<자외선안정제>

# 고부가제품 수입대체 서둘러야

자외선안정제는 광안정제의 일종으로 폴리올레핀에 의한 분해를 해결하는 역할을 하기 때문에 자외선 안정제로 표현하며 가공기업의 기술자들에게는 UV제로 통용되고 있다.
자외선안정제는 작용기구에 따라 흡수제, Quenchers, HALS로 구분하며 화학구조에 따라 Phenyl Salicylates(흡수제), Benzophenone(흡수제), Benzotriazole(흡수제), 니켈유도체(Quenchers), Radical Scavenger로 구분되며 개발시기는 순서대로 1945년, 1953년, 1956년, 1957년, 1970년대이다.

## 특성

흡수제는 자외선에너지를 선택적으로 흡수하여 적외선에너지 형태로 전환·방출하며 Hydroxy Benzophenone, Benzotria- zoles, Subsitutes Acrylate 등이 주로 사용된다. 자외선흡수제는 파장이 250㎛에서 400㎛의 빛을 흡수한 뒤 이 UV에너지를 해가되지 않는 열에너지로 바꾸어 버리는 역할을 한다.
그러나 빛이 얇은 폴리올레핀은 그냥 투과해 버리기 때문에 0.1㎛이하의 제품인 경우 자외선 흡수제는 효과가 적으며 이러한 UV제는 사출물과 두꺼운 압출물에 사용되며 필름 및 압출연신 제품에는 사용되지 않는다.
그러나 가공기업에서는 UV M/B로 HDPE필름 및 PP안에 사용하는 오류를 범하는 경우도 있다.

미국의 자외선 안정제 수요현황 (단위 : 100만파운드, %)

| 구 분 | 1983 | 1988 | 1993 | 평균증감률 |
|---|---|---|---|---|
| HALS | 2.0 | 3.0 | 4.4 | 8.0 |
| Benzotriazoles | 1.4 | 2.5 | 3.3 | 6.0 |
| Benzophenonones | 1.5 | 1.5 | 1.6 | 1.0 |
| 기 타 | 1.1 | 1.0 | 1.3 | 5.0 |
| 합 계 | 6.0 | 8.0 | 10.6 | 6.0 |

일본의 자외선 안정제 수요현황 (단위 : 1000M/T, %)

| 구 분 | 1983 | 1988 | 1993 | 증감률 |
|---|---|---|---|---|
| Benzotriazoles | 1,050 | 1,200 | 1,460 | 4 |
| Hindered Amines | 800 | 950 | 1,270 | 6 |
| Benzophenonones/Salicylate | 280 | 300 | 300 | 0 |
| Salicylates | 90 | 100 | 110 | 2 |
| Nickel Complex | 50 | 50 | 55 | 2 |
| 합 계 | 2,270 | 2,600 | 3,195 | 4 |

자료) CEH

고무나 플래스틱이 노화를 일으키는 원인의 첫번째는 태양광선의 자외선에 의한 것이며 태양광선은 지표에 도달할 때 까지 오존층 및 대기권에 흡수된다. 플래스틱은 광안정제 및 자외선흡수제를 첨가함으로써 내후성, 내광성을 개량할 수 있다.
벤조페논계 자외선 흡수능력은 살리살산에스테르계보다 좋지만 340㎛이상의 자외선 흡수능력은 벤조트리아졸계보다 약간 떨어진다.
그러나 플래스틱에 대한 상용성이 비교적 우수, 다양한 용도에 광범위하게 사용된다.
자외선흡수제에 요구되는 성질은 소량사용에도 효과가 있어야하며 흡수파장 영역이 290 400㎛이어

야 하며 열안정성, 상용성 등이 우수해야 한다.
Quennchers는 자외선흡수제에 의해 여기상태로 안정화시키고 그 자신은 에너지를 형광, 인광 및 열로 방출하는 역할을 한다. 주로 니켈화합물이 사용되며 폴리올레핀에 사용한다.

| 자외선안정제별 황변속도 | (사용수지 : PUR) |
|---|---|
| 자외선안정제 | 황변속도(황색 index 20까지변환하는데 걸리는시간) |
| 사용않음 | 5 |
| 0.5% 페놀계산화방지제 + 0.5% 벤조트리아졸계 | 60 |
| 0.5% HALS | 6 |
| 0.5% HALS + 0.2% 벤조트리아졸계 | 15 |
| 0.5% HALS + 0.2% 벤조트리아졸계 + 0.2% 페놀계산화방지제 | 63 |
| 0.5% HALS + 0.2% 벤조트리아졸계 + 0.25% 페놀계산화방지제 | 155 |
| 0.5% HALS + 0.5% 벤조트리아졸계 + 0.5% 페놀계산화방지제 | 180 |

| 자외선 안정제별 물성변화 방지효과 (기본 안정제 : 0.1% 페놀계산화방지제, 사용수지 : 30㎛ PP테이프 ) | |
|---|---|
| 자외선 안정제 | 반(半)인장강도에너지(KJ/㎡) |
| 사용않음 | 80 |
| 0.5% 벤조트리아졸계 | 170 |
| 0.5% 니켈계화합물 | 210 |
| 0.5% 벤조페논계 | 440 |
| 0.5% HALS계 | 1,020 |

폭로지역및 기간 : 아라조나/1년

HALS는 광분해 반응 중 생성된 자유라디칼을 제거하여 광산화 반응을 정지시키는 역할을 한다. HALS는 쉽게 산화되어 Nitroxyl라디칼로 전환되고 고분자 라디칼과 반응, Hydroxyamine ether를 생성한다. 그리고 과산화라디칼과 반응하여 안정한 nitroxyl라디칼을 다시 생성함으로써 광산화 반응을 정지시킨다.
HALS는 흡수제와는 달리 표면보호작용이 우수하고 얇은 단면을 갖는 제품에도 적용가능하며 Quenchers와는 달리 착색을 부여하지 않는다. 또한 단독으로 사용가능하며 Quenchers와 혼용시켜 사용한다.
HALS는 1894년 TMOP(2,2,6,6-Teramethyl-4-oxopiper- idine)를 시초로 개발되어 왔으며 Nitroxyl라디칼의 안정도는 HALS가 개발되기 전에 보고된바 있다.
1967년에는 일본 Sankyo에 의해 특허화됐으며 75년에는 시바가이기에 의해 Tinuvin 770으로 상품화되기도 했다. HALS는 UV제의 구조에 아민이 숨어있기 때문에 명명되었으며 UV제가 흡수되어 라디칼이 생성된 것을 없애버리는 작용을 한다.
HALS자체는 없애버리는 역할을 하면서도 소모되지 않는 특성을 가지고 있다. 국내에서는 폴리올레핀 제품 중 UV제가 가장 많이 사용되는 PE 필름 용도로 사용되는 Recipe는 시바가이기 제품기준 Chimassorb944 0.1%이며 PP bag은 TINUVIN 770 0.1%에 Chimassorb 0.1%를 동시에 처방하는 것이다. 또 LDPE 및 EVA필름에도 사용되는 레시피는 Chimassorb 944 0.15%이다.
770은 가볍고 이행이 적어 사출용이나 필름용으로 사용되며, 944는 무거운 특성으로 yarn 및 fiber용으로 사용되고 있다. 최근에는 일본에서 HALS와 이가녹스 1076을 브랜드한 2626을 개발, 자동차 범퍼 및 내장재, 콘택트렌즈 등에 적용하고 있다.

## 시장

국내 자외선안정제 시장규모는 연간 1100여톤으로 추정되고 있으며 이 가운데 Benzotriazole계가 연간 500여톤, HALS계 400여톤, Octoxybenzophenone계 160여톤, Metoxybenzopenone계를

비롯한 기타가 40여톤 정도인 것으로 파악됐다.
국내에서 생산되고 있는 자외선안정제는 주로 벤조페논계가 주류를 이루고 있으며 벤조트리아졸계와 HALS계 등 고부가가치 상품은 대부분이 외국제품이 점유하고 있는 것으로 나타났다.
국내 생산기업으로는 코오롱유화, 미원상사 등이 있으며 동보화학과 송원산업 등도 생산을 계획하고 있는 것으로 파악됐다. 국내에서 생산돼고 있는 벤조페논계 자외선안정제로는 코오롱유화의 Uvicure-2,4 · Uvicure-40 · Uvicure-4M과 미원상사의 MISORB-BP12가 있으며 HALS계로는 미원상사의 MIHALS-480이 있는 것으로 파악됐으며 코오롱유화가 벤조트리아졸계를 시생산하고 있는 것으로 알려져 조만간 국내 공급이 이루어질 것으로 보인다.
그러나 이들 기업의 판매량은 국내 전체 수요대비 미미한 양인 것으로 나타났으며 HALS계와 벤조페논계 국내 시장은 시바가이기의 Tinuvin류와 Chimassob류가 독보적인 위치를 차지하고 있으며 미국의 CYNAMIDE가 벤조페논계를 소량 공급하고 있는 것으로 알려졌다.
가격은 옥톡시벤조페논계가 Kg당 13000~15000원선에서 거래되고 있으며 벤조페논계는 1만6000원선, HALS계가 Kg당 2만원선에 거래되고 있는 것으로 파악됐으며 벤조페논계는 국내기업들이 생산을 시작하면서 소폭 하락한 것으로 나타났으며 벤조트리아졸계도 국내기업의 생산이 시작될 경우 가격이 소폭 하락할 것으로 예상된다.
한편, 자외선안정제의 용도는 옥톡시벤조페논계는 주로 PVC에 사용되며 메톡시멘조페논계는 UV화장품, 벤조트리아졸계는 PE, PP, ABS에 사용되고 있으며 HALS계는 PO제품에 광범위하게 사용되고 있는 것으로 파악됐으며 단일품목으로 최대 수요처는 농업용필름 분야인 것으로 나타났다.
국내 자외선안정제 시장은 주 수요처인 석유화학의 호황으로 꾸준히 증가할 것으로 전망된다.
그러나 이미 대부분의 유화업계가 생산설비 확장을 완료한 상태로 큰 폭의 수요증가는 없을 것으로 보이며 안정세를 나타낼 것으로 전망된다.

<화학저널 1995/7/10>