

아크릴 코팅의 성분 분석 연구

김석준

군산대학교 공과대학 재료·화학공학부
(2004. 1. 15 접수, 2004. 2. 17 승인)

Analytical Study for an Acrylic Coating

Seog-Jun Kim

School of Material Science & Chemical Engineering, Kunsan National University,
San #68, Miryon-dong, Kunsan, Chonbuk 573-701, Korea
(Received Jan. 15, 2004, Accepted Feb. 17, 2004)

요약 : 본 연구에서는 ^1H NMR 분광분석법 및 HPLC를 이용하여 자동차 부품에 사용된 아크릴 코팅의 성분 및 함량을 분석하였다. ^1H NMR 분석 결과 아크릴 코팅은 88.40 wt%의 PMMA, 7.05 wt%의 MMA 및 2.36 wt%의 allyl methacrylate를 포함하고 있다. 또한, 고분자 첨가제로 벤조트리아졸 (Hisorb 328) 및 oxanilide광안정제, BHT 및 DMP가 ^1H NMR 스펙트럼에서 확인되었고 정량적으로 측정되었다. 그러나 Bondapak C18 칼럼, 메탄올 이동상, PDA 검출기를 사용한 역상 HPLC 분석을 통해서만 두개의 광안정제만이 확인되었다. 두 광안정제의 함량은 UV-Vis 흡광광도계를 이용한 정량분석법을 통해 측정되고 NMR 분석 결과와 비교하였다. ^1H NMR 스펙트럼으로부터 얻은 분석 정보들이 HPLC에서 얻는 것들 보다 우수하였다.

Abstract : In this study, ^1H NMR spectroscopy and HPLC were used to identify the type and quantity of each component in an acrylic coating materials applied for an automotive part. By the ^1H NMR analysis, it was found that this acrylic coating contained about 88.40 wt% of poly methyl methacrylate (PMMA), 7.05 wt% of methyl methacrylate (MMA), and 2.36 wt% of allyl methacrylate. Polymer additives such as a benzotriazole light stabilizer (Hisorb 328), an oxanilide light stabilizer, butylated hydroxy toluene (BHT), and dimethyl phthalate (DMP) were also identified and measured quantitatively from the ^1H NMR spectra. However, only two light stabilizers were identified by reverse phase (RP) HPLC analysis using Bondapak C18 column, methanol mobile phase, and a PDA (Photodiode array) detector. The contents of two light stabilizers in the acrylic coating were measured by a quantitative analysis through UV-Vis spectroscopy and compared with the NMR data. The analytical informations from ^1H NMR spectra were better than those from HPLC-PDA plot.

Key words : Acrylic coating, PMMA, Polymer additives, ^1H NMR, PDA HPLC

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)63-469-4777 Fax : +82+(0)63-469-4779
E-mail : sjkim@kunsan.ac.kr

1. 서 론

고분자 코팅은 다양한 기능의 여러 첨가제를 포함하고 있는데 대표적인 것으로 산화방지제 (1차 및 2차), 광안정제 및 가소제 등이 있다.^{1,2} 일반적으로 고분자에 사용된 첨가제 분석은 고분자내의 첨가제 농도가 보통 0.01 wt%~3 wt%로 작기 때문에 직접시험 보다는 분리 농축하여 분석하는 방법이 사용되고 보통 추출방법과 용해-침전 방식이 효과적으로 사용된다.³ 직접시험은 정량 분석이 유리하고 정성분석은 어려우며 추출 및 용해-침전 방식은 이와 반대로 분리정제를 할수록 정성 분석에는 유리하나 고분자내에서의 함량은 알기가 어려워진다. 추출 시에는 첨가제만 선택적으로 용해시키는 추출 용매의 적절한 선택과 추출 조건 등이 중요하고 용해-침전 (dissolution-precipitation) 방식은 용매 (solvent)와 비용매 (non-solvent)의 선택이 중요하다.

고분자의 첨가제를 분석하는 기술로 박막 크로마토그래피 (Thin Layer Chromatography), FTIR⁴, ATR-IR⁵, Raman Spectroscopy, 자외선 흡광 광도법 (UV-Vis Spectroscopy)⁴, NMR⁶, 기체 크로마토그래피 (Gas Chromatography)⁷, 기체 액체 크로마토그래피 (Gas Liquid Chromatography), HPLC (High Performance Liquid Chromatography)⁸⁻¹¹, Mass Spectrometry (MS), Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)¹², Laser Mass Spectrometry^{13,14}, Atomic Emission Spectrometry (AES)¹⁵, 발광분석¹⁶, X선 형광 분석법 등이 있다. 또한 분석 방법들을 결합한 기술들도 많이 사용되고 있는데 여기에는 TLC-FTIR¹⁷, TGA (thermogravimetric analysis)/FTIR¹⁸, Pyrolysis/GC^{19,22}, GC/MS^{23,24}, Pyrolysis/GC/MS^{25,26}, LC/MS (Liquid Chromatography/Mass Spectrometry)²⁷ 등이 있다. 다양한 분석 기술에 대한 시료 준비, 분석 시간, 해상도, 민감도, 분석 비용 등에 있어서 각각의 장단점을 Bart의 논문²⁸에서 다루고 있다.

본 연구에 사용된 아크릴 코팅은 PMMA가 주성분으로 자동차 엠블럼 (emblem)의 투명 코팅에 사용된 것을 입수하여 분석하였다. 따라서, 산화방지제와 광안정제가 기본적으로 사용되었을 것으로 예상되며 잔류 단량체 함량 및 기타 첨가제 등을 NMR과 HPLC (PDA 검출기)를 통해 분석하고자 한다. 옥외에서 사용되는 투명 코팅은 특히 자외선에 의한 황변과 열화를 막기 위한 광안정제 (Light stabilizer)의 선택이 매우 중요하고 본 분석연구에서도 광안정제의 분석에 중점을 두었다. 광안정제는 크게 자외선 흡수제 (UV absorber)와 HALS (Hindered Amine Light

Stabilizer)로 구분된다. 일반적으로 가장 많이 사용되는 자외선 흡수 타입의 광안정제로는 benzoates, benzophenones, benzotriazoles, cyanoacrylates, salicylates, oxanilides 등이 있으며¹⁻³ 이 중에서 아크릴 수지에 가장 적합한 것으로 benzotriazoles, benzophenones 및 oxanilides가 있다.^{29,30} 아크릴 코팅의 직접 분석은 해상력이 우수하고 정량분석이 가능한 NMR로 수행하였고 용해-침전 방식으로 고분자를 제거하고 첨가제를 농축된 물질은 NMR 및 HPLC로 분석하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 아크릴코팅 시료는 국내 K사 차량의 앞에 부착되는 회사 엠블럼에 사용된 것으로 입수한 신제품의 표면 코팅을 칼로 떼어내어 분석에 사용하였다. 이 제품의 코팅을 THF (Aldrich사 HPLC 급)에 녹인 것은 400 nm이하의 UV 영역을 완벽하게 차단하는 성능을 보였다. 용해-침전 방식으로 첨가제를 분리하기 위해 아크릴 코팅 3 g을 THF 200 mL에 완전히 용해한 후 메탄올 (Aldrich사 HPLC급) 800 mL에 부어 침전시킨 다음 거름종이 (Whatmann #2)로 거른 투명한 용액을 진공 건조시킨 후 NMR 분석과 HPLC 분석에 사용하였다.

NMR 스펙트럼 및 HPLC로 얻은 크로마토그램 및 스펙트럼을 비교하기 위해 여러 종류의 첨가제에 대해서도 동일한 분석 실험을 수행하였다. 여기에는 1차 산화방지제로 BHT (butylated hydroxy toluene, GE Specialty Chemical사 Ultrinox 226), Irganox 1076, Irganox 1010 및 2차 산화방지제로 Irgafos 168 (Irganox와 Irgafos는 Ciba Specialty Chemicals사의 상표명), UV 안정제로 oxanilides (실험실 자체 합성), Hisorb P, Tinuvin 234, Hisorb 327, Hisorb 328 (Hisorb는 LG화학의 상표명), Tinuvin 350 (Tinuvin은 Ciba Specialty Chemicals사의 상표명), Cyasorb UV 5411 (Cytec Industries) 등을 입수하여 NMR 분석을 하였고 폴리카보네이트 첨가제 분석 연구²⁹에 사용되지 않은 첨가제들은 클로로포름 용매에 녹인 다음 UV-Vis Spectrometer (Unicam사 UV-2, 영국)를 사용 자외선 스펙트럼을 얻었고 HPLC분석을 동일한 조건에서 세 번 반복 실험하였다.

본 연구에서 합성된 oxanilides (oxalic acid diarylamide)^{30,31}는 모두 세 종류로 2-ethyl aniline (Aldrich사 ACS 급) 0.1몰을 클로로포름 용매에 녹인 후 교반하면서 oxalyl chloride (Aldrich사 ACS 급) 0.05 몰을 소량씩 첨가하여 제조한 OX-1과 o-phenetidine 0.1몰과 oxalyl chloride

0.05 몰을 같은 방법으로 반응시킨 OX-2 및 2-ethyl aniline과 o-phenetidine을 0.05 몰씩을 oxalyl chloride 0.05 몰과 반응시킨 OX-3이다. 각 oxanilide는 약 3시간 동안 상온에서 반응시킨 다음 메탄올에 침전시키고 여과 후 건조한 것을 NMR 분석 및 HPLC 분석에 사용하였다 OX-3의 화학구조는 Ciba Specialty Chemicals사의 Tinuvin 312 또는 Sandoz사의 Sanduvor VSU와 동일하다.^{1,2}

¹H NMR은 JEOL사(일본)의 EX-400 모델을 사용하였고 용매는 CDCl₃(Aldrich사)를 사용하였다. 역상 HPLC 분석은 Waters사의 Millennium³² 프로그램에서 PDA 검출기(Waters 996 module)를 이용하였고 이동상은 메탄올(Aldrich사 HPLC급), 흐름 속도는 1 mL/min이었으며 칼럼은 Bondapak C18(125Å, Waters사)을 상온에서 사용하였다. 모든 HPLC 시료는 주입하기 전에 PTFE 필터(0.45 μ m pore size, Waters사 제공)로 불용 성분 및 먼지를 제거하였고 시료 주입량은 약 20 μ l이었다.

UV 안정제의 정량 분석을 위해 Hisorb 328 및 OX-3을 각각 여러 농도에서 클로로포름(Aldrich사 HPLC급)에 용해시켜 UV-Vis Spectrometer를 이용하여 자외선 스펙트럼(200 nm~400 nm 사이)을 얻었고 아크릴 코팅 0.10 g을 클로로포름 100 mL에 녹인 용액을 준비한 후 같은 파장 범위에서 자외선 스펙트럼을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

아크릴 코팅과 용해-침전 잔류물의 NMR 스펙트럼을 각각 Fig. 1 및 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 1에서는 poly methyl methacrylate (PMMA)와 methyl methacrylate (MMA)가 주 성분으로 나타났고 공단량체로 allyl methacrylate가 약하게 확인되며 첨가제로 벤조트리아졸계 광안정제인 Hisorb 328 및 oxanilide계 광안정제인 OX-3을 확인할 수 있었다. 첨가제 성분들을 농축하기 위해 용해-침전 방법을 수행하였는데 고분자를 침전시켜 거름종이로 걸러 제거한 여과액을 진공 건조하여 얻은 물질의 NMR 스펙트럼에서는 (Fig. 2) PMMA가 가장 많았고 Hisorb 328 및 OX-3이 그 다음으로 나타났으며 MMA는 소량이 포함되어 있는 것을 알 수 있었다. 그러나, 두 개의 NMR 스펙트럼 모두에서 MMA의 라디칼 중합 개시제³²인 BPO (benzoyl peroxide) 또는 AIBN (azobisisobutyronitrile)의 피크는 확인할 수 없었다. 1차 산화 방지제인 BHT로 추론되는 일부 피크들이 Fig. 1 및 Fig. 2에서 아주 약하게 나타났는데 이는 아크릴 코팅을 약 200 °C에서 가열하여 증발된 기체 성분들을 응축

시켜 얻은 시료의 NMR 스펙트럼 (Fig. 3)에서는 BHT의 모든 피크들을 확인할 수 있었다.

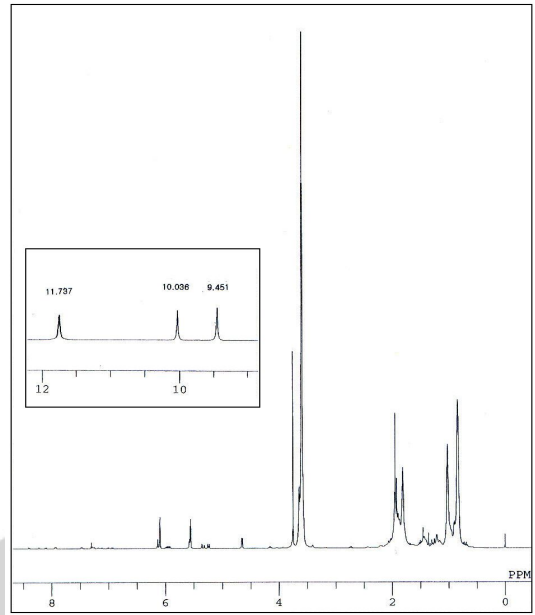


Fig. 1. ¹H NMR spectrum of an acrylic coating.

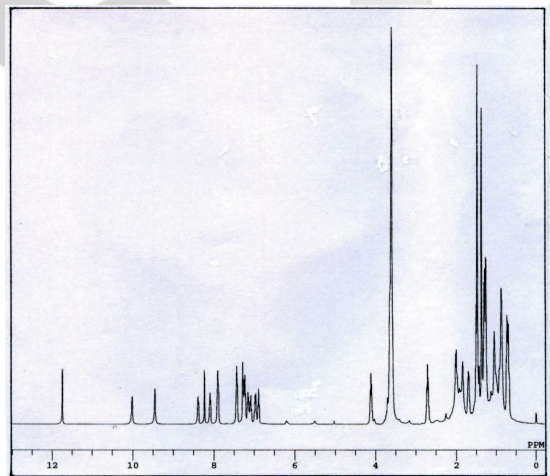


Fig. 2. ¹H NMR spectrum of dried dissolution-precipitation filtrate of an acrylic coating.

또한, Fig. 3에는 휘발성이 강한 MMA 단량체, 공단량체 및 가소제로 추정되는 피크들이 나타났다. 세 종류의 시료에 대한 NMR 스펙트럼들을 분석하기 위해 Fig. 4에

는 순수한 PMMA, MMA, OX-3, Hisorb 328, BHT 및 dimethyl phthalate (DMP)의 NMR 스펙트럼을 도시하였다. 본 연구에서는 아크릴 코팅을 구성하는 모든 성분들의 분석을 수행하고자 하였으며 미량 성분 및 휘발성이 강한 성분들의 확인은 시료에서 첨가제만을 분리 정제하거나 시료에서 증발된 기체 성분을 응축시킨 것을 분석하여 참고물질 및 참고자료³³와의 대조작업을 거쳐 확인하였다. 미량 성분들로는 고분자 코팅에 일반적으로 사용되는 공단량체, 가소제 및 평탄화제 (leveling agent) 등이 사용되었을 것으로 추론할 수 있고 NMR 분석이 가능한 농도 범위에서만 연구를 수행하였다. 극미량 성분들도 포함되어 있을 것으로 예측되나 이는 필요할 경우 액체크로마토그래피 또는 정밀 분석 장비를 이용하여 수행할 수 있으나 본 연구에서는 실행하지 않았다.

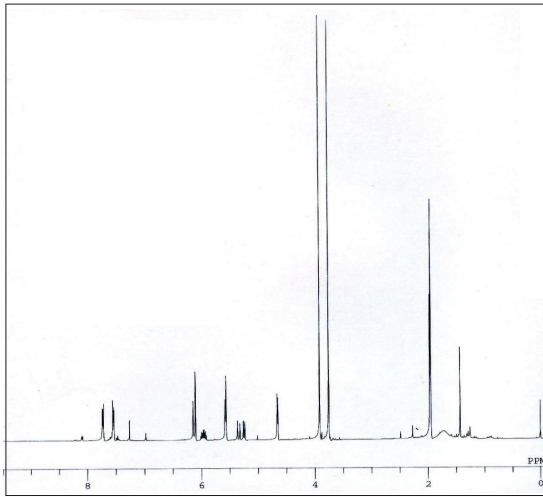
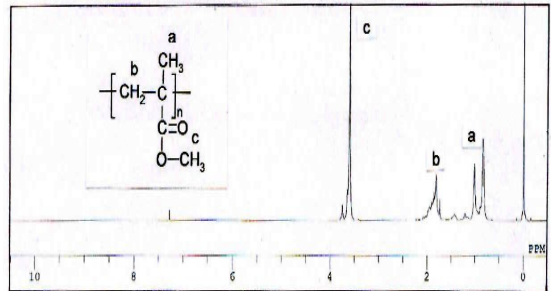


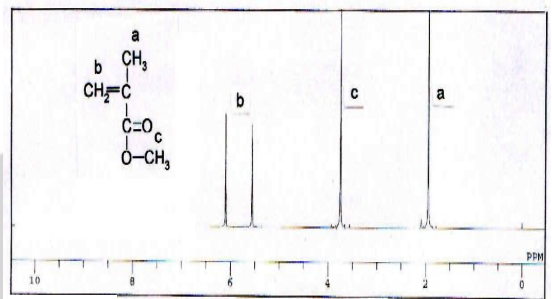
Fig. 3. ¹H NMR spectrum of condensed material during heating an acrylic coating.

NMR 스펙트럼들 (Fig. 1 및 Fig. 2)에서 주성분인 PMMA (Fig. 4의 (a))의 경우 메틸 (-CH₃) 그룹의 ¹H 피크가 0.844 ppm 및 1.020 ppm에서 강하게 나타났으며 1.213 ppm 및 1.436 ppm에서 약하게 나타났고 메틸렌 (-CH₂-) 그룹의 ¹H 피크는 1.814 ppm (m, 2H)에서 메톡시 (-OCH₃)의 ¹H 피크는 3.598 ppm (s, 3H, 3.646 ppm에서 약한 피크가 같이 나타남)에서 나타났다. 이는 이미 Crispim 등이 수행한 연구³⁴에서 동일한 피크들이 확인된 바 있다. MMA 단량체 (Fig. 4의 (b))의 경우는 Fig. 1 및 Fig. 3에서 메틸 (-CH₃) 그룹의 ¹H 피크가 1.947 ppm(s, 3H)에서 강하게 나

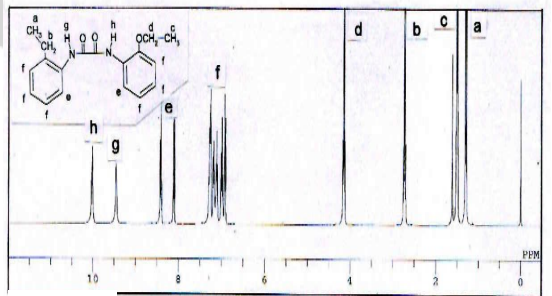
타났으며 메틸렌 (=CH₂) 그룹의 ¹H 피크는 5.561 ppm (s) 및 6.102 ppm(s)에서 메톡시 (-OCH₃)의 ¹H 피크는 3.754 ppm (s, 3H)에서 나타났다.



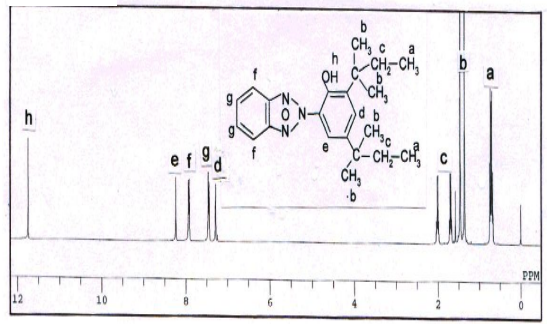
(a)PMMA



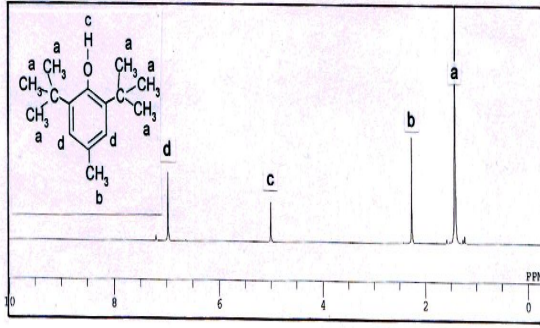
(b)MMA



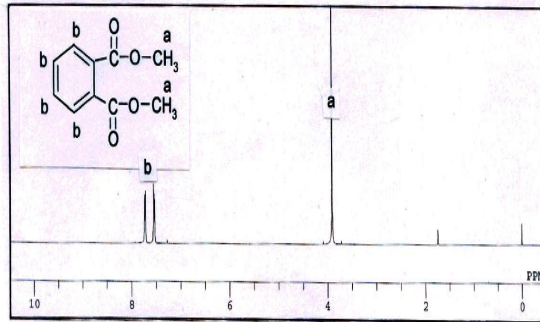
(c)OX-3



(d)Hisorb328



(e)BHT



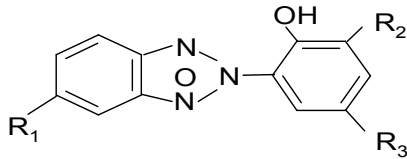
(f)DMP

Fig. 4. ¹H NMR spectra of raw materials : (a) PMMA, (b) MMA, (c) OX-3, (d) Hisorb 328, (e) BHT, and (f) DMP.

아크릴 코팅 자체의 NMR 스펙트럼 (Fig. 1)에서 첨가제로는 광안정제인 Hisorb 328과 OX-3의 일부 피크가 약

하게 확인되는데 첨가제가 농축된 건조된 용해-침전 여과액 시료의 NMR 스펙트럼 (Fig. 2)에서는 Fig. 4에 주어진 순수한 광안정제들의 NMR 스펙트럼과 피크들이 모두 일치함을 알 수 있다. 아크릴 코팅의 성분 분석에서 벤조트리아졸계 광안정제는 방향족 하이드록실 즉, 페놀 그룹의 ¹H 피크의 위치를 이용하면 분석이 용이해진다. Table 1에는 본 연구에 사용된 벤조트리아졸계 광안정제인 Hisorb P, Tinuvin 234, Hisorb 327, Hisorb-328, Tinuvin 350, Cyasorb UV-5411의 화학구조 및 페놀 그룹의 ¹H 피크에 해당되는 δ 값이 주어져 있는데 Fig. 1의 11.737 ppm과 일치하는 것은 Hisorb 328이고 Fig. 2에서도 Hisorb 328의 방향족 및 지방족 ¹H들에 해당되는 흡수 피크들 (Fig. 4의 (d))이 모두 나타난다. Table 2에는 실험실에서 자체 합성된 OX-1, OX-2 및 OX-3의 oxanilide (-NH-CO-CO-NH-) 그룹의 두 가지 종류의 ¹H 피크들의 δ 값이 주어져 있고 Fig. 1 및 Fig. 2의 9.451 ppm 및 10.036 ppm은 OX-3에서만 나타나므로 아크릴 코팅이 oxanilide계 광안정제인 OX-3을 포함하는 것으로 판단할 수 있으며 이는 상업적으로 생산되는 Tinuvin 312 또는 Sanduvor VSU 와 동일한 화합물로 생각된다. 합성된 oxanilides의 NMR 스펙트럼을 분석한 결과 (Table 2 및 Fig. 4의 (c)) Fig. 1 및 Fig. 2의 흡수 피크 중에서 10.020 ppm에 나타난 것은 o-phenetidine이 결합된 쪽의 -NH-의 ¹H 피크이고 9.450 ppm에 나타난 것은 ethyl aniline 이 결합된 쪽의 -NH-의 ¹H 피크로 확인되는데 Fig. 2에서 두 피크의 면적비는 1:1.1281로 etyl aniline이 상대적으로 많이 결합된 oxanilide로 판단되나 OX-3의 경우에는 피크의

Table 1. Chemical structure of benzotriazole light stabilizers and chemical shift of phenolic ¹H

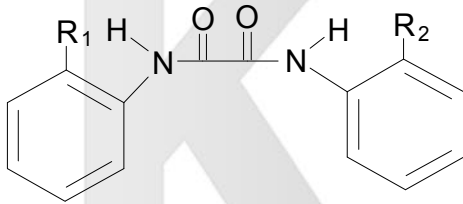


- Tinuvin P : R₁=R₂=H, R₃= -CH₃
- Tinuvin 234 : R₁=H, R₂=R₃= -C(CH₃)₂-Ar
- Hisorb 327 : R₁=Cl, R₂=R₃= -C(CH₃)₃
- Hisorb 328 : R₁=H, R₂=R₃= -C(CH₃)₂-CH₂-CH₃
- Tinuvin 350 : R₁=H, R₂=-CH(CH₃)-CH₂-CH₃, R₃=-C(CH₃)₃
- Cyasorb UV 5411 : R₁=R₂=H, R₃=-C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)₃

| Stabilizer | δ(ppm) ¹ H of -OH | R ₁ | R ₂ | R ₃ |
|-----------------|---------------------------------|----------------|---|--|
| Hisorb P | 11.094 | H | H | -CH ₃ |
| Tinuvin 234 | 11.433 | H | -C(CH ₃) ₂ -Ar | -C(CH ₃) ₂ -Ar |
| Hisorb 327 | 11.525 | Cl | -C(CH ₃) ₃ | -C(CH ₃) ₃ |
| Hisorb 328 | 11.747 | H | -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -CH ₃ | -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -CH ₃ |
| Tinuvin 350 | 11.455 | H | -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃ | -C(CH ₃) ₃ |
| Cyasorb UV 5411 | 11.188 | H | H | -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -C(CH ₃) ₃ |

면적비가 1 (10.020 ppm) : 0.87 (9.474 ppm)로 나타나 *o*-phenetidine이 상대적으로 많이 결합된 것임을 알 수 있다. 결과적으로 광안정제 첨가제의 존재 여부 및 종류의 확인은 방향족 및 지방족 수소의 흡수 피크들을 확인하는 것에 비해 페놀 또는 아민 (또는 oxanilide)의 수소 피크를 이용하면 빠르고 간편하다는 것을 알 수 있다. 용해 침전 방식으로 PMMA를 제거해 첨가제를 농축한 시료의 NMR 스펙트럼(Fig. 2)에서는 PMMA의 메톡시(-OCH₃)의 ¹H 피크인 3.602 ppm에서 강한 흡수 피크가 나타난 것으로 여전히 PMMA가 많이 남아 있음을 알 수 있는데 이는 메탄올에 침전되지 않은 저분자량 PMMA로 생각된다. 또한, Hisorb 328 및 OX-3의 피크들은 농도가 증가됨에 따라 뚜렷한 흡수 피크들을 보이며 MMA의 피크들은 매우 약하게 나타났고 BHT (butylated hydroxy toluene)에 해당하는 피크들도 매우 약하게 나타났다.

Table 2. Chemical structure of oxanilide light stabilizers and chemical shift of oxanilide 1H



| Stabilizer | δ(ppm), Left ¹ H | δ(ppm), Right ¹ H | R ₁ | R ₂ |
|------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| OX-1 | 9.474 | 9.474 | -CH ₂ -CH ₃ | -CH ₂ -CH ₃ |
| OX-2 | 10.024 | 10.024 | -O-CH ₂ -CH ₃ | -O-CH ₂ -CH ₃ |
| OX-3 | 9.462 | 10.020 | -CH ₂ -CH ₃ | -O-CH ₂ -CH ₃ |

순수한 BHT는 Fig. 4의 (e)에 주어진 바와 같이 1.431 ppm (s, 18 H)에서 *t*-butyl 그룹의 ¹H 피크가 가장 강하게 나타나며 2.273 ppm(s, 3 H)에서는 벤젠 고리에 부착된 메틸 (-CH₃) 그룹의 ¹H 피크가 보이고 5.011ppm (s, 1 H)에서는 페놀 그룹의 ¹H 피크가 6.980 ppm (s, 2 H)에서는 방향족 ¹H의 흡수피크가 나타난다.

또한, 아크릴 코팅을 가열하여 얻은 휘발성 물질의 응축물에 대한 NMR 스펙트럼(Fig. 3)에서는 BHT로 생각되는 피크들이 모두 뚜렷하게 나타났다. 휘발성 물질 중에는 BHT외에도 DMP와 allyl methacrylate가 있음을 피크 분석을 통해 알 수 있다. 아크릴 코팅 자체의 NMR 스펙트럼(Fig. 1) 및 휘발성 물질의 NMR 스펙트럼(Fig. 3)에

서는 MMA의 메틸렌 수소(=CH₂)의 흡수피크들(5.565 ppm 및 6.103 ppm) 부근에 5.584 ppm 및 6.142 ppm에 allyl methacrylate의 methacrylate 그룹에 속하는 메틸렌 수소(=CH₂)의 흡수피크들이 보이며 4.651 ppm 및 4.664 ppm의 이중 피크는 allyl methacrylate의 -OCH₂- 그룹의 수소 피크에 해당되고 5.236 ppm, 5.260 ppm, 5.322 ppm 및 5.365 pm의 피크들은 allyl 그룹의 메틸렌 수소(=CH₂)의 흡수피크들로 5.914 ppm~6.107 ppm에 걸친 8중 피크는 알릴 그룹의 -CH=에 해당되는 피크로 판단된다. 이는 알드리치사의 NMR 자료³⁴에서 확인할 수 있다. 결과적으로 증발-응축물의 NMR 스펙트럼(Fig. 3)에서는 MMA와 allyl methacrylate외에 DMP 및 BHT의 피크들을 확인할 수 있다. 이들 네가지 성분은 휘발성이 강하기 때문에 아크릴 코팅에서 쉽게 빠져나오는 것으로 생각된다. DMP의 피크들은 Fig. 4의 (f)에서 도시한 것과 동일하게 3.916 ppm (s, 3H)에 메톡시(-OCH₃) 피크와 7.5 ppm (2 H) 및 7.7 ppm (2 H)에 두개의 방향족 수소의 피크로 나타났다. 따라서, 아크릴 코팅 자체의 분석에서는 PMMA, MMA, Hisorb 328, OX-3 및 allyl methacrylate를 확인할 수 있었고 용해-침전 방식에서는 BHT를 그리고, 증발-응축 방법으로는 DMP가 포함되어 있음을 추가로 확인할 수 있었다. 역으로 용해-침전 방식 및 증발-응축 방법으로 함유여부가 확인된 미량 물질들의 일부 피크들을 아크릴 코팅 자체의 스펙트럼(Fig. 1)에서 확인하여 모든 성분들에 대한 정량분석을 가능하게 하였다. BHT의 경우에는 동일한 수소로 가장 많은 *t*-butyl 그룹의 ¹H에 해당하는 피크만 1.436 ppm에서 나타났고 DMP에 해당하는 특성피크들 중에서는 메틸 그룹의 ¹H에 해당하는 피크만 3.936 ppm에서 나타났는데 이러한 결과는 그 함량이 매우 작아 동일한 수소의 수가 상대적으로 많은 것 만이 나타나는 것으로 생각할 수 있다. 또한, MMA, BHT, allyl methacrylate 및 DMP는 휘발성이 강해 제조 후부터 분석 시점까지 서서히 증발되기 때문에 시간에 따라 함량이 변할 것으로 생각된다. 따라서, 휘발성이 강한 물질들은 NMR 분석시 분석 시점에 따라 차이가 발생할 것으로 생각된다.

NMR은 양성자(¹H)의 종류도 알 수 있지만 흡수 피크의 면적을 적분하여 특정 양성자의 수를 알 수 있으므로 첨가제를 포함하여 아크릴 코팅의 각 성분들에 대한 정량 분석이 가능하므로^{6,35} 아크릴 코팅 자체의 NMR 스펙트럼(Fig. 1)의 피크 면적을 이용하여 수행하였다. 계산 방법은 PMMA의 경우 3.646 및 3.648 ppm의 메톡시 그룹의 ¹H (3H/mol)의 흡수 피크 면적(29.6993)을 이용하고

MMA는 6.103 ppm의 메틸렌 (=CH₂) 그룹의 ¹H 피크의 면적 (0.7888)을 그리고 Hisorb 328은 페놀 그룹의 ¹H (1H/mol) 피크인 11.737 ppm의 면적 (0.0260)을 OX-3의 경우에 oxanilide (-NH-CO-CO-NH-) 그룹의 두 가지 종류의 ¹H 피크들 (2H/mol)인 9.451 ppm 및 10.036 ppm의 면적을 합산 (0.0586)하여 함량을 구하였다. 미량 성분으로는 allyl methacrylate의 -OCH₂- 그룹의 ¹H (2 H/mol) 피크인 4.651 ppm 및 4.664 ppm의 이중 피크의 면적 (0.4224)을 이용하여 BHT는 t-butyl 그룹 (18 H/mol)의 ¹H에 해당되는 1.436 ppm의 면적 (0.3786)을 DMP는 메틸 (3 H/mol) 그룹의 ¹H에 해당되는 3.936 ppm에 나타난 피크의 면적 (0.0246)을 이용하여 함량을 계산 하였다. 아크릴 코팅의 각 성분들에 대해 계산된 결과는 Table 3에 주어져 있고 PMMA가 88.40 wt%로 주성분이고 미반응 단량체들로 MMA 7.05 wt%와 allyl methacrylate 2.36 wt%를 포함하고 있으며 광안정제로 OX-3과 Hisorb 328이 동일한 함량인 0.82wt%, 1차 산화방지제로 BHT를 0.41 wt%, 끝으로 가소제인 DMP가 0.14 wt% 포함되어 있다. 여기서 allyl methacrylate는 이중 결합을 두 개 갖고 있으므로 가교제의 역할을 수행 하였을 것으로 생각된다.

Table 3. The composition of an acrylic coating calculated by the NMR analysis

| Component | Mole content | Mole fraction | Molecular weight | Weight % |
|--------------------|--------------|---------------|------------------|----------|
| PMMA | 9.90 | 0.9013 | 100.12* | 88.40 |
| MMA | 0.79 | 0.0719 | 100.12 | 7.05 |
| Allyl methacrylate | 0.21 | 0.0191 | 126.16 | 2.36 |
| OX-3 | 0.0293 | 0.0027 | 312.49 | 0.82 |
| Hisorb 328 | 0.0260 | 0.0024 | 351.49 | 0.82 |
| BHT | 0.0210 | 0.0019 | 220.35 | 0.41 |
| DMP | 0.0082 | 0.0007 | 194.19 | 0.14 |
| Total | 10.9845 mol | 1.0000 | - | 100 % |

* Molecular weight of repeating unit

OX-3 및 Hisorb 328은 화학적으로 아크릴 코팅에 포함된 광안정제 성분들과 동일한 구조를 갖는 것들로 실제 사용된 제품의 출처는 알 수가 없다. 또한 건조되기 전의 아크릴 코팅 용액에 대한 성분 함량은 전혀

알 수가 없다.

역상 HPLC 분석은 PDA 검지기를 사용하여 용매는 메탄올을 단일용매 (isocratic condition)로 사용하였고 정지상으로는 octadecyl (C18)을 사용하였으며 정지상은 비극성으로 첨가제에 지방족 성분이 많을수록 머무름 시간이 길어질 것으로 생각된다. 메탄올 용매에 BHT 산화방지제와 세 종류의 oxanilides (본 실험실 합성), Hisorb 328 등을 따로 녹인 용액들을 준비한 후 PTFE 필터 (0.45µm)로 여과 한 다음 HPLC 분석 시료로 사용하였다. 동일한 용액을 UV-Vis 분광광도계로 측정하여 얻은 스펙트럼의 최대 흡수 피크들의 파장과 HPLC 크로마토그램의 용출시간을 폴리카보네이트의 첨가제 분석시 측정된 데이터²⁹를 추가하여 Table 4에 정리하였다.

Table 4. Trade names, UV absorption peaks, and retention times from UV-Vis spectrum and HPLC chromatograms (detector-PDA, mobile phase-methanol, column-Bondapak C18, flow rate-1 ml/min) of pure additives

| Additives | Absorption Maximum(λ _{max}) (nm) | Retention Time (minute) |
|-----------------|--|-------------------------|
| OX-1 | 210, 269 | 3.694 |
| OX-2 | 222, 306 | 4.360 |
| OX-3 | 212, 279, 301 | 3.699, 3.944, 4.310 |
| Hisorb P | 217, 245, 304, 339 | 5.030 |
| Tinuvin 234 | 214, 302, 343 | 4.977 |
| Hisorb 327 | 219, 250, 311, 350 | 6.167 |
| Hisorb 328 | 218, 302, 340 | 7.198 |
| Tinuvin 350 | 219, 245, 304, 338 | 5.437 |
| Cyasorb UV-5411 | 216, 242, 298, 336 | 4.770 |
| Irgafos 168 | 209, 222, 271 | 9.754 |
| BHT | 208, 278 | 3.950 |
| Irganox 1076 | 210, 277 | 9.269 |
| Irganox 1010 | 208, 276 | 4.290 and 4.671 |

아크릴 코팅을 용해-침전 시킨 다음 여과액을 건조한 시료를 이용하여 역상 (Reverse Phase) HPLC 분석을 하였다. 측정 결과는 Fig. 5에 3D Plot으로 나타나고 이는 실제 3차원 크로마토그램이 아니고 피크들의 최대 값들을 모아 용출시간에 대해 2차원으로 도시한 것이다. Fig. 5의 상부에는 각 용출시간에서 얻어진 스펙트럼이 주어져 있어 일치하는 물질을 찾아 해당되는 첨가제의 종류를 확인할 수 있다. 자외선 스펙트럼과 크로마토그램을 비교한

결과 Fig. 5의 첫 번째 피크 (3.641분)는 OX-1과 동일한 화합물에 기인한 것이고 3.927분에 나타난 피크는 OX-3과 동일한 화합물에 기인한 것이며 7.209분에 나타난 피크는 Hisorb 328에 해당하는 것으로 판단할 수 있다. 여기서, OX-1은 실험실 자체에서 합성된 OX-3의 크로마토그램 (Table 4)에서도 불순물로 나타나므로 실제 아크릴 코팅에 사용된 oxanilide 광안정제에 불순물로 포함된 것으로 생각된다. 다만, BHT의 경우에는 크로마토그램에서 용출시간이 3.950분으로 Hisorb 328과 겹쳐지므로 HPLC 분석에서는 존재여부를 알 수가 없었다. 결과적으로 역상 HPLC에서는 두개의 광안정제만을 확인할 수 있었다. 따라서, 각 성분을 분석하기 위해서는 NMR 분석 방법이 정성 분석 및 정량분석에 관한 모든 면에서 유리한 것으로 생각된다.

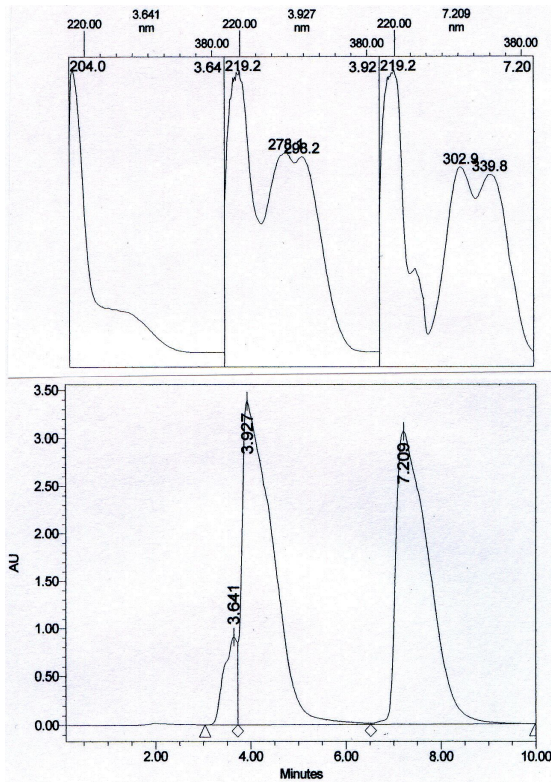


Fig. 5. Peak apex vs. retention time plot obtained from the HPLC (PDA detector) 3D result of dried solution-precipitation filtrate of an acrylic coating (3.641 min: OX-1, 3.927 min: OX-3, 7.209 min: Hisorb 328).

흡광광도법을 이용하여 광안정제들의 정량분석을 하 위해 Fig. 6에는 순수한 OX-3을 그리고 Fig. 7에는 순수한 Hisorb 328을 녹인 클로로포름 용액들의 농도에 대해 각각 305 nm (OX-3) 또는 305 nm 및 349 nm (Hisorb 328)에서의 자외선 흡광도를 도시하였다. 두 그래프에서 직선 기울기를 최소자승법으로 구하여 Beer-Lambert 법칙 ($A = \epsilon cl$, A = 흡광도, ϵ = 몰흡광계수, l = 통과 길이로 1cm)³⁶의 몰흡광계수를 구하였다. 몰흡광계수는 OX-3이 305 nm에서 14,173 L/(mol · cm)으로 계산되었고 Hisorb 328은 305 nm에서는 15077 L/(mol · cm)로 348nm에서는 14,613 L/(mol · cm)로 계산되었다.

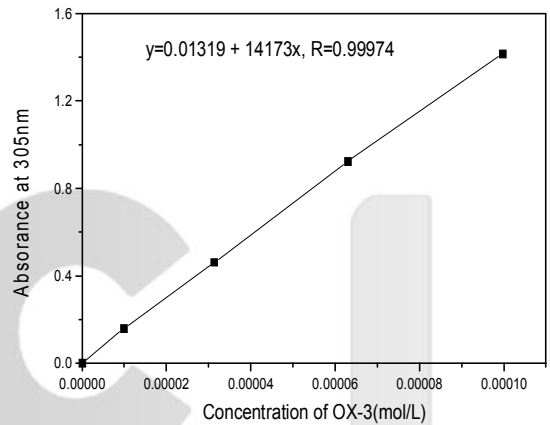


Fig. 6. Absorbance at 305 nm vs. concentration plot in chloroform solutions of OX-3.

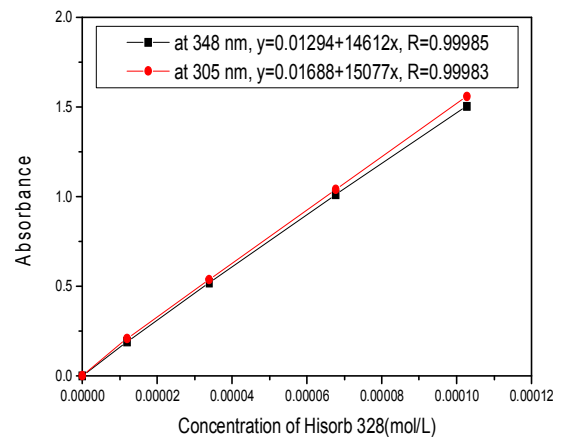


Fig. 7. Absorbance vs. concentration plot in chloroform solutions of Hisorb 328.

아크릴 코팅 0.1 g을 클로로포름 100 mL에 녹인 용액의 흡광도는 305 nm에서 1.142로 348 nm에서는 0.620으로 측정되었으므로 Beer-Lambert 법칙을 적용하여 각각의 광안정제에 대해 농도를 계산할 수 있다. 다만, 두개의 광안정제에 의한 스펙트럼의 겹침 현상이 나타나므로 별도로 OX-3에 대해 348 nm에서의 몰흡광계수를 2422 L/(mol · cm)로 계산하고 같은 파장에서의 흡광도 계산식을 $y=0.00789+2422x$ 로 산정하여 식을 연립하여 풀면 Hisorb 328은 3.40×10^{-5} mol/L (0.012 g/L 또는 1.2 wt%)로 OX-3은 4.23×10^{-5} mol/L (0.013 g/L 또는 1.3 wt%)로 각각 계산된다. 그러나, 이 값들은 각 성분들의 특성 피크들이 겹치지 않은 NMR 분석에 의해 계산된 값(두 경우 모두 0.82 wt%)들 보다 약간 높은 수치로 나왔는데 이는 아크릴 코팅의 다른 성분들에 의해 자외선 흡수 피크가 겹치는 것에 따른 자외선 흡광도의 증가에 기인하는 것으로 추론할 수 있다. 즉, BHT 또는 DMP 등이 280 nm 부근에서 자외선을 흡수하고 같은 농도의 PMMA 용액이 아닌 클로포름 용매 자체를 참고물질로 하여 자외선 흡광도를 측정하였기 때문에 흡광도 증가에 의해 계산 값들이 증가했을 것으로 생각된다. 이밖에도 oxanilide의 몰흡광계수는 본 실험실에서 합성된 것(OX-3)에 대한 것으로 이미 NMR 분석에서 언급한 바와 같이 실험실에서 합성된 것(OX-3)과 아크릴 코팅에 사용된 것이 조성에서 약간의 차이를 보이므로 자외선 흡광도에 의한 정확한 분석에는 한계가 있음을 알 수 있다. 따라서, 광안정제의 함량은 NMR 분석 값이 보다 더 정확할 것으로 생각되나 이 측정값과 자외선 분광도법으로 측정된 값 사이에 존재할 것으로 보는 것이 타당할 것으로 생각된다. 또한, 광안정제의 경우 제품 사용 시 계속적으로 불활성화 되는 것^{37,38}에 의한 함량 감소와 아크릴 코팅의 건조에 따른 함량 증가를 동시에 고려해야 할 것으로 판단된다. 그러나, 자동차 부품의 경우 옥외노출에 따른 황변, 기계적 물성의 열화 등을 방지하기 위한 광안정제의 함량은 보증기간을 고려하여 결정할 사항으로 비용면으로는 적은 양을 첨가하여 제품의 신뢰성을 향상시키는 것이 경제적인 관점에서 보다 중요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 ¹H NMR 분석 및 PDA 검출기를 이용한 역상 HPLC 분석을 통해 자동차 엠블럼의 코팅에 사용된 아크릴 코팅의 정성 및 정량 분석을 수행하였

다. NMR 분석에 의한 결론으로 아크릴 코팅은 PMMA가 주성분으로 88.40 wt%를 포함하고 있고 미반응된 단량체로 MMA (7.05 wt%) 및 allyl methacrylate (2.36 wt%)를 포함하고 있었다. 첨가제로는 oxanilide 광안정제로 OX-3과 동일한 성분이 0.82 wt%, 벤조트리아졸계 광안정제인 Hisorb 328이 0.82 wt%, 1차 산화방지제로 BHT가 0.41 wt%, 그리고 가소제인 DMP는 0.14 wt%가 포함되어 있음이 밝혀졌다. 역상 HPLC 분석으로는 정성적으로 OX-3과 동일한 성분과 Hisorb 328이 포함되어 있음을 재차 확인할 수 있었다. 자외선 흡광도를 이용하여 Beer-Lambert 법칙에 따른 계산에서 OX-3과 동일한 성분이 약 1.3 wt% 포함되어 있고 Hisorb 328이 약 0.12 wt% 포함된 것으로 나타났으나 이는 피크 분리가 확실한 NMR 분석법에 의한 측정값들 보다 높게 나타났다. 결론적으로 아크릴 코팅의 성분 확인 및 각 성분의 함량 분석(정성 및 정량 분석)에는 ¹H NMR 분석 방법이 역상 HPLC 보다 해상도 및 정밀도 면에서 우수한 것으로 판단할 수 있었다.

참고 문헌

1. F. Gugumus, "Plastics Additives", 3rd Ed., Oxford Univ. Press, New York, U.S.A., 1990.
2. R. Gachter and H. Muller, "Plastics Additives Handbook", 3rd Ed., Oxford University Press, New York, U.S.A., 1990.
3. T. R. Crompton, "Practical Polymer Analysis", Plenum Press, New York, U.S.A., 1993.
4. H. L. Spell and R. D. Eddy, *Anal. Chem.*, **32**(13), 1811-1814(1960).
5. M. Vitali, *Polymer Testing*, **20**, 741-748(2001).
6. F. C. Schilling and V. J. Kuck, *Polymer Degradation and Stability*, **31**(2), 141-152(1991).
7. J. C. J. Bart, *Polymer Testing*, **20**, 729-740(2001).
8. H. El Mansouri, N. Yagoubi, and D. Ferrier, *Chromatographia*, **48**, 491-496(1998).
9. G. Dorner and R. W. Lang, *Polymer Degradation and Stability*, **62**, 431-440(1998).
10. M. Ashraf-Khorassani, N. Nazem, and L. T. Taylor, *J. Chromatography A*, **995**, 227-232(2003).
11. L. Y. Zhou, M. Ashraf-Khorassani, and L. T. Taylor, *J. Chromatography A*, **858**, 209-218(1999).

12. D. Stapel and A. Benninghoven, *Applied Surface Science*, **174**, 261-270(2001).
13. S. J. Wright, M. J. Dale, P. R. R. Langridge-Smith, Q. Zhan, and R. Zenobi, *Anal. Chem.*, **68**, 3585-3594(1996).
14. Q. Zhan, R. Zenobi, S. J. Wright, and P. R. R. Langridge-Smith, *Macromolecules*, **29**, 7865-7871 (1996).
15. F. Leis, H. E. Bauer, L. Prodan, and K. Niemax, *Spectrochimica Acta Part B*, **56**, 27-35(2001).
16. H. V. Drushel and A. L. Sommers, *Anal. Chem.*, **36**(4), 836-840(1964).
17. W. He, R. Shanks, and G. Amarasinghe, *Vibrational Spectroscopy*, **30**, 147-156(2002).
18. C. A. Wilkie, *Polymer Degradation and Stability*, **66**, 301-306(1999).
19. F. C.-Y. Wang, *J. Chromatography A*, **883**, 199-210(2000).
20. F. C.-Y. Wang, *J. Chromatography A*, **886**, 225-235(2000).
21. F. C.-Y. Wang and W. C. Buzanowski, *J. Chromatography A*, **891**, 313-324(2000).
22. F. C.-Y. Wang, *J. Chromatography A*, **891**, 325-336(2000).
23. O.-W. Lau and S.-K. Wong, *J. Chromatography A*, **882**, 255-270(2000).
24. M. Wolf, M. Riess, D. Heitmann, M. Schreiner, H. Thoma, O. Vierle, and R. van Eldik, *Chemosphere*, **41**, 693-699(2000).
25. S. Nakamura, M. Takino, and S. Daishima, *J. Chromatography A*, **912**, 329-334(2001).
26. M. Herrera, G. Matuscheck and A. Kettrup, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **70**, 35-42(2003).
27. J. D. Vargo and K. L. Olson, *Anal. Chem.*, **57**, 672-675(1985).
28. J. C. J. Bart, *Polymer Degradation and Stability*, **82**(2), 197-205(2003).
29. S. J. Kim, *Analytical Science & Technology*, **13**(3), 282-290(2000).
30. USP (미합중국 특허) 3906033 to Ciba-Geigy A.G.(1975).
31. USP 5698732 to GE Co.(1997).
32. K. J. Saunders, "Organic Polymer Chemistry", 2nd Ed., Chapman and Hall, New York, U.S.A., 1988.
33. E. G. Crispim, I. T. A. Schuquel, A. F. Rubira, and E. C. Muniz, *Polymer*, **41**, 933-945(2000).
34. C. J. Pouchert and J. Behnke, "The Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT NMR Spectra", Edition I, Vol. 1, 997, Aldrich Chemical Company, Inc., U.S.A., 1993.
35. A. S. Wingrove and R. L. Caret, "Organic Chemistry", 648, Harper & Row, New York, U.S.A., 1981.
36. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, New York, U.S.A., 1980.
37. R. Iyengar and B. Schellenberg, *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 151-159(1998).
38. J. Keck, G. J. Stuber, and H. F. A. Kramer, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **252**, 119-138(1997).