

4-8 폴리아미드(Polyamide)

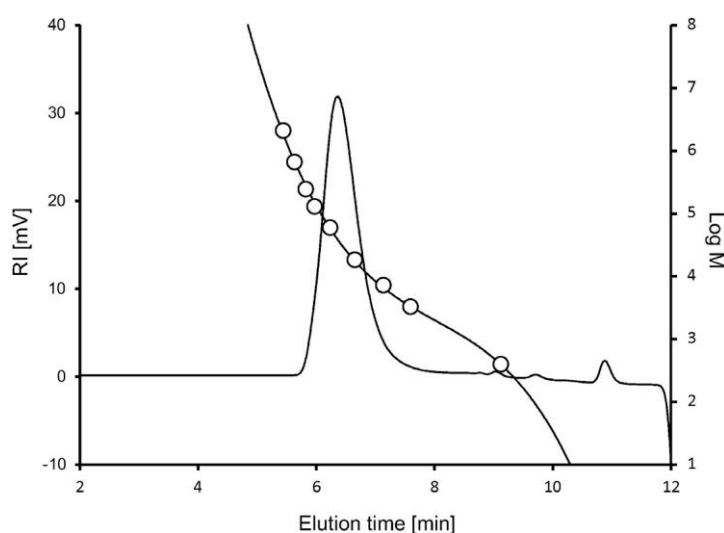
폴리아미드(PA: polyamide)는 아미드 결합(-CONH-)을 반복 단위로 한 결정성 선형 플라스틱의 총칭입니다. 미국 듀폰사가 개발하고 시장이 단숨에 확대되면서 듀폰사 상표 "나일론(Nylon)"이 범용명으로 널리 사용되고 있습니다. 나일론은 우수한 기계적 강도, 내열성, 내약품성 등의 특징을 가지고 있으며 자동차, 차량, 전기 및 전자기기, 산업기계, 식품용 필름, 낚싯줄 등 다양한 분야에서 사용되고 있습니다.

나일론은 그 우수한 내약품성에 의해 용해되는 용매가 한정되기 때문에 SEC에서의 측정이 어려운 폴리머 중 하나였으며, 기존에는 m-크레졸, o-클로로페놀, 벤질알코올과 포름산 등으로 가온 용해하여 측정되었습니다.

그림 44에 Nylon 6/6, 그림 45에 Nylon 6/T, 그림 46에 Nylon 12의 HFIP 용매에서의 측정 예를 나타냅니다. HFIP는 고가의 용매이기 때문에 용매 소비량을 줄이기 위해 Semi-Micro 타입의 컬럼이 일반적으로 사용됩니다. 여기에서는 Styrene-divinylbenzene 계열의 용매 치환 교환 가능형인 Semi-Micro SEC 컬럼 TSKgel GMH_{HR}-M(HFIP용 컬럼)을 사용하고 있지만, TSKgel SuperH 시리즈나 Polymethacrylate 계열의 극성 유기 용매계 Semi-Micro SEC 컬럼 TSKgel SuperAW 시리즈에서도 측정이 가능합니다.

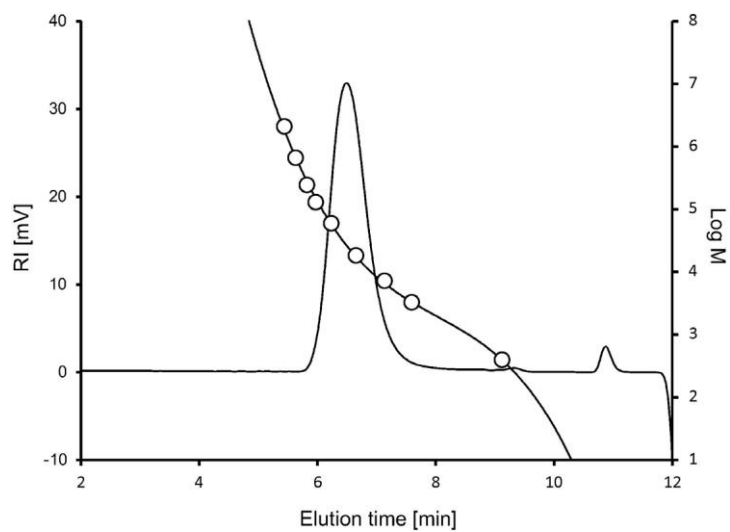
용리액에는 충진제(겔)와의 상호작용을 억제하기 위해 5 mmol/L의 Sodium trifluoroacetate(TFA·Na)을 첨가했습니다. TFA·Na는 HFIP에 대해 용해하지 않기 때문에 조제 시에는 스테러 교반 및 초음파 처리(Sonication)를 함께 사용하는 것을 권장합니다. 분자량 표준물질로는 PMMA를 사용하고 있습니다.

☒ 44 Nylon 6/6



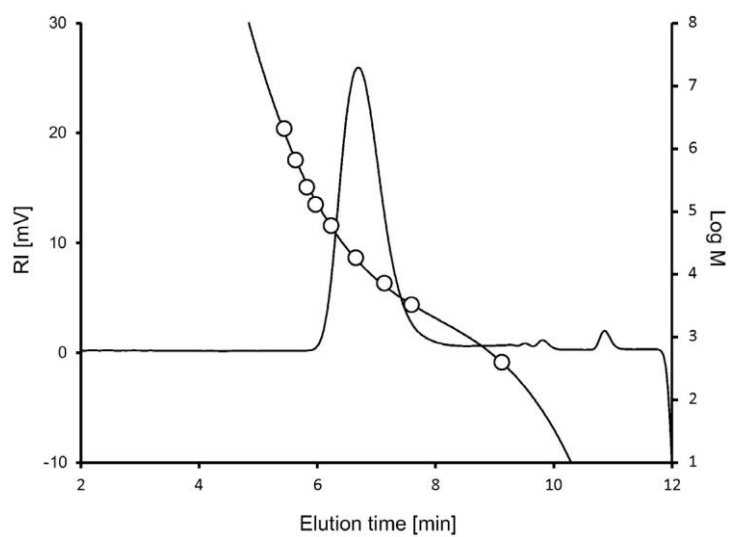
컬럼 : TSKgel GMHHR-M (HFIP) x 2
(4.6mm ID x 15 cm x 2ea)
용리액 : 5 mmol/L TFA·Na in HFIP
유속 : 0.35 mL/min
검출기 : RI
온도 : 40 °C
주입량 : 10μL
농도 : 1.0 g/L
표준물질 : PMMA

☒ 45 Nylon 6/T



컬럼 : TSKgel GMHHR-M (HFIP) x 2
(4.6mm ID x 15 cm x 2ea)
용리액 : 5 mmol/L TFA·Na in HFIP
유속 : 0.35 mL/min
검출기 : RI
온도 : 40 °C
주입량 : 10 μ L
농도 : 1.0 g/L
표준물질 : PMMA

☒ 46 Nylon 12

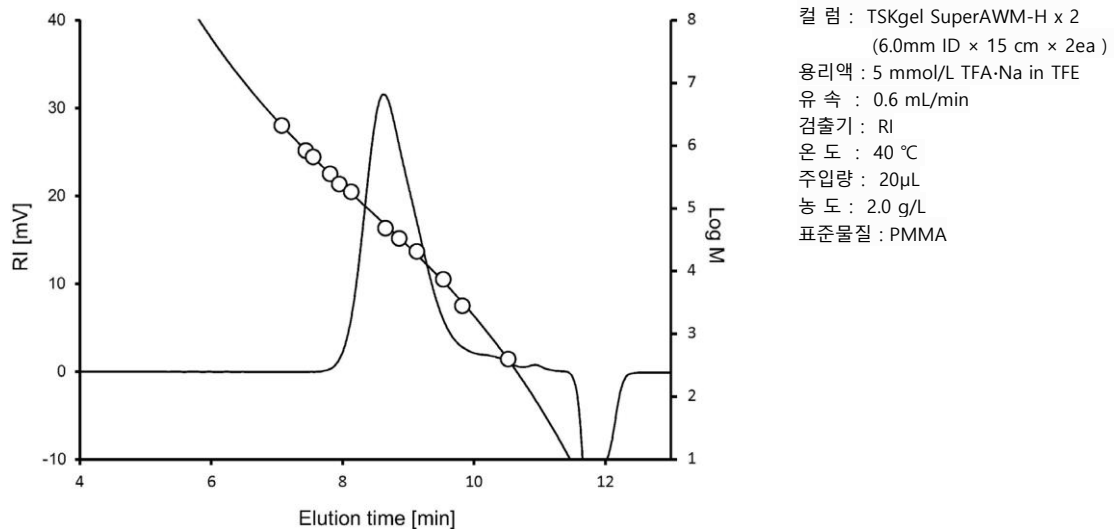


컬럼 : TSKgel GMHHR-M (HFIP) x 2
(4.6mm ID x 15 cm x 2ea)
용리액 : 5 mmol/L TFA·Na in HFIP
유속 : 0.35 mL/min
검출기 : RI
온도 : 40 °C
주입량 : 10 μ L
농도 : 1.0 g/L
표준물질 : PMMA

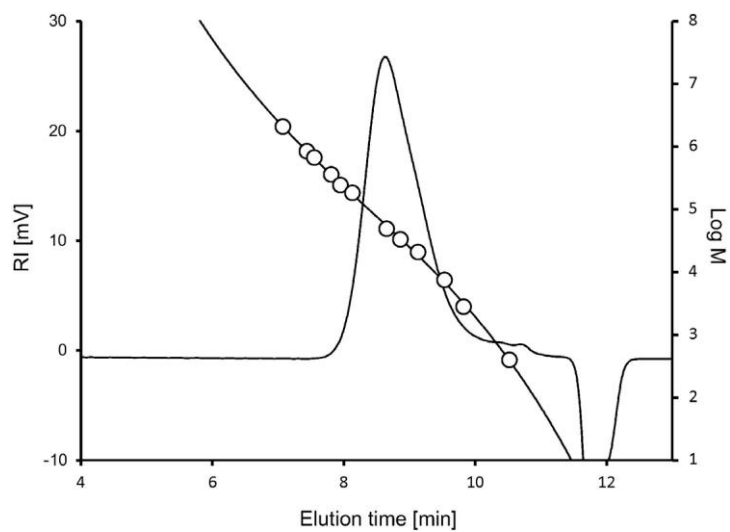
HFIP를 용리액으로 이용함으로써, 상온 GPC에서도 나일론을 측정할 수 있지만, 고가의 용매를 사용하기 때문에 러닝 코스트가 문제가 됩니다. 러닝 코스트를 억제하기 위해 HFIP의 대용 용매로서 Trifluoroethanol(TFE)에서의 측정도 제안되었습니다. TFE는 HFIP와 마찬가지로 불소계 용매이지만 HFIP에 비해 저렴합니다. 단, 알킬 체인 길이가 긴 모노머 단위의 나일론(Nylon 6/10, Nylon 6/12, Nylon 11, Nylon 12 등)은 TFE에 용해되지 않기 때문에, 시료 용매로 HFIP를 사용합니다.

이 경우 폴리머 성분이 용출된 후, HFIP의 피크가 용출되기 때문에 측정 간격에 주의가 필요합니다. 또, Styrene-divinylbenzene 계 Semi-micro GPC 컬럼 TSKgel SuperH 시리즈에서는 흡착 현상이 있기 때문에, TFE를 용리액으로 한 나일론 GPC 측정은 폴리 아크릴레이트 계열의 Semi-micro GPC 컬럼인 TSKgel SuperAW 시리즈가 사용됩니다. 그림 47에 Nylon 6, 그림 48에 Nylon 6/9, 그림 49에 Nylon 11의 TFE에서의 측정 예를 나타냅니다. HFIP에서의 측정과 마찬가지로 용리액에는 5mmol/L의 TFA·Na를 첨가하고 분자량 표준물질로는 PMMA를 이용하고 있습니다.

☒ 47 Nylon 6

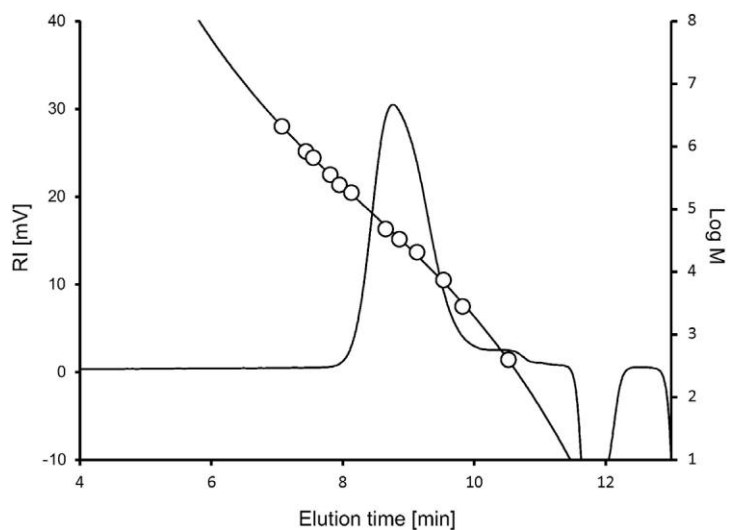


☒ 48 Nylon 6/9



컬럼 : TSKgel SuperAWM-H x 2
(6.0mm ID x 15 cm x 2ea)
용리액 : 5 mmol/L TFA·Na in TFE
유속 : 0.6 mL/min
검출기 : RI
온도 : 40 °C
주입량 : 20 μ L
농도 : 2.0 g/L
표준물질 : PMMA

☒ 49 Nylon 11



컬럼 : TSKgel SuperAWM-H x 2
(6.0mm ID x 15 cm x 2ea)
용리액 : 5 mmol/L TFA·Na in TFE
유속 : 0.6 mL/min
검출기 : RI
온도 : 40 °C
주입량 : 20 μ L
농도 : 2.0 g/L (HFIP에 용해)
표준물질 : PMMA

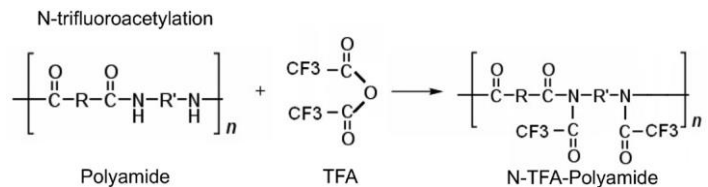
나일론의 우수한 내약품성(난용성)은 분자 내에 존재하는 아미노기(-NH-)와 카르복시기(-CO-)와의 수소 결합에 기인하고 있습니다. 이 아미노기에 Trifluoroacetic acid(TFA)을 반응시켜 분자내 수소결합을 절단하는 기법도 제안되어 있습니다. (N-TFA화)

이러한 전처리를 실시함으로써 나일론은 SEC의 범용 유기용매인 THF에 녹을 수 있게 됩니다. 그림 50에 N-TFA화의 순서와 반응식을 보여줍니다. N-TFA화한 Nylon 6, Nylon 6/12, Nylon 11의 측정 예를 그림 51, 52, 53 에 나타냅니다. 컬럼으로는 TSKgel Super Multipore 시리즈를 사용하여 THF를 용리액으로 측정하였고, 분자량 표준물질로는 Polystyrene을 사용하였습니다.

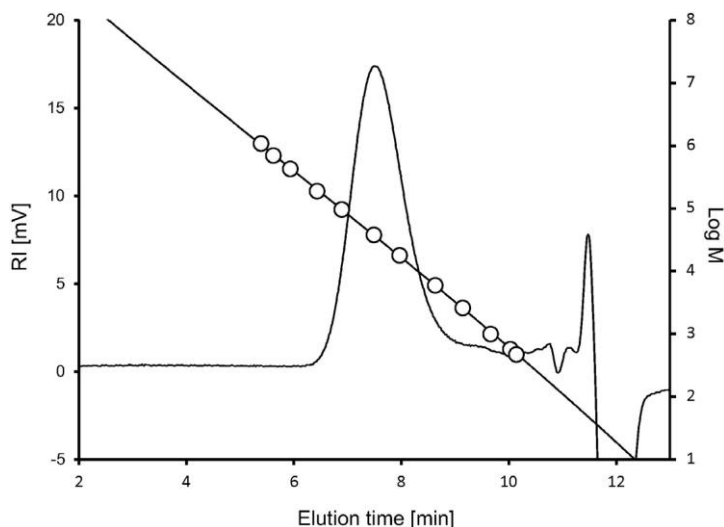
나일론의 N-TFA화는 가역반응이므로 분위기 중 존재하는 물에 의해 쉽게 가수분해되어 원래의 구조로 돌아가기 때문에 반응 후 20시간 이내의 측정을 권장합니다. 또한 아미노기에 TFA가 붙기 때문에 아미노기의 수에 따라 분자 크기가 변화합니다. 따라서 같은 종류의 나일론의 상대 비교는 가능하지만 구조가 다른 나일론의 비교 측정에는 적합하지 않습니다.

☒ 50 TFA화 반응 순서

Polyamide 20 mg
↓
Dichloromethane 2 mL 첨가
↓
Trifluoroacetic acid 무수물 0.1 mL 첨가
↓
25 °C 8 hour 스터러에서 천천히 교반
↓
질소 퍼지로 용매 제거, 건조
↓
THF 10 mL에 용해
↓
SEC 측정

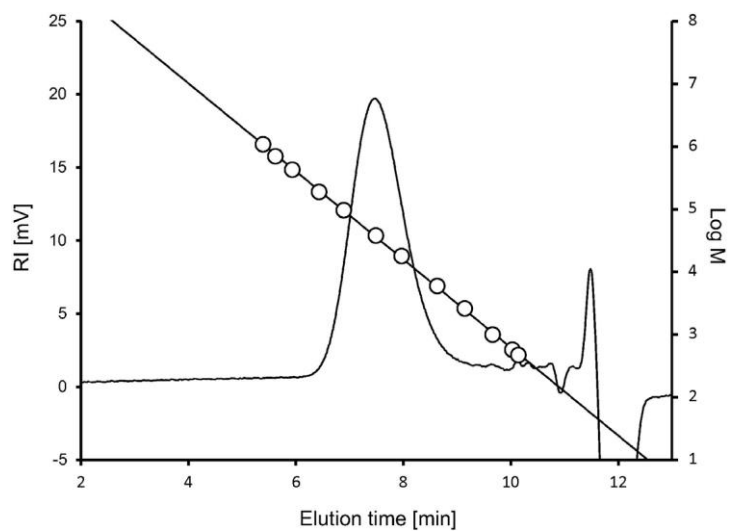


☒ 51 TFA화 Nylon 6



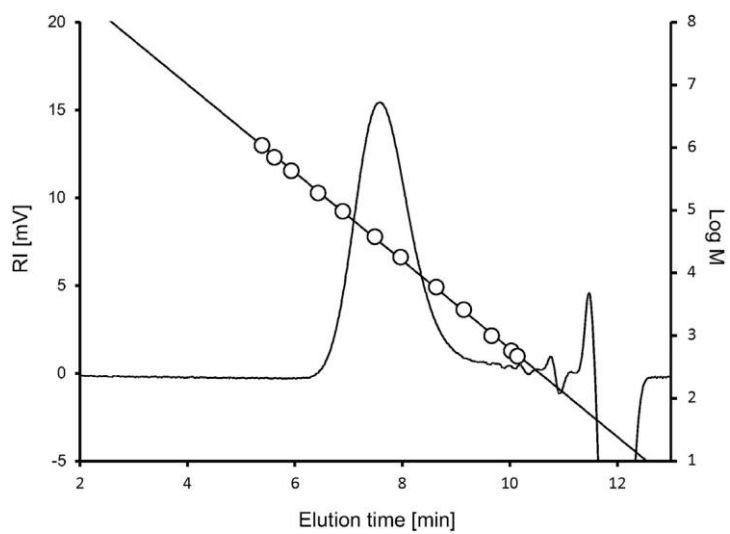
컬럼 : TSKgel SuperMultiporeHZ-M x 2
(4.6mm ID x 15 cm x 2ea)
용리액 : THF
유속 : 0.35 mL/min
검출기 : RI
온도 : 40 °C
주입량 : 20μL
농도 : 2.0 g/L
표준물질 : Polystyrene

☒ 52 TFA화 Nylon 6/12



컬럼 : TSKgel SuperMultiporeHZ-M x 2
(4.6mm ID x 15 cm x 2ea)
용리액 : THF
유속 : 0.35 mL/min
검출기 : RI
온도 : 40 °C
주입량 : 20 μ L
농도 : 2.0 g/L
표준물질 : Polystyrene

☒ 53 TFA화 Nylon 11



컬럼 : TSKgel SuperMultiporeHZ-M x 2
(4.6mm ID x 15 cm x 2ea)
용리액 : THF
유속 : 0.35 mL/min
검출기 : RI
온도 : 40 °C
주입량 : 20 μ L
농도 : 2.0 g/L
표준물질 : Polystyrene