

지방족 폴리 에스터-아마이드의 가수분해 거동

이순열, 박준욱, 유영태*, 임승순

한양대학교 섬유, 고분자 공학과

*건국대학교 공업화학과

Hydrolytic degradation of Aliphatic Poly(ester-amide)s

SoonYeol Lee, JunWuk Park, YoungTae You*, SeungSoon Im

Department of Textile Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Konkuk University, Seoul, Korea

1. 서 론

최근, 환경문제에 관한 관심이 고조됨에 따라서, 환경에 영향을 주지 않는 새로운 재료로서 분해성 고분자가 주목을 받고있다. 인위적인 방법으로 합성되어진 고분자 중에서, 주쇄에 ester group을 가지고 있는 즉, 미생물이나 물에 의해서 분해가 가능한 작용기를 가진 고분자가 실제 그 응용 가능성이 가장 높다. 하지만 그 자체만으로 범용 고분자를 대체 하기에는 열적, 기계적 특성이 상당히 낮다. 따라서 본연구에서는 이러한 제한성을 극복하기 위해서 폴리 에스터 주쇄에 수소결합이 가능한 아마이드기를 도입하여 intermolecular, intramolecular force를 증가시킴으로서 물리적 성질과 용점의 향상을 도모하였다. 지방족 폴리에스터아마이드를 아마이드 그룹의 함량을 달리 하면서 합성 후, 고분자의 분해성을 평가 하였으며, 분해에 따른 여러 가지 구조, 물성 적 부분의 변화를 관찰하였다.

2. 실 험

2-1 합 성

폴리 에스터아마이드 공중합체는 1,4-butanediamine, 1,4-butandediol, sebacicacid를 단량체로 하여 합성하였다. 아민기가 알콜기에 비해, 산에 대해서 강한 반응성을 보이기 때문에 본 실험에서는 1,4-butanediamine과 sebacicacid를 이용하여 diacid-endcapped 단량체를 합성 후, ester와 amid간의 비율이 각각 100:0 (PBSe 0), 95:5 (PBSe 5), 90:10 (PBSe 10), 85:15 (PBSe 15), 80:20 (PBSe 20), 70:30 (PBSe 30) 이 되도록 1,4-butanediol을 첨가하여 poly(ester-co-amide)를 합성하였다. 합성 시료의 열적 성질은 DSC (Perkin-Elmer DSC 7)으로 질소 분위기 하에서 10°C/min으 스

캔속도로 30°C부터 230°C까지 측정하였다. 저장 탄성율과 손실 탄성율은 DMA (TA-DMA 2980)를 이용하여, 진동수를 1Hz로 하여 -100°C부터 30°C까지 액체 질소에서 3°C/min의 승온속도로 측정하였다. 공중합체의 결정성 및 결정구조를 고찰하기 위해 Wide Angle X-ray Diffractometer (Rigaku Denki, Japan, Ni-filtered CuK α radiation at 40kV, 100mA)를 이용하여 5° 부터 40° 까지 측정하였다. 또한 아마이드 그룹의 도입에 의한 수소결합 (H-bonding)의 변화를 알아보기 위하여, FT-IR (MAGNA-IR Spectrometer)를 이용하여 4000~400cm⁻¹ 영역의 흡수 피크를 얻었다. 위의 공중합체를 가수분해 실험을 위해서, melting temperature보다 20~30°C높은 온도에서 녹여 필름 성형 후 0°C이하에서 quenching 하였다.

2-2. 가수분해와 구조분석

가수분해는 pH 11, 온도 37°C에서 교반 시키면서 실시하였고, 정해진 시간마다 시료를 꺼내서 물기를 제거한 후, 무게를 측정하여 아래의 식에 대입 하여분해도를 계산하였다.

$$\text{분해도 (\%)} = (\text{분해 전 무게} - \text{분해 후 무게}) / \text{분해 전 무게} \times 100$$

또한 분해 후의 시료도 위와 같은 방법으로 DSC, WAXD, FT-IR을 측정하여 분해에 따른 구조 및 특성의 변화를 관찰하였다.

3. 결과

PBSe series의 열적 특성은 homopolymer의 경우 65°C에서 단일 피크를 보이며, 아마이드기가 도입 됨에 따라 broad 해지는 경향을 보인다. (Fig. 1) 15% 이상의 아마이드가 도입된 경우는 50°C근처에서 작은 흡열 피크와 180°C근처에서 또 하나의 흡열 피크가 관찰 된다. X-ray 회절패턴을 보면, 아마이드기가 도입됨에 따라 회절 피크의 강도는 급격하게 감소하였으며, amide 함량의 증가에 따라서 19.86°에서의 회절 피크 강도가 크게 증가한 반면, PBSe 0에서 21.22°에서 보이는 main peak는 크게 감소함을 알수 있다.(Fig. 2) DMA 결과를 살펴보면, loss modulus 와 tan δ 측정에서 단일 T_g가 관찰 된 것으로 보아 ester와 amide 간의 상분리는 없는 것으로 나타났다. (Fig. 3) 마지막으로 FT-IR 측정 결과, 아마이드 도입에 따라서 3600~3000cm⁻¹에서 -NH-vibration band가 3가지로 분리되어서 나오고 (Fig.4, Fig. 5), 1800~1500cm⁻¹ 영역의 carbonyl peak 에서도 shoulder가 보였다 (Fig. 5). [3] 이는 아마이드의 도입에 의해서, 아마이드끼리의 또는 아마이드와 에스터간의 수소 결합의 형성에 기인한 결과이다.

Fig. 6는 폴리에스터 아마이드의 분해도를 나타내고 있다. 전반적으로 아마이드 도입에 의해서 분해도는 증가하는 경향을 보인다. [1]이는 ester 보다는 강한 극성을 보이는 amide group의 도입에 의해서 표면 친수성의 향상과 공중합체의 형성에 의해서 결정성의 저하에 의한 비정역의 증가에 기인한다.

또한 분해가 진행됨에 따라서 고분자의 열적특성 및 결정구조, 결정성등의 변화를 살

퍼보면, 가수분해는 비정역에서 일어나는 분해 현상이기 때문에 분해가 진행될수록, DSC 상에서의 ΔH 의 증가, WAXD 상에서의 반가폭 감소와 amorphou halo의 감소 등이 관찰된다. [2]

Table1.은 분해가 진행됨에 따른 수소결합의 변화를 나타내고 있다.[3] 분해가 진행됨에 따라서 특성 피크의 위치는 거의 변화가 없다. 하지만 각각의 흡수피크의 비를 살펴보면, 수소결합을 하지 않고 있는 free NH vibration band의 면적비는 거의 변화가 없지만, H-bonding amide-ester의 면적비는 감소하는 반면에 H-bonding amide-amide의 면적비는 증가한다. 일반적으로 ester group은 물의 공격에 의해서 분해가 용이 하지만, amide group의 경우 수용액 상에서 안정하다. 이러한 성질이 수소결합에도 영향을 미쳤을 것으로 판단되어져서, ester group의 분해가 ester group이 형성하고 있는 수소결합을 파괴를 이끈 것으로 보여진다.

4. 참고 문헌

- [1]. Gonsalves K.E., Chen X., and Cameron J.A., *Macromolecules*, 25, 3309, (1992)
- [2]. Zhou J.J., Wang Z., Hsiao B., Chu B., Zhou J.J., Jamiolkowski D.D., Muse E., Dormier E.,*Macromolecules*, 32, 8107,(1999)
- [3] Kaczmarczyk B., Sek D., *Polymer*, 36, 5019, (1995)

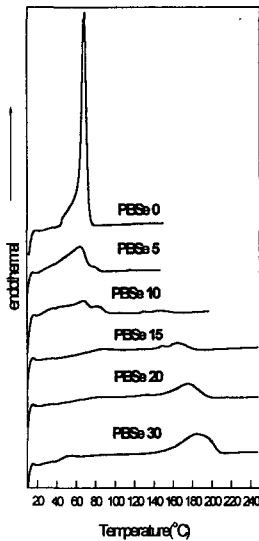


Fig. 1. PBSe series의 DSC thermograms

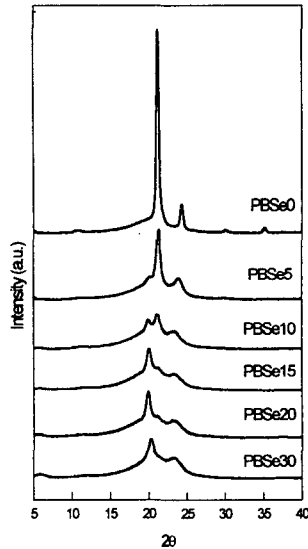


Fig. 2. PBSe series의 WAXD profiles

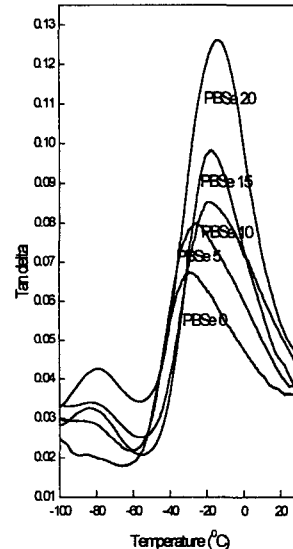


Fig. 3. PBSe series의 tan δ

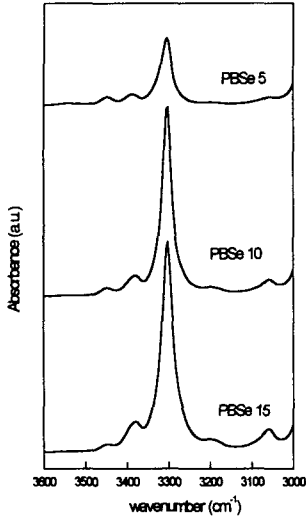


Fig. 4. PBSe series의 FT-IR spectrum (3600~3000cm⁻¹)

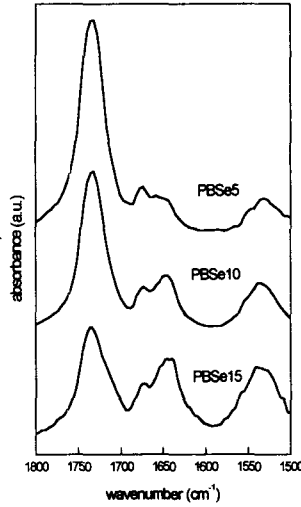


Fig. 5. PBSe series의 FT-IR spectrum (1800~1500cm⁻¹)

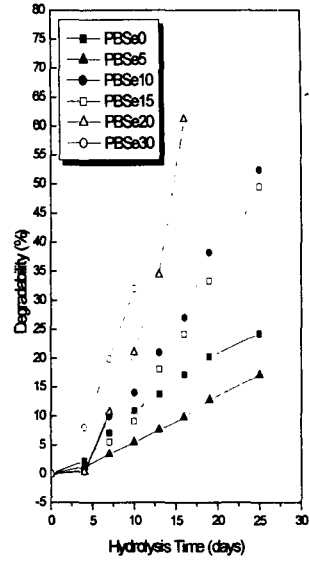


Fig. 6. PBSe series의 분해 데이터

Table 1. 가수분해 하는동안 PBSe series의 FT-IR spectrum의 면적비

Sample No.	Degradation time (weeks)	Band of free NH groups		Band of bonded NH groups amide-ester		Band of bonded NH groups amide-amide	
		Wavenumber [cm ⁻¹]	A _{fe} /A _t	Wavenumber [cm ⁻¹]	A _{fe} /A _t	Wavenumber [cm ⁻¹]	A _{ba} /A _t
PBSe5	0	3448.5	0.111	3390.6	0.096	3303.7	0.780
	1	3448.1	0.100	3392.4	0.052	3303.5	0.844
	2	3448.1	0.083	3392.1	0.036	3301.7	0.905
PBSe10	0	3451.3	0.052	3384.8	0.085	3301.4	0.855
	1	3450.5	0.061	3385.2	0.083	3301.2	0.869
	2	3449.8	0.061	3383.8	0.081	3302.1	0.865
PBSe15	0	3452.1	0.041	3386.6	0.103	3298.4	0.859
	1	3452.1	0.030	3386.6	0.093	3299.2	0.872
	2	3451.2	0.023	3384.1	0.088	3299.2	0.897

A_r - area of band attributed to free NH groups, A_{bae} - area of band attributed to amide-ester bonded NH groups, A_{baa} - area of band attributed to amide-amide bonded NH groups, A_t = A_r + A_{bae} + A_{baa}