

## 푸리에변환적외선분광법에 의한 생물분해성수지의 조성분석

리수범, 김금희

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《환경오염을 미리막는것은 사람들의 생활에 유리한 자연환경을 유지보존하고 인민들의 건강을 보호증진시키기 위한 중요한 방도로 됩니다.》(《김일성전집》 제83권 291페이지)

세계적으로 가소물생산량이 늘어나고 가소물이 널리 리용됨에 따라 폐가소물의 량이 더욱 증가되어 엄중한 환경오염문제를 일으키고있다. 폐가소물의 량을 줄이는 방법의 하나는 생물분해성수지를 리용하는것이다. 생물분해가능한 중합물들은 미생물과 효소에 의하여 분해될수 있는 재료들이다.[1] 이러한 생물분해성수지의 신속검사체계를 확립하는것은 환경오염을 줄이는데서 중요한 문제로 나선다.

그런데 이것에 대한 분석은 주로 생물학적인 방법으로 하고있으며 분석시간이 길고 품이 많이 드는 결함이 있다. 적외선분광법은 신속한 비파괴분석법으로서 혼합물속에 포함된 성분들을 동시에 분석할수 있는것으로 하여 공정분석과 제품의 질평가에 널리 리용되고있다.

우리는 푸리에변환적외선분광법으로 생물분해성수지의 조성을 분석하기 위한 연구를 진행하였다.

### 실험 방법

기구로는 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》), 단일전반사장치(《Smart iTR》)를, 시약으로는 분석순의 폴리부틸렌테레프탈산에스테르(PBT), 폴리젯산(PLA), 농마, 디클로로메탄을, 시편으로는 2종의 생물분해성수지(폴색, 흰색)를 리용하였다.

시료전처리 및 적외선스펙트럼의 측정 시편들의 시료전처리조작은 다음과 같다. 먼저 시료속의 수지성분들을 분리하기 위하여 0.5g정도의 시료를 저울질하여 디클로로메탄에 풀고 원심분리한 후 용액과 앙금을 분리한 다음 용매를 증발시켰다. 다음 적외선스펙트럼은 푸리에변환적외선분광기와 단일전반사장치를 리용하여 주사수 32, 이동거울속도 0.632 9cm/s, 분해능 4cm<sup>-1</sup>의 조건에서 측정하였으며 전반사기초선보정을 진행하고 규격화하였다.

생물분해성수지의 주성분의 동정 생물분해성수지의 주성분들은 적외선표준자료기지 Omnic 9.0으로부터 류사도가 높은 성분들을 검색하는 방법으로 진행하였다.

생물분해성수지속의 유기물질정량 수지속에 들어있는 유기물질들의 함량을 평가하기 위하여 회귀분석을 진행하였다. 수지의 기본유기물질들의 함량이 0~100%범위에서 각이하게 포함된 43개의 시료를 준비하고 그것에 따르는 적외선스펙트럼으로 자료기지를 구축하였다.

다음 푸리에변환적외선분광기에 장비된 정량분석프로그램 TQanalyst의 주성분회귀(PCR) 및 부분최소2제곱(PLS)회귀분석기능을 리용하여 검량모형을 작성하고 시편에 대한 정량분석을 진행하였다.

## 실험결과 및 고찰

생물분해성수지의 적외선스펙트럼해석 시편(풀색)의 시료전처리전과 전처리후 및 예측되는 물질의 적외선스펙트르는 그림 1과 같다.

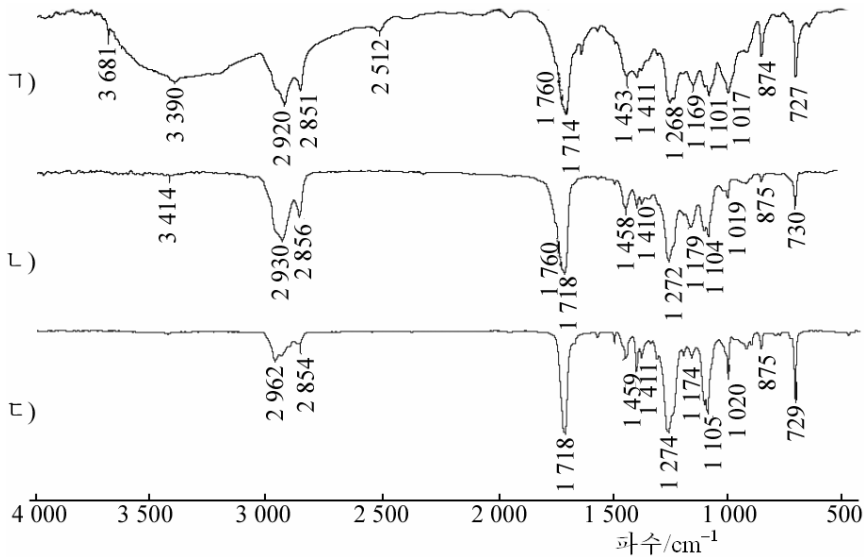


그림 1. 시편(풀색)의 시료전처리전(가)과 시료전처리후(나) 및 예측되는 물질(PBT표준, 다)의 적외선스펙트르

그림 1에서 보는바와 같이 가)에는 3 681, 3 390, 1 411, 1 017, 874cm<sup>-1</sup> 흡수띠들이 나타나고있으며 이것들은 활석과 탄산칼시움, 농마의 존재와 관련한 흡수띠들이다. 특히 3 681cm<sup>-1</sup>은 활석의 Si-OH에서 OH신축진동, 3 390, 1 169, 1 101, 1 017cm<sup>-1</sup>는 농마속의 OH와 C-O의 신축진동, 874cm<sup>-1</sup>은 탄산칼시움의 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>변각진동과 관련한 흡수띠들이다.[3]

나)에 존재하는 3 414, 1 410cm<sup>-1</sup>은 농마속의 OH신축, 변각진동, 2 930, 2 856cm<sup>-1</sup> 흡수띠는 CH비대칭, 대칭신축진동, 1 458cm<sup>-1</sup>은 CH변각진동, 1 718cm<sup>-1</sup>은 에스테르의 C=O 신축진동, 1 272, 1 179, 1 104cm<sup>-1</sup>은 테레프탈산에스테르의 C-O-C비대칭신축진동, 727cm<sup>-1</sup>은 테레프탈산에스테르의 고리신축진동과 관련된 흡수띠들이다. 나)의 적외선스펙트르에 대한 해석으로부터 주성분이 폴리부틸렌테레프탈산에스테르(PBT)라는것을 확인하였다. PBT(다)의 흡수띠 1 718cm<sup>-1</sup>은 에스테르의 C=O신축진동이며 이것에 비해볼 때 나)에서는 1 718cm<sup>-1</sup>과 함께 1 760cm<sup>-1</sup>에서 어깨흡수띠가 나타나고있으며 흡수띠폭도 다)에 비하여 넓게 나타났다. 일반적으로 카르보산의 C=O신축진동은 1 700cm<sup>-1</sup>근방에서 나타나며 여기에 산소를 포함한 기능단이 결합되면 C=O의 전자밀도가 커지면서 보다 높은 파수쪽으로 이동한다. 옥시산의 경우 C=O신축진동은 높은 파수쪽에서 나타나는데 생물분해성고분자재료로 리용되는 옥시산으로는 폴리젓산(PLA)을 들수 있다. PLA는 견고한 결정성중합물이고 세기는 높지만 물견딜성이 낮고 물작용분해가 쉽게 되는것으로 하여 가장 일반적인 생물분해성고분자로 알려져있다.[3]

시편의  $1\,800\sim1\,600\text{cm}^{-1}$ 구역의  $1\,760\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 어깨흡수띠를 해석하기 위하여 프로그램 Omnic 9.0에 내장된 가우스함수를 리용한 흡수띠분해법을 적용하였다.(그림 2)

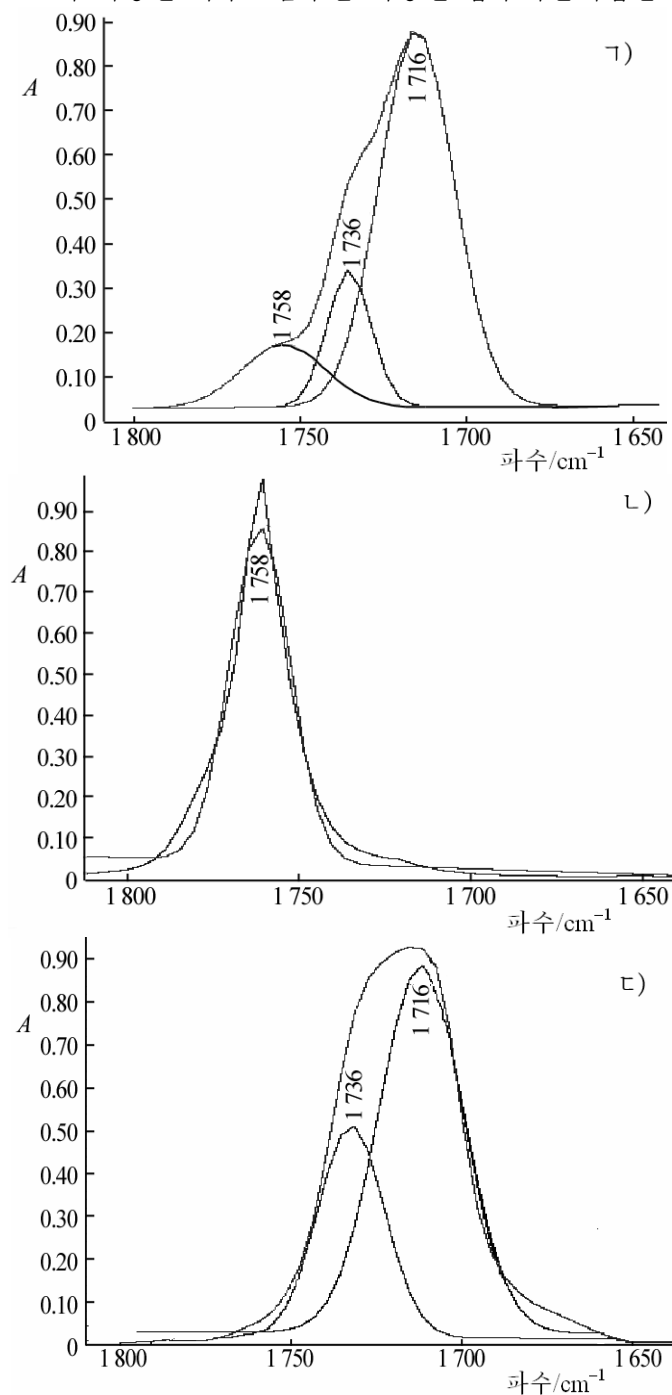


그림 2.  $1\,800\sim1\,600\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수띠분해스펙트르

ㄱ) 시편, ㄴ) PLA, ㄷ) PBT

그림 2의 ㄱ)에서 보는바와 같이 시편의 흡수띠분해스펙트르에서는 3개의 흡수띠가

나타났다. 시편에서 분리된  $1\ 716$ ,  $1\ 736\text{cm}^{-1}$ 은 PBT의 흡수띠분해스펙트르에서 분리된 2개의 흡수띠위치와 일치하며  $1\ 758\text{cm}^{-1}$ 은 PLA에서 분리된 흡수띠와 일치한다.

우의 적외선스펙트르해석결과로부터 생물분해성수지의 주성분은 PBT이며 PLA와 농마 그리고 충전제로서 탄산칼슘과 활석이 들어있다는것을 알수 있다.

생물분해성수지속의 유기물질들의 정량 생물분해성수지속에 들어있는 유기물질들의 함량을 결정하기 위하여 함량이 각이한 PBT와 PLA, 농마의 혼합시료로부터 얻은 적외선스펙트르자료기지를 리용하였다. 대표적으로 시편과 PBT, PLA, 농마함량이 각각 70, 20, 10%인 혼합시료의 적외선스펙트르는 그림 3과 같다.

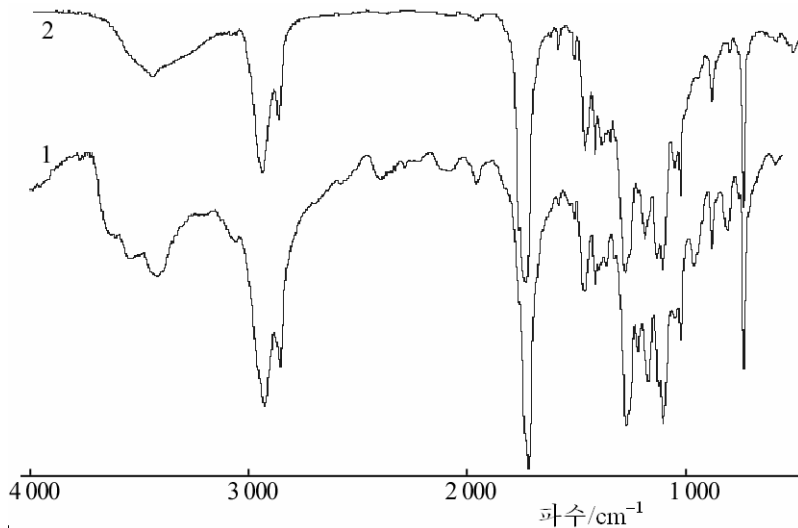


그림 3. 시편(1)과 PBT, PLA, 농마함량이 각각 70, 20, 10%인 혼합시료(2)의 적외선스펙트르

PLS회귀에서 매 성분들에 대한 최적회귀인자수를 결정하기 위하여 하나남김법에 의한 교차평가를 진행하여 교차검정의 2제곱평균오차(Root Mean Square Error of Cross Validation: RMSECV)값이 최소로 되는 인자수를 선택하였다. 생물분해성수지의 PLS인자수에 따르는 성분별 RMSECV값의 변화는 그림 4와 같다.

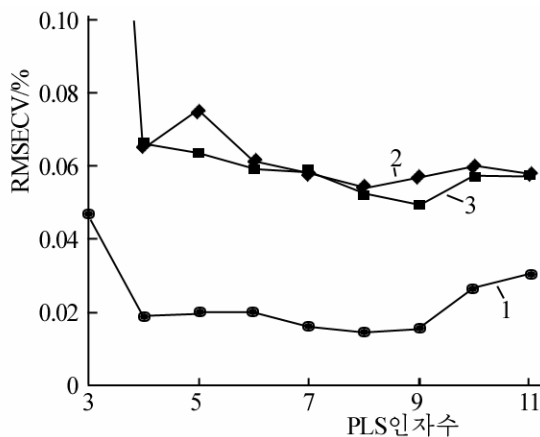


그림 4. PLS인자수에 따르는 성분별 RMSECV값의 변화  
1-농마, 2-PLA, 3-PBT

그림 4에서 매 성분별로 RMSECV값이 최소로 되는 최적PLS인자수는 PBT 9, PLA 8, 농마 8이라는것을 알수 있다. 해당 성분들의 최적PLS인자수를 리용하여 검량모형을 작성하고 PCR와 PLS회귀분석법으로 얻은 생물분해성수지(폴색, 흰색)속의 유기물질정량분석결과는 표와 같다.

표. PCR와 PLS회귀분석법으로 얻은 생물분해성수지속의 유기물질정량분석결과

| 분석방법  | 성분  | 인자수 | RMSECV/% | 함량/%  |       |
|-------|-----|-----|----------|-------|-------|
|       |     |     |          | 폴색    | 흰색    |
| PLS회귀 | PBT | 9   | 0.049 6  | 48.32 | 41.57 |
|       | PLA | 8   | 0.056 8  | 29.11 | 43.13 |
|       | 농마  | 8   | 0.014 5  | 22.57 | 15.30 |
| PCR   | PBT | 3   | 0.089 2  | 48.51 | 42.49 |
|       | PLA | 3   | 0.067 8  | 28.62 | 41.70 |
|       | 농마  | 3   | 0.026 2  | 22.87 | 15.81 |

표에서 보는바와 같이 PCR와 PLS회귀분석법으로 얻은 생물분해성수지속의 유기물질 함량분석결과를 비교하여보면 PLS의 결과가 PCR보다 더 작은 RMSECV값을 준다는것을 알수 있다. 따라서 PLS회귀분석법으로 구한 함량을 분석값으로 하였다. 즉 수지속에 들어있는 무기물질을 제외한 나머지유기물질들의 함량은 폴색시편에서 PBT 48.32%, PLA 29.11%, 농마 22.57%이며 흰색시편에서는 PBT 41.57%, PLA 43.13%, 농마 15.30%이다.

## 맺 는 말

푸리에변환적외선분광법을 리용하여 생물분해성수지에 들어있는 유기물질들의 조성을 분석하는 방법을 확립하였다.

생물분해성수지의 적외선스펙트르에서 1 800~1 600cm<sup>-1</sup>구역을 흡수띠분해하여 폴리젓산의 존재를 확인하였으며 부분최소2제곱(PLS)회귀분석법으로 시료속의 유기물질들을 정량하였다.

## 참 고 문 헌

- [1] B. Stuart; Polymer Analysis, John Wiley & Sons, 28~29, 2002.
- [2] G. Socrates; Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, John Wiley & Sons, 11, 2001.
- [3] D. Silva et al.; Chemical Engineering Journal, 340, 9, 2018.

주체109(2020)년 7월 5일 원고접수

## **The Component Analysis of Biodegradable Plastics by FT-IR Spectrometry**

*Ri Su Bom, Kim Kum Hui*

We established the component analytical method of biodegradable plastics by FT-IR spectrometry. We confirmed the presence of polylactic acid in the biodegradable plastics by resolving the peak in the range from 1 800 to 1 600 $\text{cm}^{-1}$  and determined the contents of the organic substances by using PLS.

Keywords: FT-IR spectrometry, polylactic acid