

## 핵자기공명분광법을 이용한 하이드라자이드계 POM 포름알데히드 저감제의 함량분석

임유진 · 정찬호\* · 이금향\* · 김유라 · 유효연 · 안상두†

중앙대학교 화학과, \*현대자동차 재료분석팀

(2018년 12월 6일 접수, 2019년 1월 7일 수정, 2019년 1월 7일 채택)

### The Content Analysis of Hydrazide-Based Formaldehyde Reducing Agent for POM Using <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy

Yoojin Lim, Chan Ho Jeong\*, Keum Hyang Lee\*, Yura Kim, Hyo-Yeon Yu, and Sangdo Ahn†

Department of Chemistry, Chung-Ang University, Seoul 06974, Korea

\*Materials Technology & Analysis Team, Hyundai Motors Company, Hwaseong-Si 18280, Korea

(Received December 6, 2018; Revised January 7, 2019; Accepted January 7, 2019)

**초록:** Polyoxymethylene(POM)은 포름알데히드를 단량체로 하는 고분자로, 물리적 물성이 우수하나 열적 안정성은 낮아 쉽게 분해가 일어나며 이로 인해 포름알데히드를 발생한다. POM으로부터 방출되는 포름알데히드의 배출량을 줄이기 위해 이와 반응성이 좋은 질소 화합물들이 첨가제로 사용되고 있다. 본 연구에서는 <sup>1</sup>H NMR 분광법을 이용하여 저취(low odor) POM 공중합체에 첨가된 포름알데히드 저감제인 하이드라자이드계 화합물의 상대적 함량을 간단하게 분석하는 기법을 개발하였다. 분석 시료에 과량의 포름알데히드를 가하여 포함된 전체 하이드라자이드기를 NMR 스펙트럼에서 분석이 용이한 하이드라존으로 변환하는 방법을 적용하였고, 이러한 분석법을 통하여 95% 수준의 정확도로 하이드라자이드 첨가제의 정량분석이 가능함을 확인하였다.

**Abstract:** Polyoxymethylene (POM) is a polymer composed of formaldehyde as a monomer and has excellent physical properties. However, it has low thermal stability and is easily decomposed, thereby generating formaldehyde. In order to reduce the emission of formaldehyde from POM, nitrogen compounds are used as a reducing agent. In this study, a simple method of analyzing the content of hydrazide compounds, a formaldehyde reducing agent, added to a low odor POM copolymer was developed using <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. An excess amount of formaldehyde was added to the analytical sample to convert the entire hydrazide group to a hydrazone which is easy to analyze in <sup>1</sup>H NMR spectrum. It was confirmed that the quantitative analysis of hydrazide additive was possible with accuracy of 95% level.

**Keywords:** NMR, polyoxymethylene, formaldehyde reducing agent, hydrazide, hydrazone.

## 서 론

폴리아세탈(polyacetal)이라고도 알려져 있는 POM(polyoxymethylene)은 포름알데히드를 단량체로 하는 열가소성 플라스틱으로, 기계적, 열적, 화학적, 전기적 특성 등이 우수하면서도 가벼운 질량을 가지고 있기 때문에 차량 경량화를 위한 금속 대체품으로 각광받고 있다.<sup>1,3</sup> 그러나 열적으로는 안정성이 낮은 특성을 가지고 있어, 불안정한 헤미아세탈(~O-CH<sub>2</sub>OH) 말단기에서부터 고분자 풀림 현상(unzipping, depolymerization)이 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>4,5</sup> 이 과정에서 고분자의 모폴로지와 화학적 구성 등에 비가역적인 변화

가 발생하여 소재의 물성에 부정적인 영향을 준다. 이러한 POM의 풀림 현상을 막기 위해 말단기를 캡핑(capping)하거나, 공단량체(co-monomer)를 사용하여 POM 사슬 내에 C-C 결합을 도입하는 방법이 사용되고 있다.<sup>6</sup>

POM의 고분자 풀림 현상으로 인해 발생하는 문제는 제품의 물성 저하뿐만 아니라 분해 산물로 포름알데히드가 발생한다는 것이다. 포름알데히드는 인체 건강에 악영향을 끼치는 휘발성유기화합물질(volatile organic compounds, VOCs)로 규정되어 전세계적으로 배출량 규제를 받고 있다.<sup>7,9</sup> POM 분해를 방지하기 위하여 펠렛 제조 단계에서 말단기 캡핑 및 공단량체를 사용함으로써 일정 수준의 포름알데히드 배출 감소 효과를 얻을 수 있지만, 성형 단계에서 펠렛의 가열 및 용융 과정에 의해 불안정한 사슬 말단이 생성되고 포름알데히드가 방출될 수 있다. 또한 제품화된 소재의 사용과정에서도

†To whom correspondence should be addressed.  
sangdooh@cau.ac.kr, ORCID 0000-0003-3803-9210  
©2019 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

이러한 방출이 발생할 수 있으므로, 이러한 포름알데히드의 배출을 억제하기 위한 저감제(formaldehyde scavengers or reducing agents)를 첨가하는 방법이 사용되고 있다. 포름알데히드 방출을 줄인 저취(low order) POM에 사용되는 저감제로는 포름알데히드와 반응성이 좋은 질소계 화합물인 아민(amine), 이미드(imide), 하이드라자이드(hydrazide) 등이 있다.<sup>5</sup> 특히 상용화된 POM에는 하이드라자이드계 화합물이 많이 사용되는 것으로 알려져 있다.<sup>10-12</sup>

저취 사양의 POM 소재를 사용해야 하는 경우에는, 원료에 저감제가 얼마나 포함되어 있는지 그리고 추가적인 성형이나 사용과정에서 발생하는 포름알데히드를 제거할 수 있는 함량을 유지하고 있는지 등을 확인하는 것이 필요할 것이다. 본 연구에서는 하이드라자이드(R-C(=O)-NH-NH<sub>2</sub>) 작용기를 가지는 포름알데히드 저감제가 포함된 저취 사양의 POM 공중합체에서, 저감제의 함량을 쉽게 분석할 수 있는 <sup>1</sup>H NMR 기법을 개발하고자 한다. 이를 위하여 POM의 저취제로 사용되는 것으로 알려진 dodecanedioic dihydrazide가 포름알데히드와 반응하면 그 결과물로 하이드라존(hydrazone, R-C(=O)-NH-N=CH<sub>2</sub>)이 생성된다는 것을 GC/MS와 <sup>1</sup>H NMR 실험을 통하여 확인하였다. 특히 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼에서는 이렇게 생성된 하이드라존의 특징적 신호가 다른 신호들과 쉽게 분리되어 함량 산출에 적합하다는 것을 확인하였다. 이 저감제를 일정량 첨가한 POM 모델 시료에 포름알데히드를 가할 때 나타나는 하이드라존 <sup>1</sup>H NMR 신호의 변화를 통하여 저감제의 함량을 정확히 분석할 수 있음을 확인하였고, 저취 사양의 POM 시료에서도 이러한 분석법이 적용 가능함을 검증하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 본 연구에서는 구입한 포름알데히드 저감제 dodecanedioic dihydrazide(TCI)와 포름알데히드(Sigma-Aldrich)를 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 일반적으로 시판되는 포름알데히드는 중합반응(polymerization)을 방지하기 위해 10~15% 정도의 메탄올을 안정제로 포함하고 있으며, 37 wt% 농도 수용액 상태이다.

연구에 사용된 모든 POM은 1.5 wt%의 oxyethylene unit이 포함된 공중합체 시료로 극저온 분쇄기(JFC-300, Japan Analytical Industry Co., Ltd.)를 사용하여 분말 형태로 만든 후에 80 °C의 오븐에서 1시간 동안 건조시킨 후 사용하였다. 일반사양의 POM 공중합체에 2.0 wt%의 dodecanedioic dihydrazide를 배합하여 혼합물 형태의 모델시료를 제작하였다. 그리고 소형압출기(HAAKE-MiniLab II, Thermo Scientific)를 이용하여 215 °C에서 80 mm/min 속도로 압출하여 0.3과 0.5 wt%의 저감제가 포함된 저취 사양의 POM 제품시료를 제작하였다.

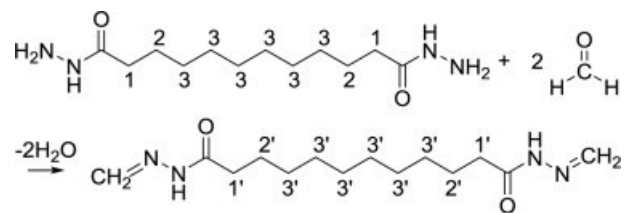
**<sup>1</sup>H NMR 측정.** NMR 측정을 위해 모든 시료들을 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol-*d*<sub>2</sub>(HFIP-*d*<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich)와 CDCl<sub>3</sub>(Sigma-Aldrich)를 5:1 부피비로 섞은 혼합 용매에 녹여서 사용하였다. 용해된 시료들은 5 mm o.d. NMR 튜브에 넣은 후, Varian VNS 600 NMR(600 MHz) 기기를 이용하여 분석하였으며 각 시료에 대하여 3회 반복 실험을 진행했다. <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼의 화학적 이동(chemical shift)은 CDCl<sub>3</sub> 용매에 포함된 TMS를 기준으로 표시하였다. 펄스 넓이(pulse width)는 45°를 사용하였으며 정량적 분석을 위하여 각 측정간 대기시간(delay time)은 10초 이상으로 하였다.

**GC/MS 측정.** GC/MS는 automatic liquid sampler가 장착된 Agilent GC7890B/5977A inert MSD 기기를 사용하였다. Carrier gas로 He를 사용하였고, gas flow를 1.0 mL/min, inlet temperature는 280 °C로 설정하였다. Mass spectrometer는 EI mode를 사용하였다. 저감제로 사용된 시료를 HFIP 용매에 10 mg/mL 농도로 녹여 측정하였고, GC/MS 분석에 사용된 모든 시료는 PTFE 시린지 필터(pore size 0.45 μm)를 이용하여 전처리하였다. Injection volume은 0.2 μL, split ratio는 1/20로 주입하였고 분석에 사용된 GC column은 HP-5ms(30m, 0.25mm i.d., 0.25 μm film thickness)이고, 오븐 온도는 초기에 50 °C로 설정하여 3분 동안 등온으로 유지한 후, 10 °C/min의 기울기로 280 °C까지 올린 후, 20분간 유지하였다.

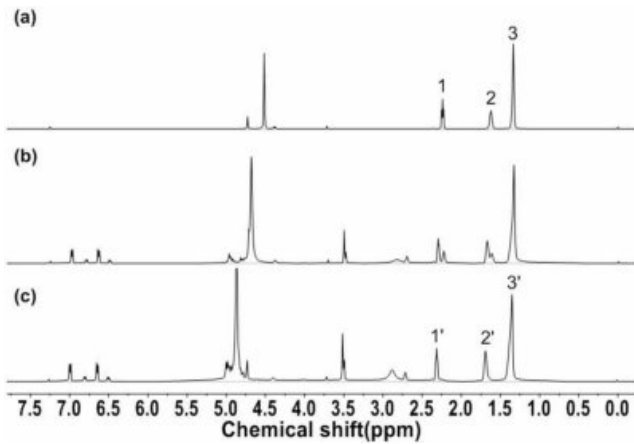
## 결과 및 토론

**포름알데히드 저감제와 포름알데히드와의 반응.** 포름알데히드 저감제에 존재하는 하이드라자이드 작용기는 포름알데히드와 반응하여 하이드라존을 형성하는 것으로 알려져 있다.<sup>8</sup> 본 연구에서 저감제로 사용된 dodecanedioic dihydrazide의 경우에도 포름알데히드와의 반응에 의해 dodecanedioic dihydrazone으로 전환되는 것을 <sup>1</sup>H NMR과 GC/MS 실험으로 확인하였다.

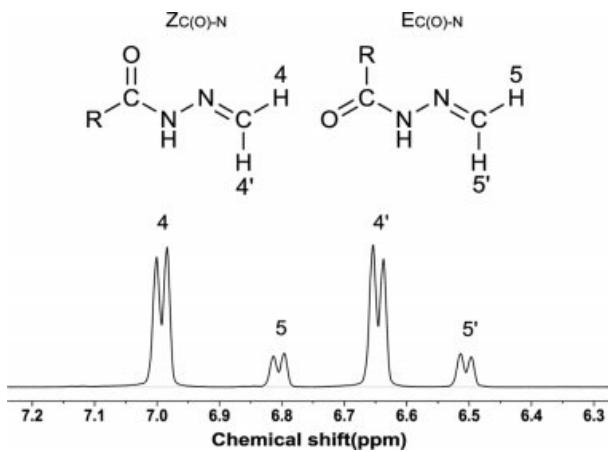
Dodecanedioic dihydrazide를 25 mg/mL 농도로 제작하여 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼을 얻은 후에, 동일 시료에 포름알데히드를 가하여 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼을 얻었다. 두 물질이 반응하여 하이드라존이 형성됨에 따라 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼상에서 관측할 수 있는 변화는 크게 두 가지이다. 먼저 하이드라존이 형



**Scheme 1.** Reaction of dodecanedioic dihydrazide with formaldehyde to form dodecanedioic dihydrazone.



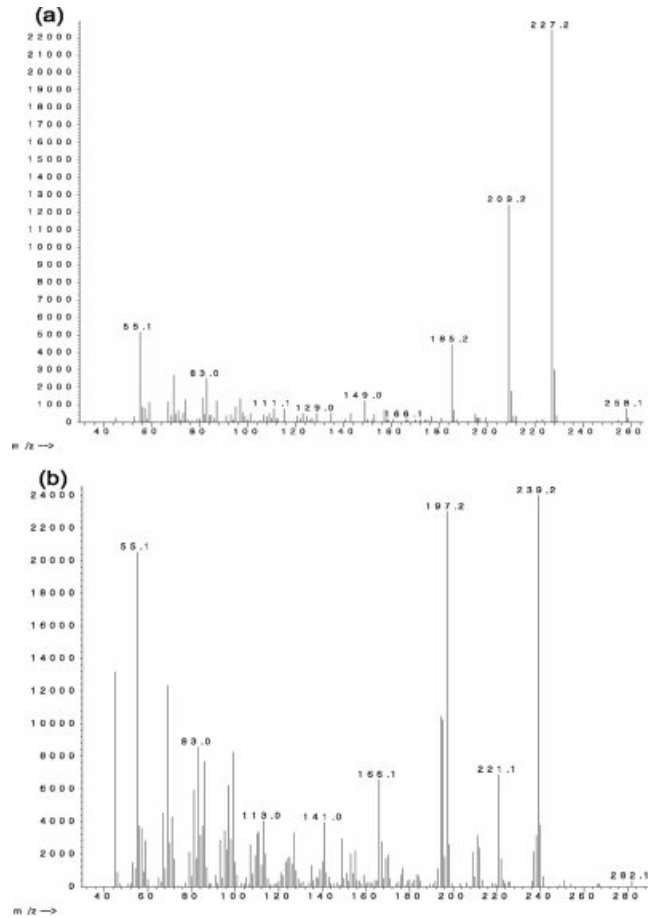
**Figure 1.** <sup>1</sup>H NMR spectra of (a) free dodecanedioic dihydrazide, and its mixtures with (b) 5 μL; (c) 10 μL of formaldehyde. When 10 μL of formaldehyde was added, all of the hydrazide was converted to hydrazone. Peak numbers refer to Scheme 1.



**Figure 2.** Partial <sup>1</sup>H NMR spectrum of hydrazone with its isomeric structures.

성되면서 화학적 환경에 변화가 발생하는 1번과 2번 수소 피크들이 2.23 ppm에서 2.30 ppm으로, 1.62 ppm에서 1.68 ppm으로 각각 이동하였다. 하이드라존 작용기와 상대적으로 거리가 먼 3번 수소 피크의 화학적 이동의 변화는 나타나지 않았다. Figure 1에서 관측되는 것과 같이 폼알데히드를 가함에 따라 하이드라존이 생성되면서 낮은 자장(downfield)으로 이동한 신호가 생성되고, 과량의 폼알데히드가 가해지면 하이드라존 신호만 관측된다.

다음으로는, 하이드라존이 형성됨에 따라 6.5~7.0 ppm에 RCONHN=CH<sub>2</sub> 작용기의 신호가 새롭게 생성되는 것이다. 두 개의 CH<sub>2</sub> 수소들은 N=C 이중결합으로 인해 서로 다른 화학적 이동을 가짐과 동시에 스핀-짝지움(spín-coupling)에 의해 각각 이중선(doublet)으로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라, Figure 2에서와 같이 이중선 신호가 두 쌍으로 나

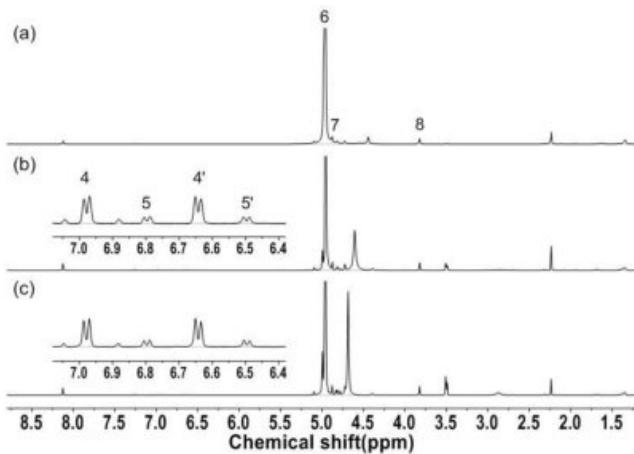


**Figure 3.** GC/MS spectra of (a) free dodecanedioic dihydrazide; (b) its mixture with excess of chloroform.

타나는 것을 확인할 수 있는데, 이는 인접한 아마이드 결합의 제한적인 회전(restrict rotation)으로 인해 구조이성질체가 형성되기 때문이다.<sup>13</sup>

Dodecanedioic dihydrazide(mw=258)와 폼알데히드와의 반응으로 dodecanedioic dihydrazone(mw=282)이 생성되는 것을 GC/MS 분석에서도 확인할 수 있었다. 용매에 녹인 저감제 시료를 제작하여 GC/MS를 측정 한 뒤, 이 시료에 과량의 폼알데히드를 추가한 후 GC/MS 분석을 다시 진행하였다. 두 분자의 유사한 구조로 인하여 머무름 시간(retention time)의 큰 변화는 없었지만, Figure 3에서와 같이 분자이온(molecular ion)을 포함한 질량 스펙트럼의 변화를 통해 dodecanedioic dihydrazone이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

**POM 모델시료 내 폼알데히드 저감제의 정량분석.** POM 공중합체 분말에 일정 비율의 저감제를 혼합하여 제작한 모델 시료의 경우에는, Figure 4에서 확인하는 것과 같이 초기 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼에는 하이드라존 피크는 나타나지 않는다. 이는 모델 시료 제작 과정에서 고온에 노출되는 일이 없으므로 고분자 풀림 현상이 일어나지 않았을 것으로 추정되고, 따



**Figure 4.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) the initial POM model sample and the sample after addition of 3  $\mu\text{L}$  (b); 5  $\mu\text{L}$  (c) formaldehyde.

라서 포름알데히드 발생이 없었기 때문에 하이dra존 역시 생성되지 않았기 때문이다.

POM 공중합체 모델시료에 존재하는 저감제 함량을 정량적으로 분석하기 위해서는 저감제의 지방족 사슬(aliphatic chain) 영역(1.3~2.3 ppm)의 피크를 이용할 수 있다. 하지만, 이 영역에는 POM 공중합체의 말단기를 비롯하여 다른 첨가제의 피크가 같이 나타나기 때문에 상대적으로 소량인 저감제의 함량을 정확히 결정하기가 어렵다. 이와 달리, 하이dra존 특성 피크가 나타나는 6.4~7.1 ppm 영역에서는 다른 피크와의 겹침이 일어나지 않으므로(Table 1 참조) 하이dra자이드계 저감제의 정량 분석을 위하여 이 특성 피크를 이용하는 것이 효과적이다. 따라서 하이dra자이드계의 저감제를 포함하고 있는 POM 공중합체 모델시료에 포름알데히드를 가하여 하이dra존으로 전환시킨 후에, 해당 신호의 분석을 통하여 저감제 함량을 정량적으로 분석하였다.

Figure 1에서 dodecanedioic dihydrazide가 과량의 포름알데히드와 반응하면 모든 하이dra자이드기가 하이dra존으로 전환된다는 것을 지방족 사슬 영역의 피크가 모두 낮은 자장으로 이동되는 것으로 확인하였다. 그러나 실제 POM 시료에서 저감제의 지방족 사슬 영역은 다른 피크들과 겹침으로 인하여 반응의 완결을 명확히 확인하는 것이 곤란하므로, 하이dra존 피크의 적분비 증가가 없을 때까지 과량의 포름알데히드를 가하여 줌으로써 모든 하이dra자이드기(hydrazide group)가 하이dra존으로 바뀌도록 해야 한다. Figure 4에 나타난 것과 같이 2.0 wt%의 저감제를 포함한 POM 모델시료의 경우에 3  $\mu\text{L}$ 의 포름알데히드를 가하면 대부분의 하이dra자이드가 하이dra존으로 전환되었고, 5  $\mu\text{L}$  이상의 포름알데히드를 더 가해주었을 때 해당 피크의 적분비가 증가하지 않는 것을 확인하였다.

NMR 신호는 해당 성분의 몰농도에 비례하므로, 하이dra

**Table 1. Peak Analysis of POM  $^1\text{H}$  NMR Spectrum<sup>14</sup>**

Peak No.	Chemical shift (ppm)	Chemical formula moiety	Monomer sequence <sup>a</sup>
4	6.978(d)	$Z_{C(O)-N}-NH-N=CH_2$	
4'	6.642(d)		
5	6.796(d)	$E_{C(O)-N}-NH-N=CH_2$	
5'	6.497(d)		
6	4.960	$-CH_2O-CH_2O-CH_2O-$	$-MMM-$
7	4.877	$-CH_2O-CH_2CH_2O-$	$\underline{ME}$
8	3.824	$-CH_2O-CH_2CH_2O-CH_2O-$	$-MEM-$

<sup>a</sup>The notation 'M' and 'E' mean oxymethylene and oxyethylene unit, respectively.

존 피크와 POM 주사슬(main chain) 피크의 적분비를 이용하면 저감제의 상대적 몰비(molar ratio)를 구할 수 있으며, 사용한 저감제의 분자량을 알면 무게백분율(wt%)을 산출할 수 있다. 각각의 하이dra자이드가 하나의 포름알데히드 분자와 결합할 수 있으므로, 저감제의 구조에 상관없이 POM 단량체 대비 하이dra존의 몰비를 알게 되면 반응 전 저취 사양시료의 포름알데히드 저감 능력을 평가할 수 있을 것이다.

Figure 4의  $^1\text{H}$  NMR 실험결과를 바탕으로 2.0 wt%의 dodecanedioic dihydrazide 저감제가 포함된 POM 모델시료의 저감제 함량을 분석한 결과, POM 단량체 대비 저감제의 몰비는 100:0.22로 계산되었다. 하지만, 하나의 저감제 분자에 두 개의 하이dra자이드기가 존재하므로 실질적인 저감 능력을 나타내는 하이dra자이드기의 몰비는 100:0.44라 할 수 있다. 몰비의 계산에는, 사용된 POM 모델시료가 1.5%의 oxyethylene 단위를 포함하는 공중합체이지만, 고분자 풀림에 의해 포름알데히드를 발생시키는 oxymethylene 단위( $-OCH_2-$ ) 사슬의 신호인 4.960과 4.877 ppm 피크(6, 7번)의 적분값만 사용하였다. 따라서 이 결과는 전체 중 0.44%의 oxymethylene 단위에서 풀림 현상이 발생해 만들어내는 포름알데히드와 반응할 수 있는 저감제가 시료에 포함되어 있음을 의미한다. 이러한 몰비의 산출은 저감제의 구조나 분자량을 모르는 경우에도 얼마나 많은 비율의 하이dra자이드기가 존재하는지를 확인할 수 있을 방법이다.

POM 공중합체에 포함된 전체 저감제의 무게백분율은 각 단위의 피크 적분비와 분자량 및 단량체 분자량(unit molecular weight)을 이용한 식 (1)로 산출할 수 있다.

$$\frac{I_H \times MW_H}{I_M \times MW_M + I_E \times MW_E + I_H \times MW_H} \times 100 \quad (1)$$

수식에서  $I_M$ ,  $I_E$ ,  $I_H$ 는 각각 oxymethylene(6번과 7번), oxyethylene(8번), 하이dra존(4번과 5번) 피크의 적분값을 해당 수소수로 각각 나눈 단위 적분비로 몰비 산출에도 사용된 값이다. 각 단위 적분비에 각 단량체의 분자량( $MW_M$ ,  $MW_E$ )

과 저감제 분자량( $MW_H$ )을 곱하여 더한 값을 기준으로 저감제의 무게백분을 산출하였다. POM 모델 시료에서 NMR 측정값을 수식에 대입한 결과 1.9 wt%의 저감제가 함유된 것으로 분석되었다. 이는 모델 시료 제작에 사용된 2.0 wt%의 95% 수준의 측정값이다.

**저취 사양 POM 내 폼알데히드 저감제의 정량분석.** 하이드라이드계 저감제와 이를 혼합한 POM 모델시료에 대한 분석을 통하여, 폼알데히드와 반응한 하이드라존 신호를 이용한 저감제 함량 분석법이 유효함을 확인하였다. 이러한 분석법을 실제 POM 소재에서도 적용가능한지 검증하기 위하여, dodecanedioic dihydrazide가 0.3와 0.5 wt% 포함된 저취 사양 POM 공중합체 시료에서 저감제의 함량을 분석하였다.

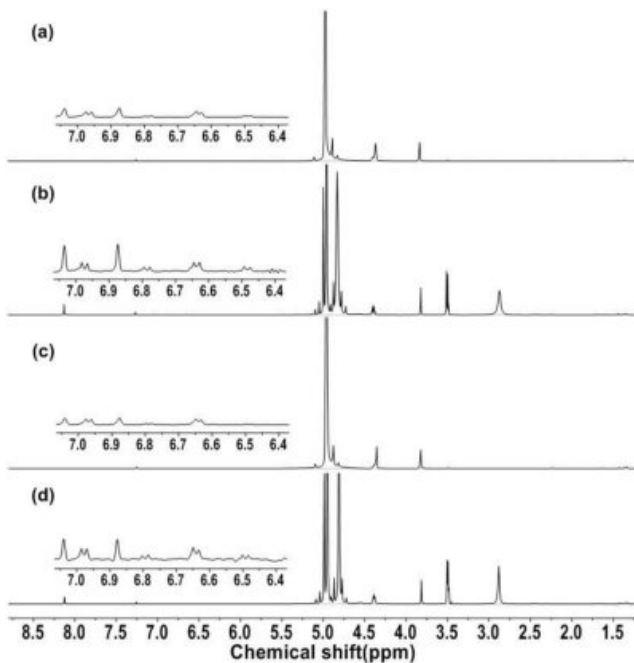
Figure 5는 두 가지 저취 POM 공중합체 제품 시료에 대한  $^1H$  NMR 스펙트럼으로 과량의 폼알데히드를 가하기 전후의 변화를 보여주고 있다. 저감제를 단순히 혼합하였던 모델 시료에서와는 달리, 추가적으로 폼알데히드를 가하기 전에도 6.5~7.0 ppm 부근에서 하이드라존 피크가 이미 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 저취 POM 시료의 사출성형 과정에서 고온에 노출되면서 발생한 폼알데히드와 저감제의 반응으로 하이드라존이 형성되었기 때문이다. 폼알데히드 저감제가 포함된 저취 POM 공중합체 제품의 경우에는 사양(spec)에 부합하는 저감제가 포함되어 있는지 확인하는 것이

필요하다. 또한 추가적 성형 공정이나 사용 과정에서 폼알데히드의 발생을 효과적으로 억제하는 데 필요한 저감제가 얼마나 잔류하는지 확인하는 것도 중요하다.

저취 POM의 사양을 검증하고 잔류하는 저감제의 함량을 분석하기 위하여, 초기 시료의  $^1H$  NMR을 측정하여 시료 제조를 위한 공정 및 보관과정에서 발생한 하이드라존의 함량을 먼저 산출하였다. 여기에 과량의 폼알데히드를 가하여 잔류하는 저감제 모두를 하이드라존으로 전환시킨 후에  $^1H$  NMR을 다시 측정하여 저취 POM 공중합체 시료 제조에 사용된 저감제의 총 함량을 구하였다. 이렇게 구한 전체 저감제의 함량에서 초기 발생한 하이드라존의 양을 빼줌으로써 제품 시료에 잔류하는 저감제의 양을 산출할 수 있었다.

앞의 모델시료에서와 같이, 저감제의 정확한 구조를 알지 못하는 경우라 할지라도 하이드라자이드 형태의 저감제가 포함된 시료라면 POM의 oxymethylene unit와 하이드라존 피크의 적분비를 활용하여 상대적 몰비를 산출할 수 있다. 본 연구에 활용된 0.3 wt% 저감제를 포함한 저취 POM의 경우, POM 단량체 대비 초기 하이드라존의 몰비는 100:0.022으로 산출되었고, 과량의 폼알데히드(10  $\mu$ L)를 가한 후의 몰비는 100:0.031로 확인되었다. 이를 통하여 처음 시료에서 하이드라존으로 전환되지 않고 잔류하는(residual) 저감제의 몰비가 100:0.009 임을 계산할 수 있다. Table 2에 제시한 것과 같이 0.5 wt% 저감제를 포함한 저취 사양 POM의 경우에 동일한 방법으로 산출하면, 초기에 잔류하는 저감제의 몰비는 100:0.031이고 전체 함량은 100:0.051로 계산되었다. 잔류하는 저감제의 양은 전체 함량에 비례하지만, 저감제의 함량 차이에 상관없이 초기 하이드라존의 함량은 비슷하게 관측되었다. 이는 두 가지 사양의 POM 시료에서 동일한 성형 과정에서 발생한 폼알데히드 양이 유사하다는 것을 의미한다.

모델 시료에서와 같이  $^1H$  NMR 피크의 적분비와 식 (1)을 이용하여 전체 저감제의 무게백분율을 산출한 결과, 저감제의 함량이 0.3 wt% 사양인 POM 시료에서는 0.29 wt%로 0.5 wt% 사양에서는 0.47 wt%로 각각 계산되었다. 이러한 결과를 통하여 실제 저취 사양의 POM 시료에서도 모델시료에서와 비슷한 수준의 정확도로 저감제 함량을 산출할 수 있다는 것을 확인하였다.



**Figure 5.**  $^1H$  NMR spectra of low odor POM copolymer samples containing (a, b) 0.3 wt%; (c, d) 0.5 wt% of dodecanedioic dihydrazide as a formaldehyde reducing agent. Note that (a, c) are the spectra of initial samples, while (b, d) are the spectra obtained after addition of excess formaldehyde (10  $\mu$ L) to each sample.

**Table 2.** Contents of Formaldehyde Reducing Agent (Dodecanedioic Dihdrazide) in Low Odor POM Copolymer Samples Analyzed by  $^1H$  NMR Experiments

POM (spec)	Molar ratio <sup>a</sup>		Weight percent (wt%)	
	Residual	Total	Residual	Total
0.3 wt%	0.009±0.002	0.031±0.003	0.08±0.01	0.29±0.02
0.5 wt%	0.031±0.002	0.051±0.003	0.30±0.02	0.47±0.02

<sup>a</sup>The molar ratio was calculated based on the POM content of 100.

## 결 론

본 연구에서는 하이드라자이드 계열의 POM의 포름알데히드 저감제 함량을 정량적으로 분석하는 방법으로 시료에 과량의 포름알데히드를 가하여 하이드라자이드를 모두 하이드라존으로 전환시킨 후에 이에 해당하는 <sup>1</sup>H NMR 신호를 이용하는 방법을 제시하였다. 이 방법은 하이드라자이드 저감제의 종류와 상관없이 발생하는 포름알데히드를 저감할 수 있는 작용기의 함량을 정확히 측정할 있으며, 저감제의 종류를 아는 경우에는 무게비도 손쉽게 산출할 수 있어서 제품의 사양을 확인하는데 활용할 수 있다.

이러한 분석법을 확인하기 위하여 저취 POM에 저감제로 사용되는 dodecanedioic dihydrazide이 혼합한 POM 모델시료를 제작하여 적용하였다. 또한 저취 사양의 POM 제품시료에서 검증을 통하여 분석법의 활용 가능성도 점검하였다. 모델시료와 저취 POM 시료에 적용한 결과, 95% 수준의 정확도를 가지는 분석법임을 확인할 수 있었다.

**감사의 글:** 이 논문은 2017년도 중앙대학교 CAU GRS 지원과 현대자동차 산학협동연구 지원에 의한 것입니다.

## 참 고 문 헌

1. N. Hopkinson, R. J. M. Hague, and P. M. Dickens, *Rapid manufacturing: An Industrial Revolution for the Digital Age*, John Wiley & Sons Inc., Chichester, 2006.
2. K. J. Penick, L. A. Solchaga, J. A. Berilla, and J. F. Welter, *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, **75A**, 168 (2005).
3. Y. Duan, H. Li, L. Ye, and X. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 3085 (2006).
4. J. D. Viroso, *Polyoxymethylene (POM; Polyacetal)*, Nexant Inc., November, 2011.
5. S. Lüftl, P. M. Visakh, and S. Chandran, Editors, *Polyoxymethylene handbook: structure, properties, applications, and their nanocomposites*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, 2014.
6. P. Ortmann, I. Heckler, and S. Mecking, *Green Chem.*, **16**, 1816 (2014).
7. M. Krzyzanowski, J. J. Quackenboss, and M. D. Lebowitz, *Environ. Res.*, **52**, 117 (1990).
8. K. McAdam, H. Kimpton, S. Essen, P. Davis, C. Vas, C. Wright, A. Porter, and B. Rodu, *Chem. Cent. J.*, **9**, 13 (2015).
9. G. Pan, H. Li, and Y. Cao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 577 (2004).
10. S. Nagai, A. Okamura, and D. Sunaga, U.S. Patent US7897672B2 (2011).
11. K. M. Kang, S. G. Park, and E. H. Park, Korea Patent KR101747911B1 (2017).
12. M. Oshima, K. Fujimoto, M. Nagai, H. Nawata, K. Sato, and R. Tamaki, U.S. Patent US9850367B2 (2017).
13. G. Palla, G. Predieri, and P. Domiano, *Tetrahedron*, **42**, 3649 (1986).
14. T. Ogawa, W. Ishitobi, and K. Jinta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 87 (1989).