는 것이 있는 것을 보면 몇가지 착물의 혼합물인 것 같다. 적외선 스펙트럼을 보면 수산화 철(III)은 아니다. 물에 잘 녹는다.

2.2.12. Phenylalaninato Iron(III) (PHENAL-Fe(III)). 무수 에탄올에서 0.1 몰 페닐알라닌과 0.04 몰 무수 염화철(III)의 혼합물에 0.1 몰의 에톡시화나트륨을 넣은 후 가열하면 갈색의 용액이 되며 진공건조 시키니 적갈색의 고체가 남는다. 녹는점 197~198°C.

2.2.13. Ferric Benzoylperoxide (BZPROX-Fe(III)). 에테르중에서 0.1 몰 벤조일퍼옥시드와 0.04 몰 염화철(III)을 섞은 후 0.1 몰 수산화나트륨을 넣으니 검붉은 용액이 된다. 말리면 갈색고체가 남으며 적외선 스펙트럼에서 페닐기, 카르보닐기 등이 있음을 확인할 수 있었다.

2.2.14. *n*-Butandithionato Iron(III) (BUT-HIO-Fe(III)). 무수 에테르중에서 0.1 몰 염화부틸 마그네슘과 0.1 몰 이황화탄소를 섞으면 용액은 주황색이 되며 지독한 냄새가 난다. 여기에 0.04 몰의 무수 염화철(III)을 넣고 0.05 몰의 황

산으로 처리하면 검은색의 분말이 남는다. 녹는 점 270 °C.

3. 결과 및 고찰

햇빛의 자외선 중에서 오존층에 흡수되지 않고 지표까지 도달하는 것은 대부분 300 nm 보다 긴 파장의 것이므로, 자외선 램프로는 이범위에 알맞는 350 nm의 것을 사용하여 고분자의 광분해를 연구하였다.

3.1. 폴리스티렌의 광분해

3.1.1. 첨가제의 효과. 폴리에틸렌의 광분해는 매우 느리기 때문에 실험 시간이 너무 오래 걸려 광분해 속도가 빠른 폴리스티렌을 사용하였다. 폴리스티렌에 첨가제를 넣고 자외선을 편광필름의 적외선 스펙트럼을 첨가제를 넣지 않은 것과 비교하여 Fig. 1에 그 결과를 도시하였다. 첨가제를 넣지 않은 것은 자외선을 쬐이지 않은 것과 별 차이가 없으나, 첨가제를 넣은 것은 3500 cm⁻¹, 1690 cm⁻¹에서 현저한 변화를 나타내고 있다. 이것은 서론에서 말한 히드록실기와 카르보닐기의 생성 메카니즘과 잘 일치한다.

이때의 변화를 정량적으로 다루기 위하여 이들 피이크들의 세기를 어떠한 상대적인 수치로 나타내기로 하였다. 변화가 없는 페닐기의

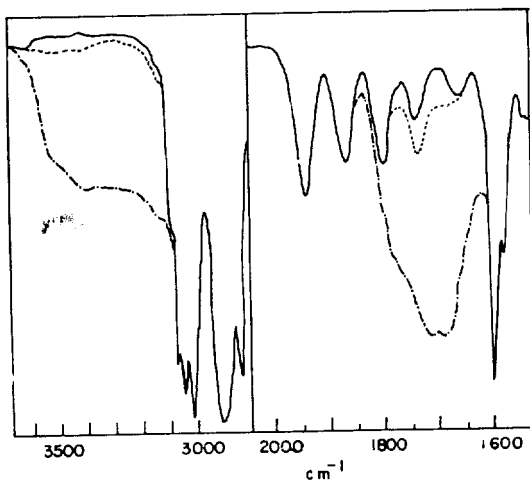


Fig. 1. IR Spectra of polystyrene (at 350 nm).
—: not irradiated, ---: irradiated for 100 hr without additive, ···: irradiated for 100 hr with 0.1% DEDTC-Fe(III).

overtone band 중에서 1940 cm⁻¹에 나타나는 피이크에 대한 1690 cm⁻¹의 피이크의 세기의 비를 $I(C=O)$, 3500 cm⁻¹ 피이크의 세기의 비를 $I(OH)$ 라 하였다.

Fig. 2에는 첨가제가 든 폴리스티렌필름의 자외선 쬐임 시간의 변화에 대한 $I(C=O)$ 를 도시하였다. DEDTC-Fe(III)의 효과가 다른 첨가제들을 월등히 앞서고 있으며 급속이 Zn, Pb(II)로 바뀔 때 따라 효과가 달라지고 리간드가 STEAR나 XANTH 등으로 바뀌는 경우에도 그 효과는 상당히 변한다. 이러한 사실은 리간드나 금속 자체만으로는 분해를 촉진하는 것이 아니고 착물분자 전체가 이러한 효과를 가진다는 것을 말한다. 이들의 전자배열과 자외선 스펙트럼을 통한 에너지 상태를 살펴보면, 효과가 좋은 DEDTC-Fe(III)의 경우 $d-d$ 전이는 6A_1 과 2T_2 에서 4T_1 으로 전이함으로써 이루어지며 약 20 kcal (1400 nm)의 에너지가 필요하다.^{25,27} 이경

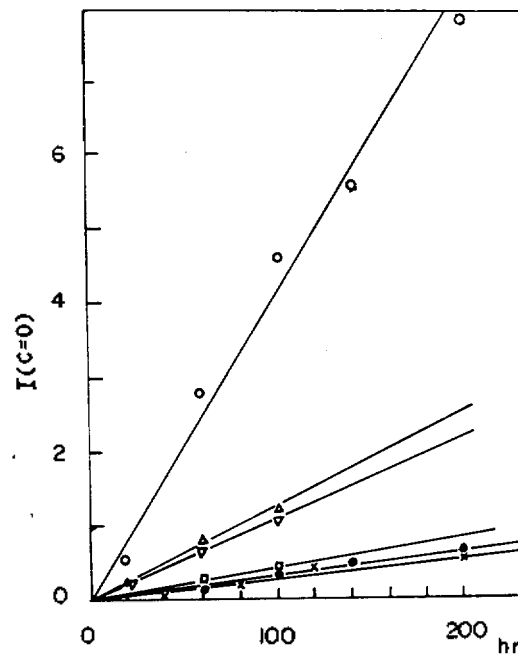


Fig. 2. $I(C=O)$ vs. irradiation period (at 350 nm).
●: no additive, ○: 0.1% DEDTC-Fe(III), ▽: 0.1% XANTH-Fe(III), ×: 0.1% DBDTC-Zn, △: 0.1% STEAR-Fe(III), □: 0.1% DEDTC-Pb(III).

도의 에너지로는 22 kcal(1268.7 nm)의 에너지가 필요한 $^3\text{O}_2 \rightarrow ^1\text{O}_2$ 와 같은 반응을 일으킬 수가 없다.¹⁹ Fig. 3에는 여러 첨가제들의 자외선 스펙트럼을 도시하였다. 350 nm~800 nm 사이의 파이크들은 *d-d* 전이와는 다른 charge-transfer band들이며²⁸ 이 경우 전이에너지는 40~80 kcal로써 반응을 일으키기에 충분한 에너지이며 이 band들의 흡수도는 $10^3 \sim 10^4$ 로써 *d-d* 전이에 비해 매우 크다. 사용한 램프가 350 nm이므로 이 파장에서 쉰 charge-transfer band를 가지는 첨가제의 효과가 좋을 것임은 Fig. 2의 결과와 비교해 보면 잘 알 수 있다. 또한 350 nm보다 짧은 파장인 300 nm와 253.7 nm의 램프에 쬐인 경우 $I(\text{C}=\text{O})$ 는 Table 1과 같다. 300 nm 이하의

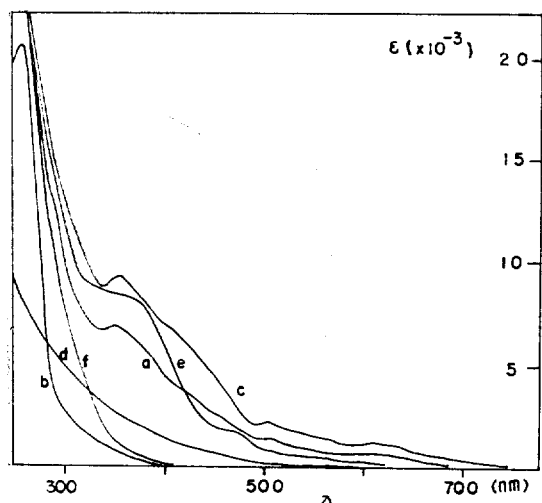


Fig. 3. UV Spectra of additives.

a : DEDTC-Fe(III), b : DBDTC-Zn, c : DBDTC-Fe(III), d : STEAR-Fe(III), e : XANTH-Fe(III), f : DEDTC-Pb(II).
(4×10^{-5} mole/l in ethanol at 13°C)

Table 1. $I(\text{C}=\text{O})$ at several wavelengths (40 hr irradiation).

additives \ λ	350 nm	300 nm	253.7 nm
DEDTC-Fe(III)	2.0	3.6	2.67
DBDTC-Zn	0.21	4.2	1.75
DEDTC-Pb(II)	0.1	2.5	1.05
DEDTC-Co(II)	0.05	2.5	1.7
No additive	0.06	—	1.4

짧은 파장에서는 플리스터렌 자체가 빛을 흡수하여 분해할 수 있으므로 첨가제의 종류나 유무에 관계없이 그 효과가 비슷하게 나타나 있다. 이상의 결과를 종합해 보면 이상적인 첨가제는 햇빛의 자외선 부분인 300 nm보다 긴 파장에서 쉰 charge-transfer band를 가질 수 있는 금속 착물일 것이라는 것을 알 수 있다.

자외선 쬐임 시간에 대한 $I(\text{OH})$ 의 변화는 Fig. 4와 같다. $I(\text{OH})$ 의 변화도 Fig. 2의 $I(\text{C}=\text{O})$ 의 변화와 비슷하다.

3.1.2. 첨가제의 농도효과. 첨가제의 농도에 대한 효과의 차이는 Fig. 5와 같다. 농도가 2배, 5배, 10배로 증가함에 따라 기울기(효과)는 1.5배, 2배, 3배로 증가하고 있다. 즉 농도와 효과사이에는 일차함수의 관계가 존재함을 알 수 있다. 그러나 이러한 관계는 낮은 농도에만 가능하며 농도가 높아지면 도리어 효과가 떨어진다라는 보고가 있다.⁹

3.1.3. 작용기의 생성과 분자량 감소. 이제까

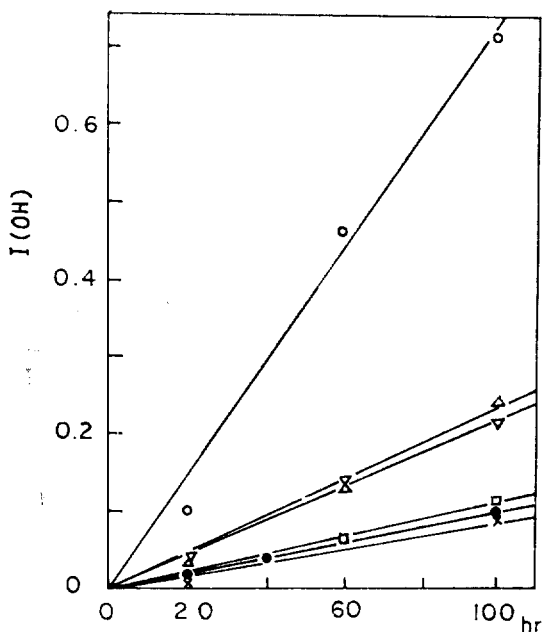


Fig. 4. $I(\text{OH})$ vs. irradiation period (at 350 nm).
● : no additive, ○ : 0.1% DEDTC-Fe(III), ▽ : 0.1% XANTH-Fe(III), × : 0.1% DBDTC-Zn, △ : 0.1% STEAR-Fe(III), □ : 0.1% DEDTC-Pb(II).

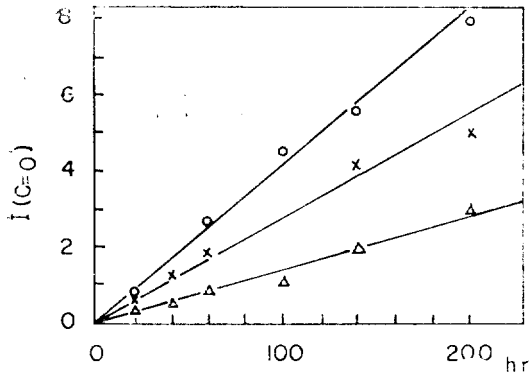


Fig. 5. $I(C=O)$ with the change of concentration.
 ○ : 0.1 % DEDTC-Fe(III), × : 0.05 % DEDTC-Fe(III), △ : 0.01 % DEDTC-Fe(III).

지는 카르보닐기와 히드록실기의 생성에 대해서만 알아보았으나, 이 작용기들이 주 골격에 생기는지 아니면 주 골격이 끊어지면서 생기는지는 $I(C=O)$ 나 $I(OH)$ 만으로는 알수 없기 때문에 분자량의 변화를 점성도의 변화로 측정하였다. 점성도와 분자량 사이에는 일반적으로 다음과 같은 관계가 있다.

$$\eta_{inh} = (\ln \eta_{rel}) / C \quad (5)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{inh} = kM^a \quad (6)$$

η_{rel} : relative viscosity

η_{inh} : inherent viscosity

η : intrinsic viscosity

M : molecular weight

C : concentration (g/dl)

k : constant (1.7×10^{-4} at $25^\circ C$ in toluene)³³

a : constant (0.69 at $25^\circ C$ in toluene)³³

본 실험에서는 첨가제들의 효과와 비교가 목적이므로 정확한 분자량의 측정은 불필요하고, 상대점성도에서 계산한 대략의 분자량의 증감만 보아도 된다. 농도 C 가 0.58 g/dl 때의 η_{inh} 를 (η)로 사용하는 경우가 많으므로 C 를 0.5 g/dl로 제하여 η_{inh} 를 구하고 이것에서 대략의 분자량을 구해 보았다. Fig. 6에는 폴리스티렌의 자외선 쪼임시간에 대한 분자량의 변화를 도시하였다. 시간이 지남에 따라 분자량이 감소함은 Fig.

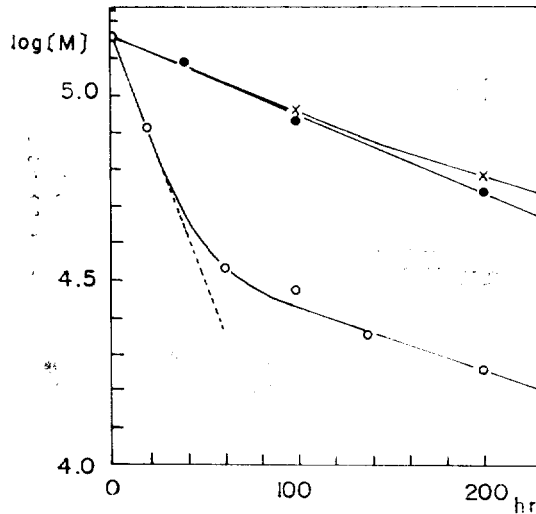


Fig. 6. Molecular weight vs. irradiation period (at 350 nm).
 ● : no additive, ○ : 0.05 % DEDTC-Fe(III), × : 0.05 % DBDTC-Zn (0.5g/100 ml toluene at $25^\circ C$)

Table 2. $I(C=O)$ of new additives(at 350nm for 40 hr).

Additives	$I(C=O)$	Solvent	Conc. (%)
SALZON-Fe(III)	0.25	Pyridine	<0.1
SALAL-Fe(III)	0	Pyridine	<0.1
DEDTC-Fe(II)	3.29	Chloroform	0.1
DEDTC-Co(II)	0	Chloroform	0.1
BZPROX-Fe(III)	0	Pyridine	<<0.1
GLYCIN-Fe(III)	0.55	Pyridine	<0.1
PHENAL-Fe(III)	0.18	Chloroform	0.1
BUTHIO-Fe(III)	0.26	Pyridine	0.1
No Additive	0.06	—	—

2와 4에서 $I(C=O)$ 나 $I(OH)$ 가 시간이 지남에 따라 증가한 사실과 연관지어 볼 때 카르보닐기나 히드록실기가 생성되면서 고분자의 주 골격이 끊어진다는 것을 알 수 있다.²⁹

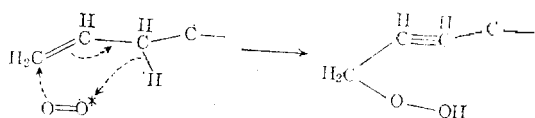
3.1.4. 새로운 첨가제. Fig. 2와 3에서 얻은 결론에 따라 효과가 좋았던 철(III) 착물 계열로 Table 2와 같이 새로운 첨가제들을 시도해 보았다. DEDTC-Fe(II)를 제외하고는 모두 DEDTC-Fe(III)에 비해 떨어지는 효과를 보여주고 있다.

그러나 이중 몇가지는 STEAR-Fe(III)나 XANTH-Fe(III)와 비슷한 효과가 있다.

BZPROX-Fe(III)나 SALAL-Fe(III)의 효과가 전혀 없음을 이들이 원하는 착물이 아닌 다른 구조식을 가진 물질이기 때문인 것 같다. DEDTC-Co(II)의 경우 DEDTC-Fe(III)와 비슷하거나 더 좋은 효과($\epsilon=2 \times 10^4$)를 기대하였으나 첨가제를 넣지 않은 경우보다 효과가 더 없음을 일반적인 안정제와 같이 흡수한 에너지를 다른 방법으로 무산시킬 수 있는 것으로 생각된다.³⁰

3.2. 폴리에틸렌의 광분해

이 실험의 실제목적은 가장 어려운 폴리에틸렌의 보다 빠른 분해방법이므로 폴리에틸렌에 대해 같은 실험을 하여 그 결과를 Fig. 7에 표시하였다.³¹ 폴리에틸렌의 광분해는 잘 알려진 Norrish type I 반응과 II 반응에 의하여 진행된다.



그러므로 카르보닐기의 생성은 폴리에틸렌의 분해에 필수적인 요건이다. Norrish type의 반응에 의해 생길 수 있는 비닐기($1640, 1410 \text{ cm}^{-1}$)는 들뜬 단일상태의 산소에 의해 다음과 같은 반응을 일으킨다.

여기서 생성된 과산화물은 새로운 카르보닐기의 생성과 더불어 광결의 끊어짐을 유발한다. 그러므로 카르보닐기의 생성이 많아질수록 광결의 끊어짐은 가속적으로 일어나게 될 것이다. 이러한 사실은 Fig. 7의 결과에도 잘 나타나 있다. 100시간 쬐었을 때 첨가제가 있는 경우가 없는 경우보다 10배정도 더 센 카르보닐 피이크를 보여 주지만, 200시간을 쬐인 경우 20배 이상의 센 피이크를 보여주고 있다. 폴리스티렌의 경우에는 카르보닐기의 생성이 대개 광결의 끊어짐을 가져와 새로생긴 카르보닐기에 의한 분해 촉진결과를 기대하기 힘들므로 $I(\text{C}=\text{O})$ 의 변화율은 시간이 지나도 거의 달라지지 않는 것과 좋은 비교가 된다. 이와 같은 사실로 미루어 볼

때, 폴리에틸렌의 경우에는 처음 얼마동안은 매우 느리지만 어느정도의 분해가 진행된 후에는 분해속도가 매우 빨라지며 첨가제에 의해 분해 개시 반응을 가능한 한 빨리할 수가 있음을 알 수 있다.

3.3. 광분해 메카니즘

고분자의 광분해 메카니즘은 서론에서 언급하였지만, 간단한 실험을 통하여 이러한 메카니즘에 대해 조사하여 보았다. 두 개의 폴리스티렌 필름에 0.1% DEDTC-Fe(III)를 넣고 한 쪽은 질소로 충전한 후 밀봉하고 다른 쪽은 산소를 통하게 한 후 350 nm의 자외선을 쬐인결과, 산소가 있는 쪽은 적외선 스펙트럼과 점성도의 측정이 앞에서와 같은 결과가 나왔으나 질소로 충전한 쪽은 빛을 전혀 쬐이지 않은 것과 같은 결과를 얻었다. 이러한 사실은 산소가 광분해에 필수적인 요소가 됨을 말해준다.

일단 활성화된 첨가제가 어떠한 작용을 하게 되느냐에 대해서는, 고분자 라디칼의 생성이 들뜬 단일상태의 산소의 생성에 앞선다는 Bäckström의 주장과, 들뜬 단일상태의 산소가 먼저 생김으로써 분해가 시작된다는 Kautsky의 가정에

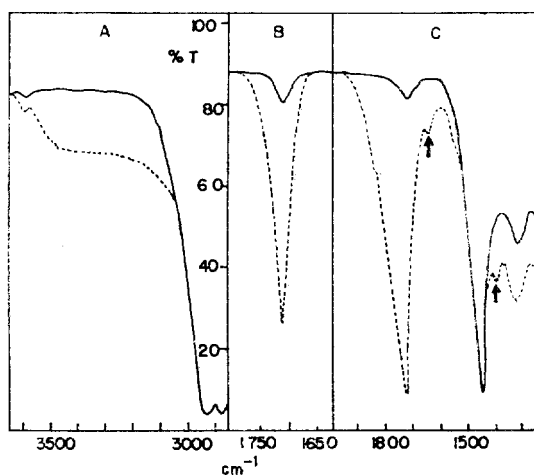
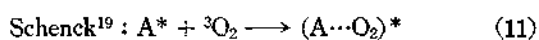
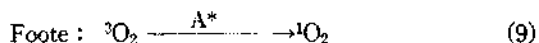
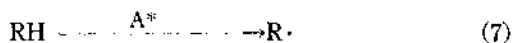


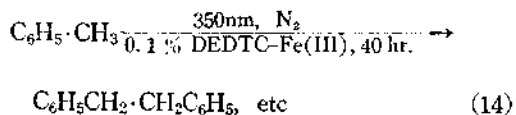
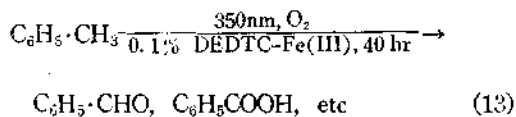
Fig. 7. IR spectra of polyethylene (at 350nm).

— : without additive, --- : 0.1% DBDTIC-Fe(III).
A : hydroxyl peak after 200 hr irradiation, B : carbonyl peak after 100 hr irradiation (expanded five times), C : carbonyl peak and vinyl peak (\uparrow) after 200hr irradiation.

서 출발한 Schenck와 Foote의 주장이 있다. 즉 Bäckström³⁴:



Bäckström의 이론은 광화학적 산화반응에서 일찌기 받아들여진 메카니즘이며, Schenck와 Foote의 이론은 약간의 차이는 있으나 궁극적으로는 들뜬 단일상태의 산소가 분해의 개시 반응을 일으킨다는 데에는 의견을 같이하고 있다. 이들의 주장을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다.



Bäckstrom의 주장에 따르면 식(14)의 경우 중간체인 $C_6H_5CH_2\cdot$ 라디칼에 의한 생성물인 $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ 와 같은 물질이 생겨야 할 것이다.³² 실험의 결과는 산소가 있는 쪽에서는 첨가제의 색깔이 흑갈색에서 황갈색으로 변하였으며 적외선 스펙트럼을 찍어보니 1700 cm^{-1} 근처에서 새로운 피이크 즉 카르보닐 피이크가 나타났으나, 질소로 충전한 쪽은 첨가제의 변화도 없었으며 새로운 물질의 생성도 확인할 수 없었다. 이것은 산소가 없는 데서는 반응이 일어나지 않거나 극히 미량의 반응이 있었을 뿐이라는 것을 말해준다. 그러므로 폴리스티렌의 경우 광분해 메카니즘은 Bäckström보다는 Schenck나 Foote의 주장이 옳다고 생각된다.

3.4. 햇빛에서의 광분해

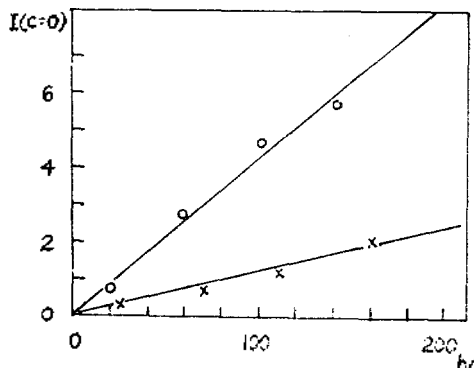


Fig. 8. $I(C=O)$ vs. sun light and UV lamp (350 nm) irradiation.

○ : U. V. lamp (Rayonet Reactor), × : sun light. (with 0.1% DEDTC-Fe (III)).

이상의 결과를 실용화하기 위해 꼭 같은 실험을 옥외에서 직접 햇빛을 쬐어봄으로써 실험실에서의 결과와 비교하여 보았다.¹⁵ Fig. 8을 보면 분해속도의 비(기울기의 비)는 약 3.5:1이며 이 결과와 농도에 따른 효과의 변화(Fig. 5) 관계를 이용하면, 오랜 기간 직접 햇빛을 쬐어보지 않고도 실험실에서의 결과만으로 실용단계에 있어서의 첨가제의 농도를 결정할 수가 있다. 일단 자외선을 쬐는 필름을 130일 동안 빛을 차단했다가 다시 측정할 결과 더 이상의 분해가 진행되지 않았으므로 밤이나 심하게 흐린날은 분해가 매우 느리거나 거의 없다고 생각해도 된다. 다만 바람이나 비에 의한 마찰과 필름의 파괴에 따른 분해의 촉진 결과는 측정하지 못하였다.

이제까지 살펴본 실험결과로 고분자 물질의 광분해는 첨가제에 의해 그 분해속도를 빨리할 수 있고 좋은 첨가제가 갖추어야 할 성질 몇가지를 알았으며 좀 더 나은 첨가제의 합성으로, 앞으로 딱칠 플라스틱 공해에 대비할 수 있는 여건을 마련하는데 약간의 토착이 되고자 한다.

인 용 문 헌

1. F. Rodriguez, *Chem. Tech.*, July 409(1971).
2. 神原周, *化學工業*, 26, 696(1973).
3. Lynn J. Taylor, *Chem. Tech.*, September 552 (1973).

4. *Polymer Age*, **3**, August(1972).
5. 中村賢市郎, 本多健一, 高分子論文集, **31**, 373 (1974).
6. 鎌谷勲, 高分子, **21**, 508~511(1972).
7. Gerald Scott, *Belgium Patent*, 770, 202(1971).
8. G. Scott, 高分子, **23**, 323(1974).
9. M. U. Amin, G. Scott, *Europ. Polym. J.*, **10**, 1019(1973).
10. E. Dan, J. E. Guillet, *Macromolecules*, **6**, 230 (1973).
11. Makoto Tanaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1617 (1973).
12. W. H. Gibb, J. R. MacCallum, *Europ. Polym. J.*, **10**, 529(1974).
13. N. Grassie, B. J. D. Torrance, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **7**, 1425(1969).
14. J. E. Guillet, *Pure & Appl. Chem.*, **30**, 135 (1972).
15. Bernard Baum, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 206(1974).
16. Jan F. Rabek, Bengt Ranby, *J. Polym. Sci.*, **12**, 273(1974).
17. Robert O. Kan "Organic Photochemistry", P. 211~222, McGraw-Hill, Inc. 1966.
18. Leo Reich, Salvatore S. Stivala, "Elements of Polymer Degradation", P. 16~37, P. 229~293, McGraw-Hill, Inc. 1971.
19. Günther O. Schenck, *Annals of the New York Academy of Science*, **171**, 67(1970).
20. J. P. Guillory, C. F. Cook, *J. Polym. Sci.*, **11**, 1927(1973).
21. D. J. Harper, J. F. McKellar, *Chem. & Ind.*, **4**, 848(1972).
22. 西康隆, 浜田正男, 高分子加工, **3** 25(1973).
23. Anders Uhlin, Stig Akerstrom, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 393(1971).
24. Eugene G. Rochow, "Organometallic Chemistry", P. 19~31, Chapman-Reinhold, Inc., 1967.
25. R. L. Martin, A. H. White, *Transition Metal Chem.*, **4**, 113(1968).
26. Kozo Tsuji, *Polymer Letters Edition*, **11**, 351 (1973).
27. Fred Basolo, Ronald Johnson, "Coordination Chemistry", P. 34~49, W. A. Benjamin, Inc., 1964.
28. F. Albert Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd Ed., P. 616~619, John Wiley & Sons, Inc., 1972.
29. G. V. Hutson, G. Scott, *Chem. & Ind.*, **16**, 725 (1972).
30. D. J. Carlsson, D. M. Wiles, *Macromolecules*, **7**, 259(1974).
31. James F. Heacock, Frank B. Mallory, *J. Polym. Sci. A-1*, **6**, 2921(1968).
32. R. D. Parnell, *Polymer Letters Edition*, **11**, 149 (1973).
33. *Polymer Handbook*, J. Brandrup and E. H. Immergut Ed. Interscience Publishers, New York 1966 P. VI~77.
34. H. L. J. Bäckström, *Z. Physik Chem.*, **B25**, 99 (1934).