

고분자 연구의 NMR 기술 이용(Ⅱ)

^{13}C -nmr 과 그 응용^{1,2,3}

윤 창 주*

I. 서 론

고분자 물질은 오늘날의 우리 생활에서 없어서는 안될 필수적인 물질이 되어버린 것은 주지의 사실이다. 고분자 물질을 이용함으로써 많은 산업을 개척시켰고 여러 분야에서 질이 좋은 고분자질로 인정되었다. 이러한 고분자 물질의 분자구조를 이해하는데 훌륭한 방법들이 개발 이용되어 왔으나 nmr 기술의 출현은 더욱 자세한 분자세계를 알아보는데 도움을 주었다. 더욱 지난 10 년간에 개발된 pulsed-Faurier transform ^{13}C nmr 은 고분자 물질의 분자구조 이해에 더 많은 정보를 제공하여 많은 진전을 보게 하였다. 즉 고분자 물질의 물리적인 성질이 분자구조에 따라 변한다는 사실을 더욱 더 합리화 시킬 수 있음으로 해서 더 효과적인 자질의 고분자를 생산하게 되었다. 이번 총설에서도 여러 산업 분야에서 중요한 몇 가지 고분자 물질의 분자 구조를 자세히 알아 보는데 도움이 될 수 있도록 하여 보았다.

고분자 사슬에서 단분자 단위가 동일하다면 즉 비대칭 중심이 없다면 그 구조는 유일한 것으로 polyethylene 을 대표적인 예로 들 수 있다. 그러나 고분자 사슬에 한 종류 이상의 단위가 들어 있다면 고분자(A, B의 copolymer 또는 A, B, C의 terpolymer 라고 부른다)는 단분자순서분포(monomer sequence distributin)를 가지고 있다고 한다. m. s. d 는 동일 단분자 만으로 되어 있는 중합체에서도 나타날 수 있다. 이 경우에는 단분자가 중합체 사슬에 다른 방법으로 끼어 들게 된다. 이를테면 polybutadiene 은 cis, trans

및 vinyl 단분자 단위를 고분자 사슬에 포함하고 있는 terpolymer 이다.

한 중합체의 단위가 비대칭 중심을 가지고 있다면 tacticity 가 나타난다. 이는 비대칭 중심의 상대적인 배열(configuration)을 기술하는 것이다. 만약 이들이 모두 동일 하다면 그 중합체는 isotactic 이며, 중심이 반대편에 하나 건너 나타난다면 그 중합체는 syndiotactic 이며, 순서가 제멋대로면 그 중합체는 heterotactic 또는 atactic 이라고 한다.

단분자 순서와 tacticity 는 모두 triads 라는 개념으로 편이상 설명하고 있다. 따라서 styrene 과 methyl methacrylate 은 20종류의 서로 다른 tactic 단분자 순서의 triads 로 나타날 수 있다.

II. ^{13}C -nmr^{1,2}

1. 탄소핵 자기공명⁴

탄소의 동위원소 중 ^{13}C 만이 스핀수 $\frac{1}{2}$ 인 I 를 가지고 있다. 즉 ^{13}C 만이 핵자기모멘트를 가지고 있어 탄소의 핵자기공명 연구는 ^{13}C 핵에 국한하고 있다. 그러나 ^{13}C 핵은 그의 고유 자기모멘트가 매우 적어 두 에너지 준위 사이의 에너지 차 값도 매우 작다. 이를테면 23,000G 에서 ^{13}C 의 핵자기 공명 진동수가 25MHz 이다. Boltzmann 분포에 따른 두 에너지 준위 사이의 스핀수 차는 양성자의 경우보다 훨씬 작으며 따라서 감도를 더욱 낮게한다. 더욱 ^{13}C 동위원소는 자연에 겨우 1 % 밖에 없으므로 ^{13}C 핵을 검출하는 문제에 있어 양성자의 경우 보다 100배 이상의 힘든 점이 있다.

감도의 문제는 ^{13}C -nmr 연구에 계속 머물고 있는 난점이다. 기기가 앞으로 계속 개발 개선된

* 성심여자대학 화학과

다고 하여도 ^1H 에 대한 ^{13}C 의 위치는 그대로 머물 것이다. 원래 ^{13}C 핵의 연구는 이러한 난점 때문에 소수의 연구진에 의해 이루어져 왔으며 비교적 간단한 계에 국한하여 연구되어 왔다. 그러나 nmr 기술의 발전으로 signal-to-noise 비를 증가시킬 수 있었으며 간단한 화합물을 짧은 시간에 조사 연구할 수 있게 되었고 복잡한 화합물의 경우에도 상당한 시간을 소비하면 스펙트럼을 얻을 수 있게 되었다. ^{13}C nmr 분광기가 시판되자 이 분야의 연구는 폭발적으로 진행되었다. 오늘날에 와서는 200 mg 정도의 시료를 가지고도 자연 존재비의 ^{13}C 스펙트럼을 쉽게 얻을 수 있게 되었으며 고분자 분야에도 대단한 응용이 진행되고 있다.

^{13}C 의 화학적 이동은 양성자의 것 보다 훨씬 더 넓은 영역에 퍼져 있다. 양성자의 것은 12 ppm 정도지만 ^{13}C 의 것은 약 300 ppm 이나 된다. 또한 선나비(line width)가 대단히 좁아 nmr 신호의 분해능이 훌륭하다.

그림 1에 styrene-methyl methacrylate 혼성중합체

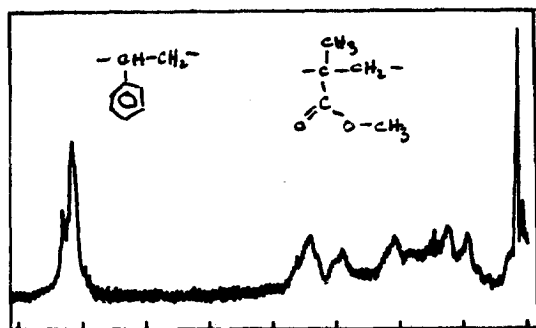


그림 1. Styrene-methyl methacrylate 혼성중합체 (40:60)의 양성자 nmr 스펙트럼, 용매 C_6D_6 , 표준물질 TMS

합체의 양성자 nmr 스펙트럼을 보였는데 nmr 봉우리가 넓게 나타나 구조에 관한 정보는 많지 않다. 그림 2에 같은 시료에 대한 ^{13}C nmr 스펙트럼을 보였다. 양성자를 decoupling 시킨 ^{13}C nmr 봉우리는 대단히 뾰족하다. 스펙트럼의 각 봉우리를 지정하기 위해 양성자가 coupling 되어 있는 스펙트럼을 함께 사용한다. 수소가 붙어 있지 않은 탄소원자에 의해 나타나는 봉우리는

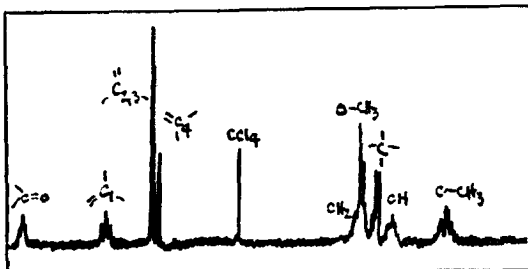


그림 2. Styrene-methyl methacrylate 혼성중합체 (40:60)의 ^{13}C -nmr 스펙트럼 : ^1H -decoupled

coupled 스펙트럼에서도 변하지 않고 그대로 나타나며 한 개의 수소와 결합한 것은 coupled ^{13}C -nmr 스펙트럼에서 이중선으로 나타난다. $\text{O}-\text{CH}_3$ 와 CH_3 봉우리는 사중선으로 나타나며 메틸탄소 원자에 해당하는 봉우리는 decoupled 스펙트럼에서 단일선으로 나타나지 않는데 이 이유는 tacticity 효과 때문인데 물론 다른 탄소원자에서도 관찰되고 있다⁵.

2. pulsed Fourier Transform nmr⁶

앞에서도 언급한 바와 같이 ^{13}C -nmr의 난점은 감도문제이다. 감도를 증대시키는 방법으로는 전자기 복사의 강도를 증대하면 될 것이나 이렇게 하면 Boltzmann 차가 줄어들게 되어 문제가 생긴다. 핵이 높은 에너지 상태에서 낮은 에너지 상태로 외부에서 가한 복사선과는 관계 없이 이완할 수 있기 때문에 Boltzmann 차는 유지된다. 그러나 이와 같은 이완은 느릴 수도 있어 pumping action에 의해 쉽게 극복될 수 있다. 불행하게도 ^{13}C 이나 ^{15}N 인 경우는 문제가 된다. 두 에너지 준위의 스핀수가 같아지면 계는 포화되어 있다고 한다. 그런데 두 준위의 스핀수가 점진적으로 포화되어 가면 스펙트럼도 점점 넓어지게 되며 봉우리 높이는 낮아지는 효과가 나타난다. 이러한 난점이 ^{13}C -nmr을 연구하는 데 장애가 되고 있으며 이 점을 극복하기 위해 포화현상이 어느 시간 동안 일어나지 않게 외부에서 가하는 라디오 주파수를 될 수 있는한 빠르게 주사(走査)시키면 된다. 그러나 주사시간을 빠르게 하면 스펙트럼 선이 찌그러지게 되거나 선

넓힐 현상 또는 선 이동 현상이 나타나게 된다. 따라서 정확한 선 위치와 올바른 선 모양을 얻기 위해서는 느린 주사법 기술을 택하여야 하는데 이 기술의 단점은 포화현상 때문에 강도가 낮은 라디오 주파수를 사용하는 데 있다.

강도가 낮은 라디오 주파수를 사용한 느린 주사법 실험에서 감도를 증가시키는 방법으로 단일 주사 양식이나 다 주사 양식을 사용한다. 단일 주사법에서는 주사를 매우 느린 속도로 하여야 하기 때문에 오랜 시간 동안 분광기를 작동시키면 높은 주파수의 noise가 기록되는 관점이 있다. 다 주사법에서는 보통의 주사속도로 여러 스펙트럼을 동시에 기록하게 되어 있는데 정확히 자동기록되어 저장되도록 되어 있고 저장된 기록은 CAT (computer of average transients)라고 불리는 다채널분석기에 들어가도록 되어 있다. 이 방법을 쓰면 제멋대로 나타나는 noise는 nmr 신호보다는 천천히 집적이 된다.

Pulsed Fourier transform nmr은 바로 CAT-ing 양식을 사용한다. 한 번 주사하는데 걸리는 시간이 T라고 하면 N번의 주사가 NT 시간 동안 차례로 겹쳐지게 되어 있다. 그러면 짧은 시간 내에 같은 정보를 얻기 위해 N번의 실험을 동시에 하여야 하는데 이르기 위해서는 N개의 분광기를 동시에 작동시켜야 하겠다. 그러나 이러한 실험 방법을 쓰면 비용이 엄청나게 든다. 실제적인 방법으로는 한 개의 분광기로 N개의 고정된 라디오 주파수 ν_1 을 동시에 사용하는 방법이다. 이렇게 N채널 송신기를 쓰면 N채널 수신기가 필요하게 되며 각 채널은 한 특정 ν_1 값에 맞추어져야 한다. N가 충분히 커서 전 스펙트럼을 포함할 수 있어야 한다. 또한 각각의 주파수 값은 서로 충분히 이웃하고 있어야 한다. 즉 주파수의 간격이 충분히 좁아 스펙트럼이 충분히 많은 점으로 나타날 수 있게 되어야 한다.

이러한 N채널 송신기는 ν_1 을 순간 진동(pulsing)하게끔 되어 있다. 이렇게 하여 생긴 주파수의 집결에 있어서 개개주파수 사이의 간격은 주파수의 순간 진동 사이의 시간에 의해 측정되도록 되어 있고 주파수의 전 영역은 순간 진동이 켜져 있는 시간에 의해 지배되도록 되어 있다.

시료는 순간 진동에 의해 자장화되는데 모든 스펙트럼 선이 동시에 들뜨게 된다. 순간 진동이 꺼지면 자장화 decay도 꺼지게 되어 있다. decay 시간에 따른 변화는 보통의 스펙트럼이 갖는 정보를 포함하고 있으나 스펙트럼 모양은 다르게 나타난다. 즉 decay의 각 점은 스펙트럼의 모든 부분에 포함된 같은 정보를 가지고 있다. 시간 decay(시간 영역에 있다고 함)와 보통 스펙트럼(진동수 영역에 있다고 함)은 Fourier transform으로 관계지어져 Fourier 순간 진동 실험의 출력을 Fourier transform시켜 진동수 스펙트럼으로 나타나게 한다.

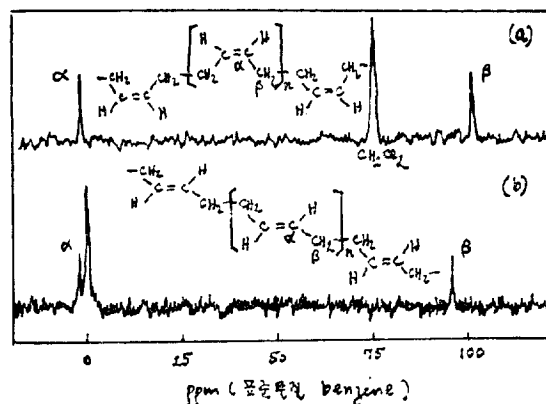


그림 3. (a) Cis-1,4 polybutadiene 과 (b) trans-1,4 polybutadiene 의 ^{13}C -nmr 스펙트럼. ^1H -decoupled.

III. ^{13}C -nmr의 몇 가지 응용 예

1. Diene 중합체의 ^{13}C -nmr 연구

^{13}C -nmr은 diene 중합체의 기하 이성질 현상을 알아 보는데 매우 유용한 도구이다. 그림 3에서 볼 수 있는 바와 같이 cis형과 trans형의 1,4-polybutadiene의 ^{13}C 스펙트럼 모양은 뚜렷이 다르게 나타나고 있다. 비닐렌 탄소가 포화 탄소 보다 덜 예민하게 사슬 이성질 현상을 보인다. 이러한 스펙트럼은 이들 중합체를 분석하는 목적에도 유용하게 쓰일 수 있다. 표 1에는 탄소의 화학적 이동을 실었다.

표 1 1,4-polybutadiene의 ^{13}C 화학적 이동*

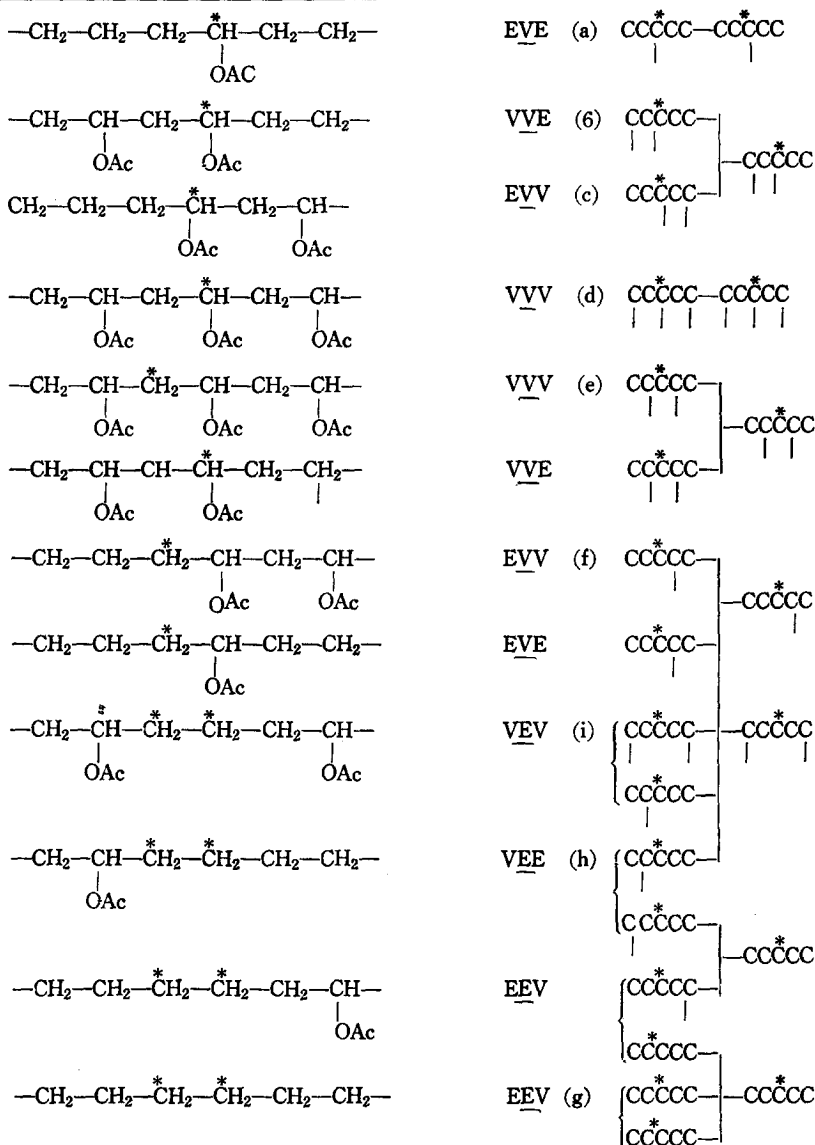
	탄소의 위치	
	α	β
cis 형	-1.0ppm	101.0ppm
trans 형	-1.7 "	95.6 "

* 내부표준물질로 벤젠을 사용하였음.

2. Ethylene-Vinyl acetate 혼성중합체

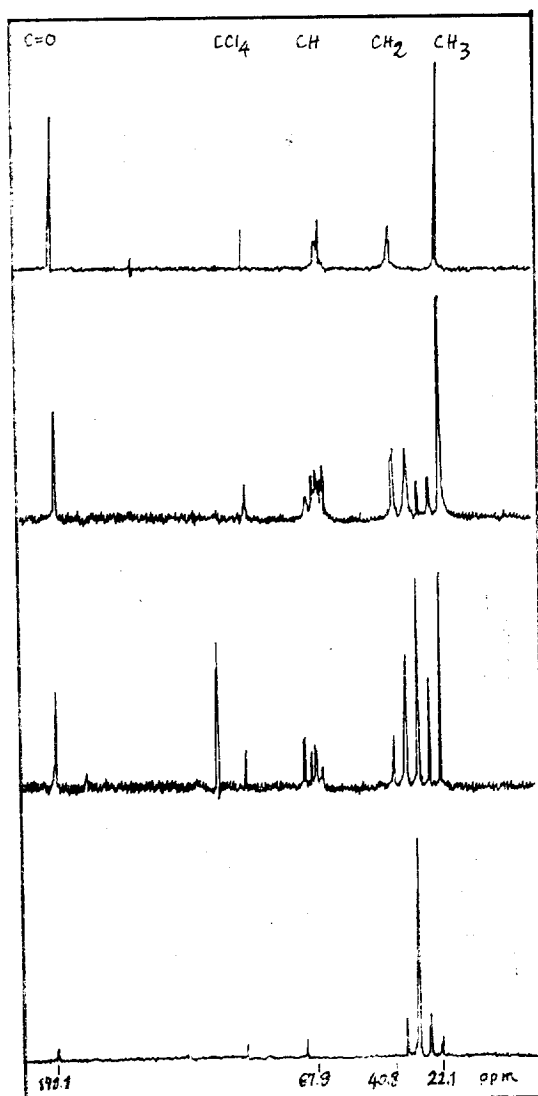
그림 4에 스펙트럼 선의 분해능이 훌륭한 4가지 시료의 것을 보였다. 메틸탄소 원자는 8개의 triads에서 다섯 가지의 다른 환경 속에 놓여 있음이 나타나고 있다(Scheme 1을 보라). 즉 4개의 CH_2 봉우리가 뚜렷하게 보이며 Scheme 2에 보인 환경과 관계가 있다. 메틸탄소 원자는

Scheme 1. Ethylene-Vinyl acetate 혼성중합체의 CH와 CH_2



Scheme 2. ethylene-vinyl acetate 혼성중합체에 있어서의 methene 봉우리에 대한 triads 지정

High vinyl acetate					
	Poly (vinyl acetate)		Poly (ethylene)		(i)
	(e)	(f)	(g)	(h)	Overlapped by OAC methyl
OAc 의 배향	CC [*] CC	CC [*] CC	CC [*] CC	CC [*] CC	CC [*] CC
화학적 이동 (ppm)	+9.2	+4.7	0.0	-4.4	-8.8
Triads	VVE VVV	EVV EVE VEE VEV	EEE EEV	EEV VEE	VEV



3 종류의 환경속에서 나타난다(Scheme 1). 즉 4 개의 봉우리가 나타나는데 tacticity 와 단분자 배열순서 차 때문에 sub-structure 로 더욱 더 분해되어 나타난다.

Scheme 1 에 표시한 (a) — (i) 봉우리의 세기는 (1—8)에 나타난 triads 의 수와 관계가 있다.

- (a) = EVE (1)
- (b) + (c) = EVV + VVE (2)
- (d) = VVV (3)
- (e) = VVE + VVV (4)
- (f) = EVV + EVE + VEV + VEE (5)
- (g) = 2(EEE) + EEV (6)
- (h) = EEV + VEE (7)
- (i) = VEV (8)

3. Styrene-methyl methacrylate 혼성중합체⁹

중합체의 배열 순서의 분포와 tacticity 는 Bovey 에 의해 유도된 식에 나타난 파라미터 ρ_A , f 및 σ 와 관계가 있다¹⁰. ρ_A 는 단분자 A 가 B 라는 분자와 반응하는 이차속도 상수 비에 대한 A 가 다른 A 와 반응하는 이차속도상수 비로서 정의 되는 반응성비(reactivity ratio) 이다. f_A 는 feed ratio 로서 중합의 초기에 존재하는 B 의 몰수에 대한 A 의 몰수비로 정의 된다. σ_{AB} 라는 파라미

그림 4. polyvinyl acetate (a)와 ethylene-vinyl acetate (b—d) 혼성중합체의 양성자 decoupled ^{13}C nmr 스펙트럼 : (b) 87% (c) 65% (d) 33% vinyl acetate

터는 단분자 단위 A가 혼성 isotactic 이나 meso (m) 형태로 단분자 단위 B에 가해지는 확률이다. B 존재하에서 A가 A에 가해지는 확률 P_{AA} 는 다음 (9)식과 같다.

$$P_{AA} = \frac{\rho_B f_A}{(1-f_A) + \rho_A f_A} \quad (9)$$

diad AA의 몰백분율은 (10)식과 같다. A가 B에(또는 그반대도 같다.) 가해지는 확률 P_{AB} 또는 P_{BA} 는 $(1-P_{AA})$ 가 된다. $P_{AB}=P_{BA}$ 인 축적 현상은 (12)식에 나타난 2라는 인수에 반영되어 있다. triads AAA, ABA 및 AAB의 몰백분율은 (11~13)에 각각 보였다.

$$AA=100 \cdot P_{AA} \quad (10)$$

$$AAA=100 \cdot P_{AA}^2 \quad (11)$$

$$BAA+AAB=100 \cdot 2P_{AA}(1-P_{AA}) \quad (12)$$

$$BAB=100 \cdot (1-P_{AA})^2 \quad (13)$$

styrene-methyl methacrylate 혼성중합체에서는 두 단위체에 대한 반응성 비가 알려져 있다. 따라서 6개의 triads의 비율도 feed ratio와 위

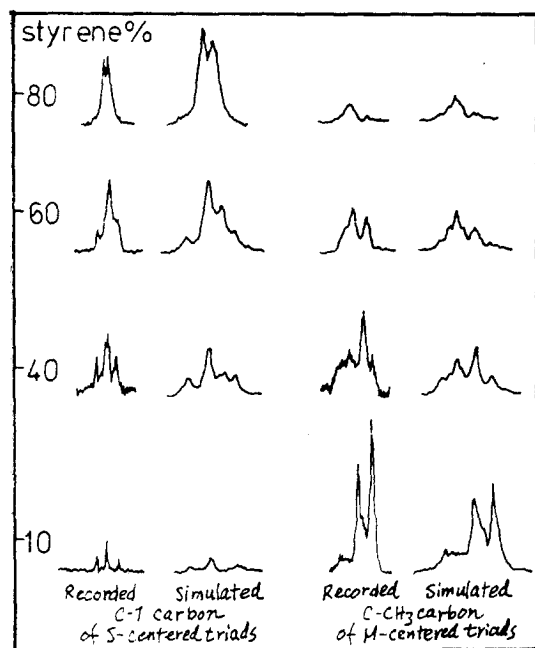


그림 5. 이론적인 tactic triads 수로부터 계산한 computer-simulated 봉우리와 조성을 달리하여 얻은 styrene-methyl methacrylate 혼성중합체 nmr 봉우리의 비교

와 같이 Bovey가 유도한 식(9-13)을 사용하여 쉽게 계산할 수 있다. 그러나 tacticity 때문에 생길 화학적 이동의 차도 생각하여야 함으로 triads의 tactic 구조를 자세히 조사하면 상당한 정보를 얻을 수 있다. methyl methacrylate(M) 단위의 탄소로 연결된 CH_3 와 styrene(S) 단위의 α -phenyl 탄소의 ^{13}C nmr 봉우리가 가장 유용한 봉우리인데 이 봉우리로 부터 M이 중간에 낀 중합체와 S가 중간에 있는 중합체에 관한 정보를 각각 얻는다.

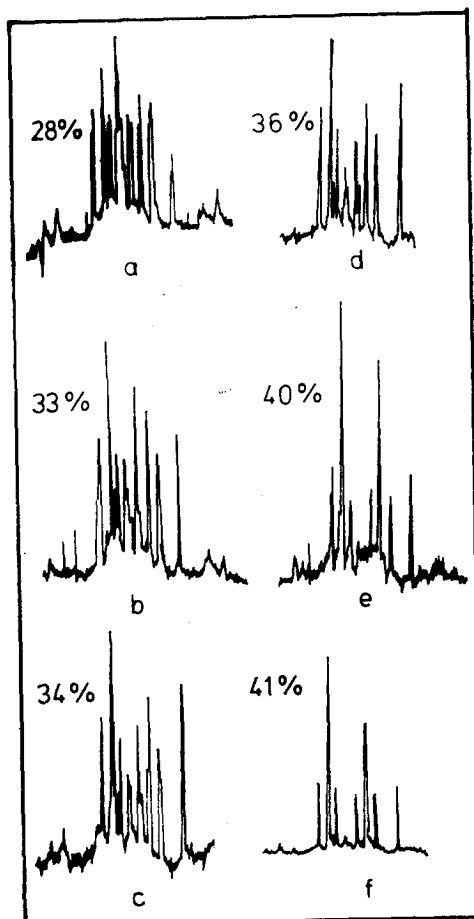


그림 6. butadiene-acrylonitrile 혼성중합체의 vinyl 탄소의 ^{13}C -nmr 스펙트럼 : (a) 28% (b) 33% (c) 34% (d) 36%, (e) 40% (f) 41% acrylonitrile

σ_{SS} 와 σ_{MM} 의 실험값은 0.25 부근에 있다. 이것은 blocking이 일어날 때 syndiotactic 첨가가 더 잘 일어난다는 것을 보인다. 그러나 σ_{SM} 과 σ_{MS} 의 실험값은 0.5로 M이 S에 가해지거나 또는 그 반대로 마찬가지로 인데 이 때는 atactic 한 방법으로 일어난다는 것을 제시한다.

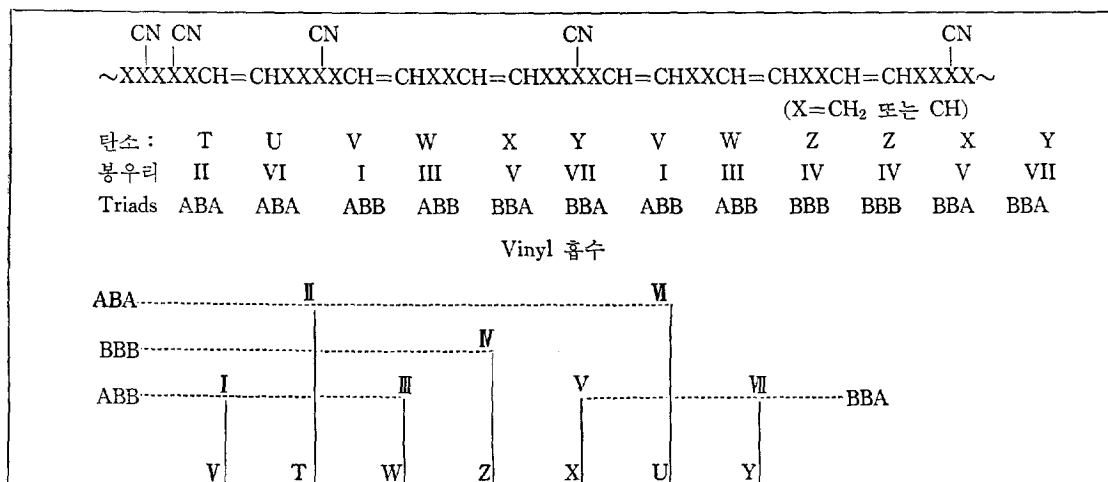
실험에서 얻은 스펙트럼에서는 봉우리들이 상당히 겹쳐 나타나고 있다. Katritzky와 그의 동료들은 이론적으로 측정한 화학적 이동과 계산한 population으로 전자계산기로 스펙트럼을 얻었다. 그림 5에 그 결과를 보였다. 실험적으로 얻은 봉우리의 세기에서 σ 값을 추정하였는데 이 값으로부터 모든 스펙트럼에 대한 흡수형태를 알아 볼 수 있다.

4. Butadiene-acrylonitrile 혼성중합체¹¹

7 곱가지의 혼성중합체가 연구되었는데 이들 혼성중합체의 ^{13}C nmr은 대단히 간단하다. 이유는 모든 butadiene은 거의 1,4-trans 단위를 하고 있기 때문이다. nmr 봉우리는 세 영역에서 볼 수 있는데 양성자를 decoupling 시켜 상당히 간단하게 된다.

Vinyl 봉우리는 인접한 주위 구조가 어떤가에 따라 대단히 예민하게 나타난다. 보통 7개의 봉우리가 나타나고 있는데 이들은 혼성중합체의 성분이 변하게 되면 따라서 변하고 있다. (그림 6) 각 봉우리의 지정을 Scheme 3에 보였는데 주어진 일정 거리에 있는 CN과 C=C군의 기여를

Scheme 3. Acrylonitrile-butadiene 중합체의 구조와 개개의 triads에 대한 vinyl 흡수봉우리의 지정



가정하고 계산한 값과 비교한 주파수와의 ± 0.2 ppm 내에서 잘 일치하고 있다. sp^3 로 혼성화된 methine과 methene의 탄소원자는 인접한 주위에 민감하지 않기 때문에 이들 기가 보이는 네 흡수 봉우리는 거의 정보를 제공하지 않는다.

IV. 결 론

실험 기술이 개량됨에 따라 직선형 중합체나 혼성중합체의 미세 구조를 자세히 이해하게 되었다. 중합체의 구조를 더욱 자세히 이해하게 됨으로서 이들을 합성하는 조건을 변화시켜 가면서 미세구조를 조정할 수 있게 되었다고 할 수

있다. 따라서 특수한 물리 성질을 가진 중합체를 만들 수 있게 되어 이 분야의 응용면에 가격 절감이나 질 개선을 가능하게 하고 있다. "nmr 기술의 중합체 연구에의 응용"에 관한 1,2회에 걸친 이 작은 총설이 독자에게 이 분야의 지적 도전에 도움이 될 수 있기를 기대한다.

인 용 문 헌

1. A. R. Katritzky and D. E. Weiss, *Chemistry in Britain*, **12**, 45 (1976)
2. E. W. Randall, *Chemistry in Britain*, **7**, 371 (1971)

3. F.A. Bovey, "High Resolution NMR of Macromolecules", Academic Press, New York, 1972
4. Ting Kai Wu and Derick W. Ovenall, *Macromolecules*, **7**, 776 (1974); Charles J. Carman, *Macromolecules*, **7**, 789 (1974); Jacob Schaefer, *Macromolecules*, **6**, 882 (1973); L.F. Johnson, F. Heatley and F. A. Bovey, *Macromolecules*, **3**, 175 (1970); Virgil D. Mochel, *J. macromol. Sci. Rev. macromol Chem.*, **C8(2)**, 289 (1972); J. Furukawa, E. Kobayashi, N. Katsuki and T. Kawagoe, *Die makromolek. Chemie*, **175**, 237(1974); K.F. Elgert, E. Seiler, G. Puschendorf and H-J. Cautaw, *Makromolek. Chem.*, **165**, 261 (1973)
5. A.R. Katritzky, A. Smith and D.E. Weiss, *JCS Perkin I*, **1974**, 1547
6. R.R. Ernst and W.A. Anderson, *Rev. scient Instrum.*, **37**, 93 (1966)
7. F.A. Bovey, *Sciences* **66~67**, 4 (1970)
8. B. Ibrahim, A.R. Katritzky, A. Smith and D.E. Weiss, *JCS Perkin II*, **1974**, 1537
9. A.R. Katritzky, A. Smith and D.E. Weiss, *JCS Perkin I*, **1974**, 1547
10. F.A. Bovey, *J. Polym. Sci.*, **62** 197 (1962)
11. A.R. Katritzky and D.E. Weiss, *JCS Perkin I*, **1974**, 1542