

열분해 기체크로마토그래피를 이용한 PVA-polyvinyltrifluoroacetate 공중합체중의 trifluoroacetyl 기의 정량

蔡熙珠^{1*} · 趙誠成 · 柳鶴洙 · 中島利誠^{2**}

¹연세대학교 문리대학 화학과

연세대학교 이과대학 화학과

²일본 오차노미즈대학 피복학과

(1986. 10. 3 접수)

Analysis of Trifluoroacetyl group in PVA-polyvinyltrifluoroacetate Copolymer by the Pyrolysis Gas Chromatography

Hee-Ju Chae^{1*}, Seong-Mu Jo, Hark-Soo Lyu, and Toshinari Nakajima^{2*}

¹Department of Chemistry, Wonju College, Yonsei University, Wonju 220, Korea

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

²Department of Clothes and Textiles, Ochanomizu University, Tokyo, Japan

(Received October 3, 1986)

요 약. 열분해 기체크로마토그래피법을 이용하여 C-F 결합을 깨지 않고 PVA-PVFAc 공중합체중의 trifluoroacetyl 기의 양을 정량하여, 공중합체내의 단량체 VFAC의 조성물분율을 구하였다. GC-pyrogram 에서의 trifluoroacetyl compds 의 봉우리 면적은 공중합체 시료 3mg 이내에서 시료무게와 직선관계를 갖는다. 서로다른 trifluoroacetyl 치환도를 갖는 공중합체의 gas chromatogram 으로부터 계산된 플루오르의 양은 이온전극법을 이용한 플루오르원소 분석치와 잘 일치한다.

ABSTRACT. The composite mole fraction of monomers in PVA-PVFAc copolymer could be calculated from the analysis of trifluoroacetyl group by the pyrolysis gas chromatography without breaking of C-F bonds in polymer. A linearity between trifluoroacetyl peak areas in pyrogram and sample weights was obtained within the range below 3mg. The data of trifluoroacetyl contents derived from gas chromatogram of copolymers with various D. S. were in good agreement with results by the Specific Ionmeter.

서 론

열분해 기체크로마토그래피를 공중합체의 분석에 이용한 예로 에틸렌-초산비닐 공중합체의¹ 아세틸화도를 정량한 보고가 있으며 또한 초산셀룰로오스의 아세틸가를 열분해 GC 로 미량 분석한 보고가 있다.²

이 둘다 고분자물체의 아세틸 그룹의 정량으로서, 종래의 일반적인 화학분석에 의한 방법보다 신속하고 미량에 의한 정량이 비교적 정확한

것으로 보고 되었다.

폴리비닐알코올 (PVA)-polyvinyltrifluoroacetate(PVFAc) 공중합체에서의 trifluoroacetyl 기의 치환도를 구하기 위해서는, 플루오르 원소의 분석 또는 trifluoroacetyl 기의 분석은 필수적이다.

플루오르 원소의 분석으로서 행해지고 있는 방법으로서 플루오르이온전극을³⁻⁵ 이용하는 종래보다 진보된 방법이 있긴 하지만, 유기플루오르 화합물중의 플루오르 정량은 강한 C-F 결합 때문에 다른 할로젠 화합물보다 분해가 어렵다.

이러한 강력한 C-F 결합을 분해하여 분석하는 방법으로 산소플라스크연소법,^{6,7} 접촉적연소법,⁸ 액상분해법,⁹ 가열분해법,¹⁰ 연소-pyrohydrolysis 법¹¹ 등이 연구 보고되어 있다. 그러나 부분적으로 어떤 플루오르화합물에서는 만족한 결과가 얻어지나, 아직도 플루오르폴리머나 perfluoro 화합물에는 만족한 결과가 얻어지고 있지 않다. 이는 일반적으로 C-F 결합의 분해에는 적어도 온도가 1000°C 가 되어야 하고, 활성화된 수소원자의 충분한 공급이 불가결한 것임으로, 분해온도가 충분히 높지 않아서 C-F 결합이 분해되지 않은채 tetrafluoromethane 과 같은 화합물이 생성되는 것으로 생각되어지고 있다.¹²

따라서 본 연구에서는 열분해 기체크로마토그래피법을 이용하여 C-F 결합을 깨지않고 trifluoroacetyl group 을 정량하여 플루오르화합량을 얻어 내어 공중합체에서의 단량체 VFAc 의 조성분율을 산출하였다.

실 험

PVA($n=2,000$, hydrolized 99.4%, 화광약품)를 벤젠과 메탄올 용액으로 추출하여 정제한 후,¹³ IR 로 카르보닐 흡수가 없음을 확인한 후, trifluoroacetic anhydride(>98%, 화광약품)로 trifluoroacetylation 하여 얻은 각 생성물을 정제, 건조보관하여 분석시료로 하였다.

열분석은 TG(thermogravimetry)/DTA(differential thermal analysis) 분석이 동시에 가능한 ULVAC SINKURIKO HPC 5000 을 사용하여, 시료 8.0~10.0mg 을 취하여 질소유속 75ml/min, 감도 60 μ V 로 하여 실온에서 500°C 까지 10°C/min 의 속도로 가열하면서 분석하였다.

또한 이 시료의 열분해기체분석은 pyrolyser PYR-1A 가 연결된 GC-3BT Gas chromatograph (Shimadzu Co.)에서 이루어 졌다. Column 은 내경 3mm, 길이 2m 의 코일형 스텐레스판에 충전제로 PORAPAK-Q(Waters Associates) 100~120 mesh 를 균일하게 채워 사용하였다.

Carrier gas 인 He 기체의 유량은 path 1,2 에 30ml/min, 2.2kg/cm² 로 하고, 열분해온도 360°C 에서 시료 1~3mg 을 0.46g 의 pt boat 위에

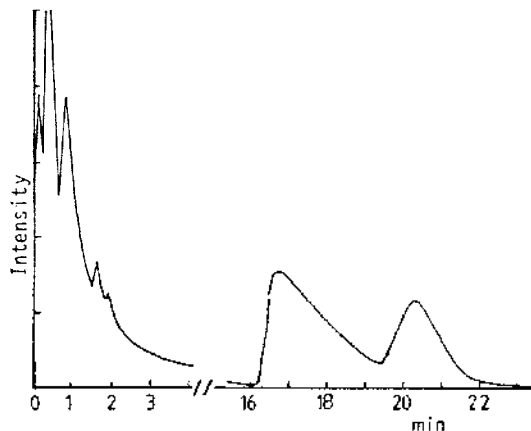


Fig. 1. Pyrogram of PVA-PVFAc copolymer. Sample weight; 2.65mg, pyrolysis time; 1min, sensitivity range; 16mV.

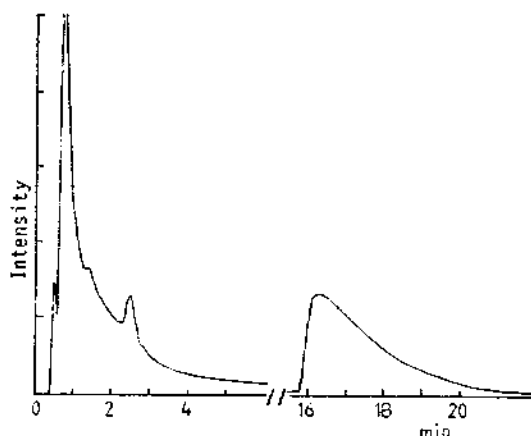


Fig. 2. Pyrogram of trifluoroacetic acid. Sample weight; 1.48mg, injection tem.; 195°C, sensitivity range; 16mV.

없이 quartz pyrolysis chamber 내에서 열분해시켰다. 이때 파이프로와 coke 온도는 150°C 로, injection part 는 195°C 로 detector(T. C. D)의 온도는 165°C 로 유지하고 detector 의 sensitivity 는 16mV 로 하였다. 위의 조건에서 얻은 공중합체 시료 IX 의 pyrogram 을 Fig. 1 에 실었다.

기준물질로 사용한 trifluoroacetic acid(Fw=114.02, Sequenation Reagent, 화광약품) 1 μ l 를 injection part 로 주사하여 같은 조건에서 얻은 pyrogram 을 Fig. 2 에 실었다.

또한 Fig. 1 의 제 2 의 봉우리를 확인하는 방법으로 HITACHI Mass-80 를 사용하여 얻은 시

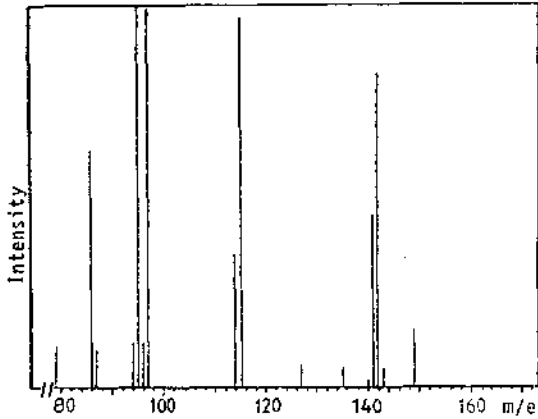


Fig. 3. Mass spectrum of PVC-PVFAc copolymer (IX). Pyrolysis temperature; 360°C (solid).

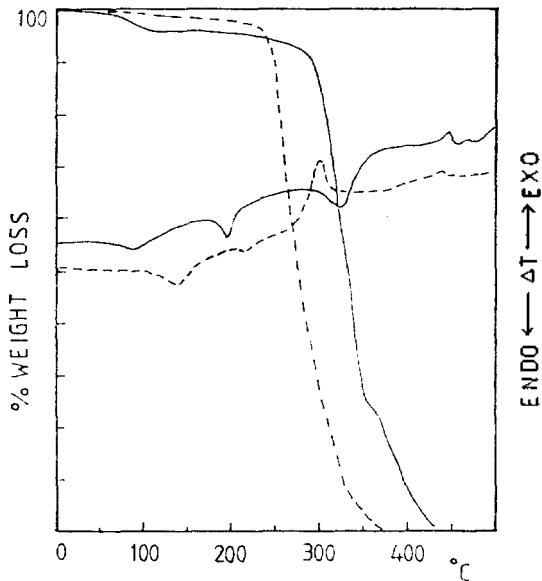


Fig. 4. TG and DTA curve of PVA and PVA-PVFAc copolymer. Sample weight; 8~10mg, N₂; 75ml/min, heating rate; 10°C/min. —; PVA, - - -; PVA-PVFAc copolymer.

료 IX의 질량스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다.

결과 및 고찰

공중합체 수 mg 내에서 그 양을 달리하며, 열분해 GC에 걸어 얻은 결과를 도시해 본 결과 시료 1~3mg 내에서는 시료의 무게와 GC-pyrogram의 봉우리 면적이 직선관계를 보이고 그 이상의 시료무게에서는 직선의 아래쪽으로 벗어남

Table 1. Fluorine contents calculated from areas of pyrogram for copolymer IX

sample wt (mg)	peak area	CF ₃ CO ₂ H(m mole)	wt% of F
1.10	17.01	6.780×10 ⁻³	35.1
1.76	27.72	1.105×10 ⁻²	35.8
2.54	39.02	1.556×10 ⁻²	34.9
2.89	43.75	1.744×10 ⁻²	34.4
3.33	49.54	1.975×10 ⁻²	33.8
average			34.8±1.50

Table 2. Contents of fluorine for various copolymers

Copolymer	wt% of F	mole %
		D. S. of trifluoroacetate
I	2.7	2.1
II	4.0	3.4
III	11.3	10.3
IV	15.8 (15.4)*	16.3
V	20.1 (20.3)*	25.0
VI	25.4	34.5
VII	28.1	41.4
VIII	29.6	46.1
IX	34.8	63.4
X	37.8	80.8

* Values Using of Specific Ionmeter, Orion Research 407A.

을 알 수 있었으므로 측정시료의 양을 3mg을 넘지 않도록 하였다.

PVA-PVFAc copolymer의 GC-pyrogram이 분해온도와 가열시간에 따라 어떻게 변하는가를 보았다. 우선 적절한 분해온도를 찾기위해서 PVA의 homopolymer와 PVA-PVFAc copolymer의 TG 및 DTA의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 곡선들에서 보여지는 것과 같이 PVA는 300°C 부근에서 분해하며, copolymer의 분해는 그 보다 더욱 낮아지고 분해거동도 서로 다름을 알 수 있다.

따라서 열분해관의 온도를 330°C, 360°C, 400°C와 500°C로 하고 가열시간을 20s, 40s, 60s, 80s의 단계로 하여 측정된 봉우리면적을 Fig. 5에 나타내었다 이 결과 330°C에서는 분해시간이 길어짐에 따라 봉우리면적이 증가함을 보

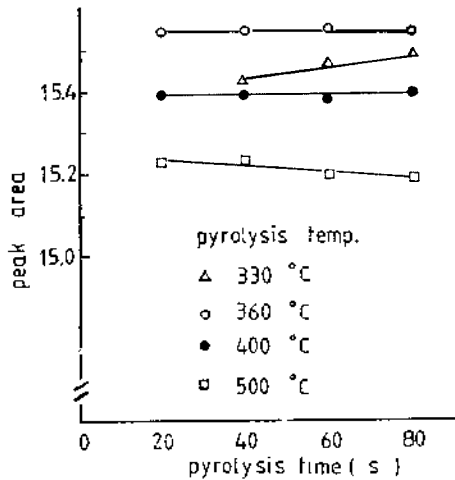


Fig. 5. Relation between peak areas and pyrolysis conditions for PVA-PVFAc copolymer. Sample (IX) weight; 1mg.

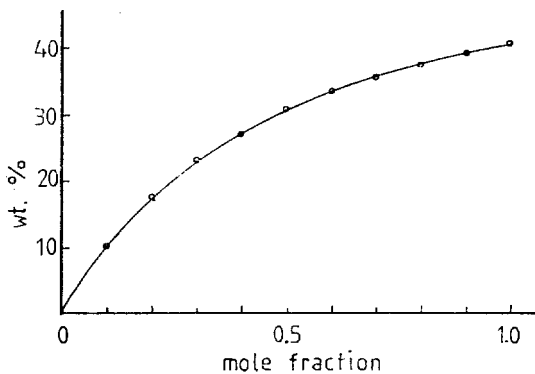


Fig. 6. Conversion graph of fluorine wt% into VFAc mole fraction of copolymer.

이고, 500°C에서는 시간이 지남에 따라 감소함을 보이며, 360°C 이상의 분해온도에서는 온도가 높아짐에 따라 봉우리면적이 작아짐을 보이는데, 이는 330°C에서는 분해가 완료되지 않음이고, 400°C, 500°C의 높은 온도에서는 1차분해 생성물의 2차분해의 가능성 또는 acetate의 분해거동이 달라짐에 의한 결과로 사료되며 또한 Fig. 4의 copolymer의 DTA 곡선에서 온도가 상승함에 따라 기준선이 증가하는 것으로 보아 2차분해의 가능성을¹⁴ 짐작할 수 있다.

따라서 분해온도를 360°C로 하고 CF₃CO₂H를 기준물질로 하여 10회 실험의 평균치로부터 거

준물질 1m mole에 대한 봉우리면적을 구하여, 이에 대한 시료의 봉우리면적의 상대비로부터 copolymer의 CF₃CO group의 몰수를 구한다음 이로부터 플루오르의 무게 %를 구한 예를 Table 1에 적었고, 이를 각 시료에 행하여 플루오르의 무게 %에 대한 VFAc의 조성물분율의 환산그래프인 Fig. 6으로 부터 각 시료의 단량체 VFAc의 몰조성비를 구하여 Table 2에 적었다.

CF₃CO₂H의 몰수
(mmole)

$$= \frac{\text{시료의 봉우리면적}}{\text{기준물질 1mmole 당 봉우리면적}}$$

시료중 F의 무게 %

$$= \frac{\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H의 mmole 수} \times 57}{\text{시료의 무게 (mg)}} \times 100$$

이때 사용한 기준물질 CF₃CO₂H의 GC-pyrogram (Fig. 2)에서 보여주는 것과 같이 머무는 시간 1~2min 사이에서 분자량이 낮은 기체가 나온후 16min까지는 다른 기체의 검출이 거의 확인되지 않음을 알 수 있으므로 16~18min 사이의 크고 단일한 봉우리가 CF₃COOH에 의한 것으로 사료되어, 아세트산과 비교코져 아세트산을 동일조건으로 주사해 주면 7min 근처에서 보다 강하고 뾰족한 봉우리가 얻어짐을 보아 CF₃ group의 보다 강한 극성으로 머무는 시간이 길어짐을 확인할 수 있었다.

Copolymer의 경우에는 16~18min 사이에 CF₃CO₂H에서와 같은 모양의 봉우리와 t_R 20~22min 사이에서 앞의 봉우리의 tailing 부분과 다소 겹치는 또하나의 봉우리 (Fig. 1)가 생기는데, 앞의 봉우리는 CF₃CO₂H와 머무른 시간과 봉우리 모양이 일치되므로 CF₃CO₂H임을 알 수 있고, 또 다른 봉우리는 t_R이 다소 늦고 앞의 봉우리보다 intensity가 낮으며 봉우리 모양도 다소 달라짐으로 보아 copolymer backbone에서부터의 degradation에 의한 생성물인 VFAc 또는 ethyltrifluoroacetate에 의한 것으로 사료되어 Mass를 이용하여 fragment의 질량을 조사하였다.

질량스펙트럼 Fig. 3에서 보는바와 같이 m/e 97, 114(각기 CF₃⁺CO, CF₃CO₂H에 해당)뿐 아니라 m/e 141, 142에서 비교적 강한 intensity를

확인할 수 있음으로서 앞의 고찰을 뒷받침 할수 있었다.

따라서 이상의 실험을 토대로 하여 Fig. 1의 두 봉우리의 면적을 구하여 기준물질의 면적에 대한 비로부터 플루오르의 함량을 계산하였다.

이렇게 구한 플루오르의 무게함량은 시료 IV, V에 대하여 Specific Ionmeter, Orion Research 407A에 의해 측정된 값에 비해 큰 차이를 보이지 않음을 알 수 있었다.

본 연구는 1985년 한국과학재단-일본학술진흥회 지원 연구비에 의하여 연구되었으며 당국에 사의를 포함합니다.

인 용 문 헌

1. 土原豊治, "高分子加工別冊 V, エチレン-酢ビ共重合樹脂", 高分子刊行會, P. 51 (1969).
2. Eiko Isobe and Toshinari Nakajima, *SEN-I GAKKAISHI*, **31**(3), T-101, (1975).
3. T. S. Ma and R. C. Rittner, "Modern Organic Elemental Analysis", Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1979.
4. T. S. Ma and M. Gutterson, *Anal. Chem.*, **54**(5), 88R (1982); **52**(5), 45R (1980); **50**(5), 87R (1978).
5. 菅正巳, 柏木宏信, *ぶんせき*, 1981 (7), 491.
6. 穂積啓一郎, 秋元正茂, *分析化學*, **20**, 467 (1976).
7. M. Kinoshita and K. Hozumi, *Japan Analyst*, **14**, 352 (1965).
8. 富田與志郎, 岡野眞治, 安藤貞一, *分析化學*, **25**, 161 (1976).
9. P. P. Weeki and M. I. Fauth, *Anal. Chem.*, **38**, 1970 (1966).
10. 能代誠, 鎌田富雄, 己施美智雄, *日化會誌*, **1973**, 1236.
11. 能代誠, 鎌田富雄, *分析化學*, **26**, 721 (1977).
12. Yoshihisa Inoue and Kazumasa Yokoyama, *IYA-KUHIN KENKYU*, **14**(1), 25 (1983).
13. 藤原秀樹, 後藤邦夫, *鹽ビとポリマー*, **21**(4), 9 (1981).
14. M. Jaffe, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Edith A. Turi, Ed., Academic Press, Inc., 1983.