

# Infrared Spectroscopy의 응용

조성호·김재문\*·장동호\*\*·오세철\*\*·김천식\*\*

## 1. 서 언

Infrared spectroscopy는 그 장치가 비교적 저렴하고 실험방법이 간단하며 화합물에 대한 화학 구조, conformation이나 특정 group의 orientation에 관한 많은 정보를 제공하여 줌으로써 고분자의 characterization에 널리 사용되고 있다. 그러나 그 많은 정보 중에서 특정한 목적에 잘 맞는 정보만을 골라내고 해석한다는 것은 쉬운일이 아니다. IR spectroscopy는 1차적으로 얻어지는 흡수 band의 동정에서부터 시작되는데 이는 전편<sup>1</sup>에서 언급한 Normal Coordinate Analysis를 행하지 않으면 정확을 기하기가 어렵다. 그러나 IR spectra는 group frequency에 관한 정보를 주기 때문에 많은 실험과 경험에 의하여 band의 동정이

가능하여 대부분의 실험자들이 그렇게 하고 있으나 어느 한 peak가 conformation이나 configuration에 critical한 경우는 경험만 가지고는 그 판별이 애매할 때가 많다.

분자의 conformation을 알기 위해서는 conformation의 변화에 따라 민감하게 변화되는 흡수 peak를 찾아 이용하며



**조성호**  
1968 한양대 화학공학과(공학사)  
1971 전남대 섬유공학과(공학석사)  
1988 미국 Univ. of Michigan 고분자 공학과(공학박사)  
1981 미국 Univ. of California, Berkeley, 방문연구  
현재 전남대 물질화학공학과 교수



**김재문**  
1956 전남대 섬유공학과(공학사)  
1958 전남대 섬유공학과(공학석사)  
1975 전남대 섬유공학과(공학박사)  
1980 일본 동경공대 방문교수  
현재 전남대 고분자공학과 교수



**장동호**  
1982 전남대 화학과(이학사)  
1984 전남대 화학과(이학석사)  
현재 금호기술 연구소 선임연구원



**오세철**  
1974 전남대 화공과(공학사)  
1978 말레이지아 RRIM 기술인수  
1992 전남대 고분자공학과(공학석사)  
현재 금호기술연구소 수석연구원



**김천식**  
1958 전남대 전기과(공학사)  
1992 전남대 고분자공학과(공학석사)  
현재 금호기술연구소 소장

### Application of Infrared Spectroscopy

전남대학교 공과대학 물질화학공학과, \*전남대학교 공과대학 고분자공학과, \*\*금호기술연구소(Sung Hyo Chough, Jai Moon Kim, Dong Ho Chang, Sae Chul Oh and Chun Sik Kim, Dept. of Material Chem. Eng., \*Dept. of Polymer Eng., Chonnam National Univ., Kwangju, Korea, \*\*Kumho & Co., Inc., R & D Center, 555 Sochon-dong, Kwangsan-gu, Kwangju, Korea)

그들 peak의 dichroic ratio를 측정함으로써 진동 mode에 따른 dipole moment의 변화를 알 수 있게 되고 따라서 그 진동 mode에 관계된 group의 분자내 orientation을 알 수 있다.

본고에서는 spectra를 얻기 위한 시료의 제조법이나 그 실험방법, group frequency를 이용한 화합물의 동정 등은 여러가지 분석화학책으로 미루고, polymer의 tacticity나 microstructure, polymer blend, polymer 화합물에서의 정량법 및 polymer의 반응에 따른 경시변화 등에 어떻게 응용되고 있는가를 설명하고자 한다.

## 2. 고분자의 구조

고분자의 입체화학적 구조 및 configuration이나 conformation을 정확히 알 수 있다면 그 고분자의 물리적 성질과 합성시의 반응과정을 이해할 수 있고 또 예견할 수가 있다. 그러나 입체화학적 구조를 알기란 쉬운일이 아니며 사용하는 분석기기에 따라 다르게 나타나는 경우가 많다. X-ray crystallography의 경우는 사용하는 시료의 결정성이 높아야 하며 부정형인 경우는 사용할 수가 없다. NMR에서는 용매를 사용하는 경우는 원상태와는 전혀 다른 conformation을 갖게 되므로 따라서 solid state로 사용할 수 있는 고가의 장치가 필요하게 된다. IR의 경우는 원래의 상태로 비과외 실험을 할 수 있기 때문에 많이 사용한다.

물론 흡수 peak의 중첩으로 사용하는 고분자에 따라서는 그 tacticity나 microstructure를 구분하기가 어려운 경우가 많다. 어느 분석기기가 장단점을 가지고 있기 때문에 여기서는 그 IR에 의하여 명확하게 구분되는 몇가지만을 예로 들려고 한다.

Poly(vinyl fluoride)(PVF)는 아직도 그 stereoregularity가 분명하지 않아 연구자들에게 관심이 되고 있는 물질이다. Koenig와 Boerio<sup>2</sup>는 Raman spectra를 이용하여 PVF가 atactic이라 하고 Zerbi와 Cortelli<sup>3</sup>는 syndiotactic 구조라고 주장하고 있다.

Hong 등<sup>4</sup>은 최근 PVF film을 연신시키면서 IR과 Raman spectra를 새로 얻었다. 잘 연신시켜 결정성이 발달되었다고 보는 sample에서 IR에서는 나타나지 않는 peak가 Raman에서는 강하게 나타나는  $1150\text{ cm}^{-1}$ 을 발견하였다. 이 peak는 보통  $\text{CH}_2$  twisting band로 여겨지는 영역으로, 만약 PVF가 syndiotactic 구조라면  $C_{2v}$  symmetry를 갖게 되고  $\text{CH}_2$  twisting band는  $A_2$  group에 속하게 된다.  $A_2$  group은 IR에는 inactive하며 Raman에만 active하기 때문에 이는 일견 syndiotactic PVF가 아닐까 하는 강한 호기심을 자극하였다.

이러한 경우 결정적인 판단은 symmetry operation을 적용한 Normal Coordinate Analysis를 행하여  $A_2$  group에

$1150\text{ cm}^{-1}$ 가 속하는지를 알아내야 한다. 그 결과 Raman에만 active한  $1150\text{ cm}^{-1}$ 은  $A_2$  group에 속하지 않아 PVF는 syndiotactic구조가 아닌 atactic구조임을 밝히고 있다. Koenig와 Mannion<sup>5</sup>은 PVF의 head-to-tail unit cell내에 head-to-head, tail-to-tail구조가 같이 결정화 됨을 보고하고 있다. 이는 불소의 원자반경이 다른 할로겐에 비하여 훨씬 적어 isotactic형태로 존재하여도 불소원자끼리의 bumping이 일어나지 않아 head-to-tail이나 tail-to-tail, 또는 head-to-head사이의 입체적 제약성이 무시될 만큼 작기 때문이라 볼 수 있다.

불소치환에 따른 입체장에 효과가 적어 head-to-head만이 아닌 여러 형태의 중합이 가능하므로써 PVF는 복잡한 미세구조를 갖게되고 그중 어떤 구조가  $1150\text{ cm}^{-1}$ 에 관계되는 것으로 생각되어진다. 따라서 여러가지 미세구조에 대한 spectra를 계산함으로써 어떤 미세구조나, conformation에 기인하는지 연구가 앞으로 더 필요하다고 본다.

분자의 구조를 해석함에 있어서 고분자가 가질 수 있는 구조에 대한 Normal Coordinate Analysis를 행하여 계산된 3N-6(혹은 3N-5)개의 normal modes가 실측한 spectra와 일치된다면 분자의 구조는 계산에 사용된 구조와 같다 하겠다.

분자내 single bond의 회전에서 의하여 conformation이 바뀔때 따라 민감하게 band가 변화되는 것이 있고 그렇지 못한 band가 있다. 실질적으로 이런 conformation에 민감한 band들을 이용하면 좋다.

Poly(vinylidene chloride)는 TGTG' conformation 등 여러가지 구조들이 제안되고 있다. Wu 등<sup>6</sup>은 TGTG' 대신에 회전각을 변화시키면서 임의의 회전각 X에 대한 TTX' 구조에 대한 Normal Coordinate Analysis를 행하였다. 그 결과  $X=32.5^\circ$ 일때가 실험 spectra와 계산된 frequency가 잘 맞고 있음을 보고하고 있다. Conformation에 민감한 C-Cl stretching vibration 영역에 대한 실험 data와 계산된 frequency를 다음 표에 나타내었다.

물론 이 계산의 중요한 핵심은 얼마나 정확한 force constant을 사용하였느냐에 있다. 따라서 유사한 많은 model 화합물을 이용하여 normal modes를 계산해 보고 force constant을 refine하여야 한다.

그러면 순전히 실험만으로 tacticity을 알 수는 없을까?

Observed( $\text{cm}^{-1}$ )		Calc.( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment
Raman	Infrared		
531(m)	530(s) $\sigma$	523	$\nu^-(\text{CCl}_2), A''$
600(s)	602(s) $\sigma$	585	$\nu^-(\text{CCl}_2), A'$
653(s)	658(ms) $\sigma$	670	$\nu^-(\text{CCl}_2), A'$
688(ms)	688(vvw ?)	699	$\nu^-(\text{CCl}_2), A''$
748(m)	752(m) $\sigma$	790	$\delta(\text{CCC}), A''$
879(m)	886(w) $\sigma$	871	$\gamma(\text{CH}_2), A''$

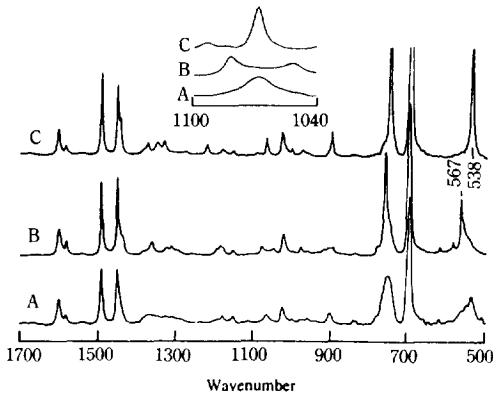


그림 1. Infrared spectra of (A) atactic, (B) isotactic, and (C) syndiotactic polystyrene.

Polystyrene(PS)에 대하여 언급하여 보자. Isotactic PS에는 3/1 helix구조를 갖는 Trans(T)와 Gauche(G) 즉 (TG) conformation으로 결정화되며, syndiotactic에는 (TT) conformation을 갖는  $\alpha$ - 및 (TTGG) conformation을 갖는  $\beta$ -form이 있다. Reynolds 등<sup>7</sup>과 Guerra 등<sup>8</sup>은 그림 1에 보인 것처럼 atactic, isotactic 및 syndiotactic에 대하여 IR spectra를 얻고 540, 750, 900, 1070 및 1200~1400  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 tacticity에 따라 서로 다르게 나타남을 보이고 있다. 실제로 tacticity를 모르는 PS로부터 spectrum을 얻고 그림 1과 비교하여 tacticity를 알려고 한다면 그 부분은 애매하여 너무 어렵다. 그러나 Kobayashi 등<sup>9</sup>은  $\alpha$ - 및  $\beta$ -form의 syndiotactic PS와 isotactic PS에 대한 polarized spectra를 얻었다(그림 2). 이 경우는 per-

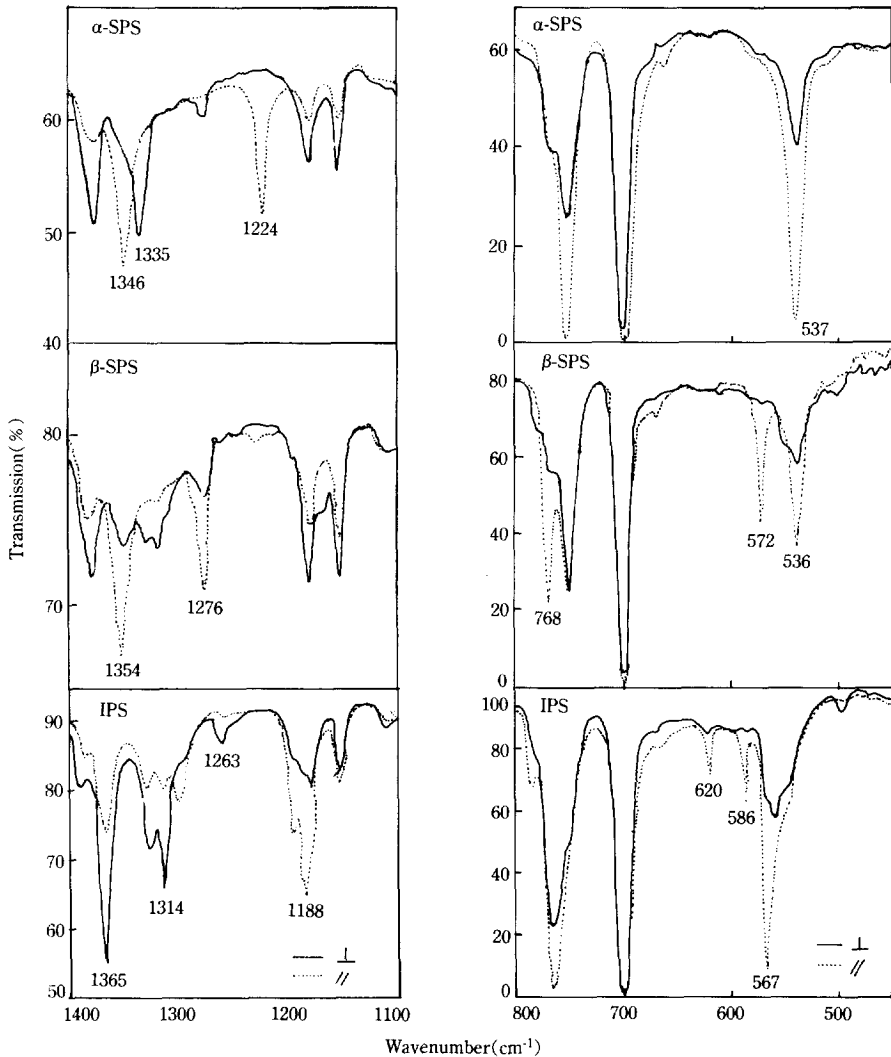


그림 2. Polarized infrared spectra of uniaxially oriented films of  $\alpha$ -SPS(having TT skeletal conformation),  $\beta$ -SPS(TTGG), and IPS(TG). The solid and broken curves represent the spectra taken with perpendicular and parallel polarizations, respectively.

pendiculer 및 parallel polarization에 따른 spectra가 크게 다르게 나타남으로 특정 peak에 대한 dichroic ratio를 측정하면 쉽게 tacticity를 구분할 수가 있다. 따라서 polymer의 tacticity에 따른 표준 spectrum이나 미지의 시료에 대한 spectrum은 가능한 연신에 따른 dichroic ratio의 변화를 측정하면 좋다. Peptide계의 biopolymer에 대한 구조도 살펴보자. Poly( $\alpha$ -amino acid)는  $\alpha$ -helix와  $\beta$ -pleated sheet form을 가지고 있는데 이는 peptide 결합사이의 수소결합 방향에 따라  $\alpha$ -와  $\beta$ -form으로 나누워진다. 한편에서 설명한 것처럼  $\alpha$ -form은 수소결합 방향이 섬유축에 평행으로 배향되어 있고,  $\beta$ -form은 수직으로 배향되어 있다. 따라서 진동에 의한 amide group의 dipole vector의 변화가 섬유축에 평행한 성분이 많은 것과 수직성분이 많은 것으로 나누워진다. 수직성분과 수평성분의 비는 당연히 amide group의 공간배향에 대한 정보를 제공하여 준다. Amide I, II의 dichroism을 한편 표 4에 나타내었다. 이러한 dichroism 이외에  $\alpha$ -form일때의 amide I(1650~1660)과 amide II(1540~1550) mode의 흡수 peak가  $\beta$ -form일 때 보다 약 30  $\text{cm}^{-1}$  정도 높으므로 이를 비교하여  $\alpha$ -와  $\beta$ -를 구분할 수도 있다. Fenton과 Hiltner<sup>10</sup>는 poly(L-glutamic acid)의 알카리토금속염( $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ )이 여러가지 humidity에서 수분과 작용하면서 어떤 conformation을 갖는가를 IR spectra를 이용하여 연구하였다. 그림 3에 나타낸 바와 같이  $\text{Mg}^{++}$ 의 경우는 1655와 1560  $\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수가 나타나고 있으므로  $\alpha$ -form이라 할 수 있고 Ca와 Sr염의 경우는 1620과 1550  $\text{cm}^{-1}$ 에서 주된

흡수 peak가 나타남으로 이 두 염의 경우는  $\beta$ -form이 우세한 것으로 보여진다.

그러나 이처럼 간단하게  $\alpha$ -,  $\beta$ -를 구분할 수 있는 것은 행운에 속하며 원칙적으로는 dichroic ratio를 측정하여야 하며 IR에 inactive한 peak나 intensity가 약한 peak가 Raman spectra에서는 크게 나타날 수 있기 때문에 함께 측정하여 되도록 많은 정보를 얻어야 한다.

참고로 polyamides나 poly(amino acid)의 characterization에 많이 응용되는 amide group관련 frequency를 그 진동모양과 함께 그림 4에 나타내었다.

Amide I, II, III, IV는 in-plane 진동이며 amide V, VI, VII은 out-of-plane 진동이다. 이외에 N-H stretching frequency는 3470  $\text{cm}^{-1}$  부근이지만 농도가 진하거나 self association된 상태에서는 3470  $\text{cm}^{-1}$ 는 사라지고 3280  $\text{cm}^{-1}$  (amide A)과 3090  $\text{cm}^{-1}$  (amide B)로 나뉘어진다. 또 고분자의 연신 비율에 따라 dichroic ratio를 측정함으로써 분자수준의 segmental orientation을 알 수 있으며 이로부터 Kuhn segment을 유추할 수도 있다.<sup>11~13</sup>

### 3. Polymer Blend에서의 응용

고분자 blend는 두종류 이상의 고분자를 혼합함으로써 각 고분자가 갖는 물리적 성질을 상호보완시켜 비교적 간단하게 목적에 필요한 성질을 갖도록 할 수 있기 때문에 공업적으로 많이 응용되고 있는 부분이다. 이는 동종분자의 상호작용력과 이종분자간의 작용력에 따라 크게 좌우된다. 고분자의 혼합은 그 분자체의 크기 때문에 혼합에 다른 엔트로피변화가 driving force로서 작용한다기 보다는 혼합열에 관계된 항들이 보통 크게 작용하고 있다. 이 혼합열은 이종 분자간의 상호작용력에 크게 의존하므로 이 상호작용의 크기나 형태를 알 수 있다면 상용성에 관한 분자수준에서의 해석은 훨씬 쉽고 논리적일 수 있다. IR spectra의 특성이라 할 수 있는 분자내의 특정 group의 group frequency는 그림 4에서 보듯이 여러가지 internal coordinate의 혼합된 진동으로 나타나진다. 이들 특정한 group이 다른 group과 수소결합과 같은 상호작용이 존재하면 그 크기에 따라 원래의 화학결합사이의 전자가 이동 또는 의곡됨으로써 force constant의 변화를 가져오게 되고 band shift가 낮은 wave number쪽으로 나타나게 된다. 수소결합에 의한 경우는 100~200  $\text{cm}^{-1}$ 의 order로 shift된다. 이론적으로는 어떤 형태의 interaction이든 그 크기에 따라 band shift가 나타나겠으나 실제로 측정하기는 용이한 일이 아니다. 수소결합이 관계되면 band shift를 쉽게 관측할 수 있기 때문에 수소결합을 이용한 blending의 한 예를 들어 본다.

de Ilarduya 등<sup>14</sup>은 poly(hydroxy ether of Bisphenol

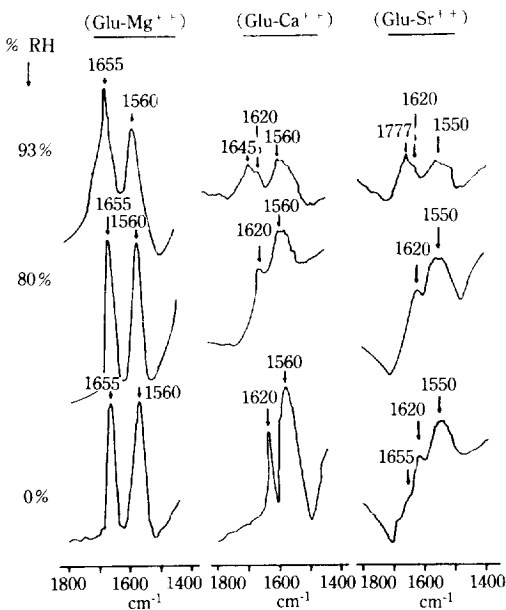


그림 3. The IR spectra of  $(\text{Glu-Ma}^{++})_n$ ,  $(\text{Glu-Ca}^{++})_n$ ,  $(\text{Glu-Sr}^{++})_n$  at 0, 80, and 93% relative humidity.

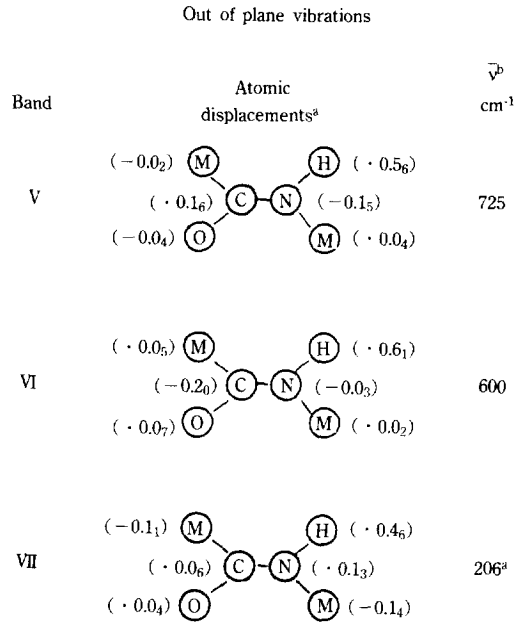
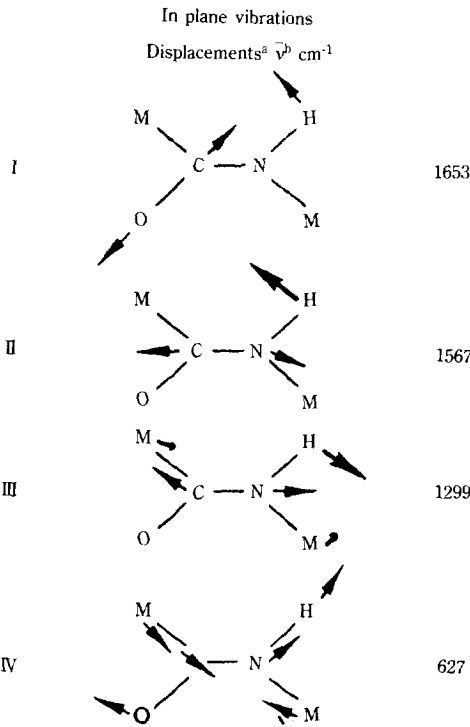


그림 4. Atomic displacements and frequencies of characteristic vibrations of amide.

A)(PH)와 poly(vinyl pyridines)과의 상용성은 PH의 -OH group과 pyridine group과의 강한 수소결합에 의함을 보였다. 그림 5는 PH/poly(4-vinylpyridine)(P4VP) 계의 blend에서의 P4VP의 농도변화에 따른 -OH stretching의 변화를 보여주고 있다. 이는 두분자간의 상호작용력이 수소결합에 크게 의존함을 보여준다.

Garcia<sup>15</sup>는 poly styrene/poly(vinyl methyl ether)(PS/PVME)의 blend에 있어서 흥미있는 IR spectra의 응용을 보여주고 있다. PS/PVME는 사용하는 용매에 따라 상용성이 크게 좌우되는데 benzene이나 toluene을 사용하여 casting하면 one phase을 이루고, 용매로 chloroform을 사용하면 상분리된 film이 얻어진다. 그림 6에서 보듯이 one phase을 이루는 film에서 얻은 IR spectrum으로부터 순수한 PS 및 PVME의 spectra를 빼면 그들의 상호작용에 의하여 복잡한 간섭 spectrum이 얻어진다. 그러나 상분리된 film에서는 그림 7에서 보듯이 간섭 spectrum이 얻어지지 않고 있음을 보여주고 있다. one-phase film과 상분리된 film만의 spectra를 비교하면 그 차이를 발견하기가 어려움에도 그 간섭 spectra는 큰 차이를 보이므로 주어진 polymer film의 상용성을 따지는데 흥미있는 한 방법으로 여겨진다.

High 등<sup>16</sup>은 poly(ethylene-co-methacrylic acid)(EMAA) film상에 poly(vinyl methyl ether)(PVME)을 접촉시켜 고분자의 고분자내 확산에 관한 경시변화를 FT-

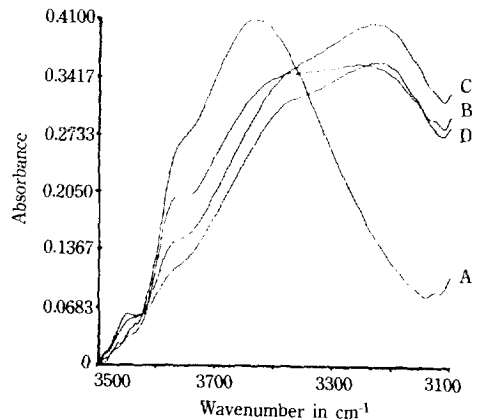


그림 5. FTIR spectra recorded at room temperature in the range 3700~3100 cm<sup>-1</sup> for Phenoxy/poly(4-vinylpyridine)(P4VP) blends containing : (A) 0, (B) 30, (C) 50 and (D) 70 wt.-% of P4VP.

IR로 흥미있게 측정하고 있다. 다음 scheme과 같이 EMAA matrix내에 PVME가 확산되어 들어감으로써 1700 cm<sup>-1</sup>가 1730 cm<sup>-1</sup>로 변환되는 과정을 흥미있게 측정하고 있다.

확산에 따른 spectrum의 경시변화를 그림 8에 나타내었다. 이는 FT-IR의 신속하게 spectrum을 얻을 수 있는 기계적 특성을 잘 이용한 예이다. 흡광도를 측정하여 정량을 하면 확산계수 등을 구할 수도 있다.

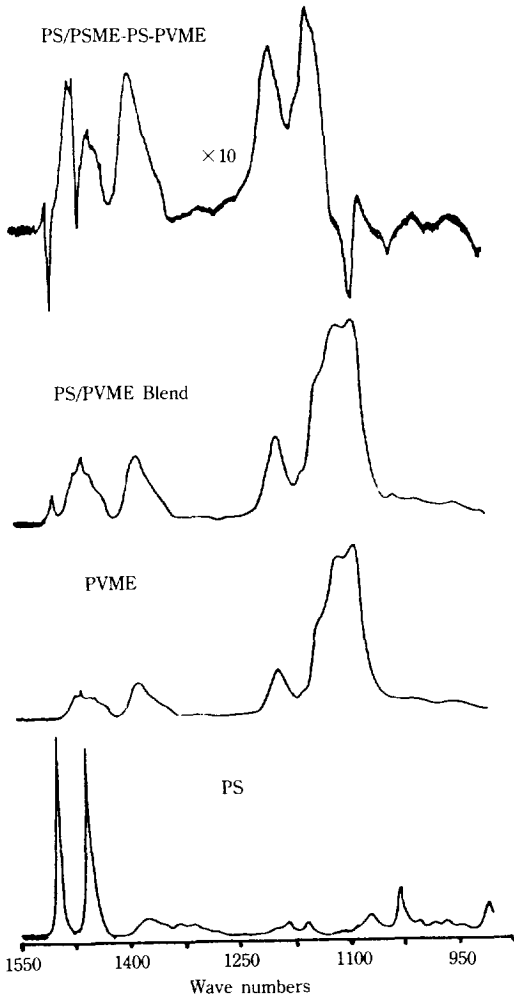
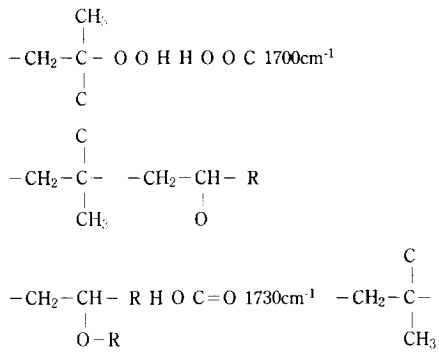


그림 6. PS/PVME : compatible blend ; interaction spectrum.

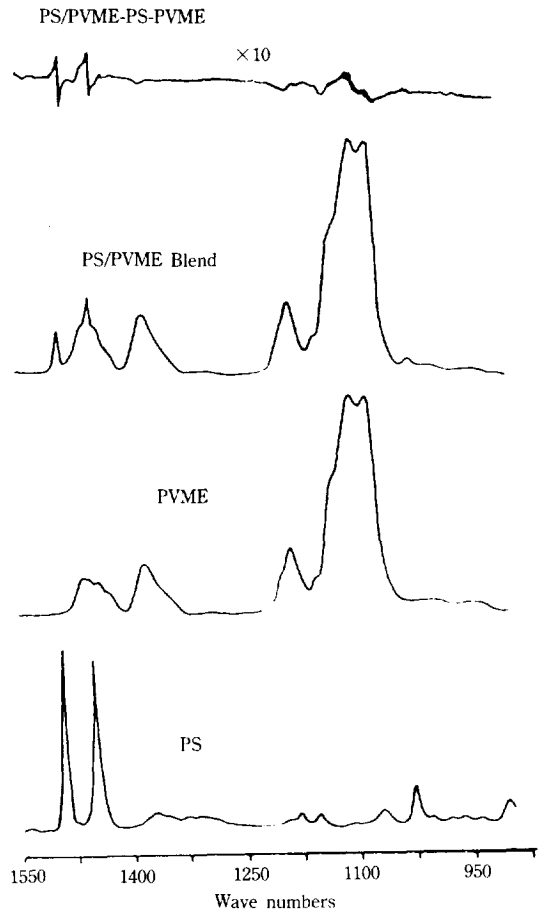


그림 7. PS/PVME : phase-separated blend ; difference spectrum.

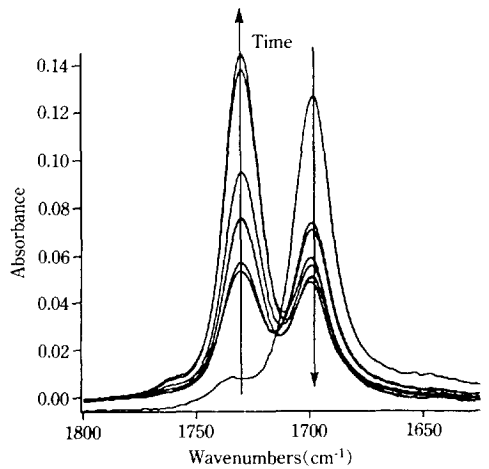


그림 8. FTIR spectra of the EMAA-PVME diffusion couple as a function of time at 110°C.

#### 4. 고분자 내의 Micro-structure의 계산

고분자의 결정성, 공중합체에서의 각 성분의 함량, polybutadiene에서처럼, cis, trans 및 vinyl group의 함량이나 특이한 segment의 micro-structure을 결정할 수 있다면 물리적인 성질이나 morphology 등을 쉽게 이해할 수 있음은 물론 물리적 성질을 control하고 개질할 수 있는 방법을 찾아 낼 수 있게 된다. 여러가지 분석 방법을 동원하여도 불가능한 경우가 있고 간단히 IR만으로도 알 수 있는 경우가 있다. 모든 IR 흡수 peak는 Lambert-Beer 법칙을 따르기 때문에 그 흡광도에 따라 UV/vis spectrometry에서처럼 정량분석이 가능하다. 그러나 IR spectra는 여러가지 성분으로 부터 흡수되는 peak들이 겹쳐나오기 때문에 각 성분을 정량하기 위해서는 각 성분에만 독특하게 흡수되는 peak을 찾아내야 하며 또 각 peak에 대한 molar absorptivity을 알아야 한다. 보통의 UV/vis 실험법이 그렇듯이 molar absorptivity을 모르더라도 여러농도의 표준 sample에 대한 흡광도로부터 검량선을 만들어 정량할 수도 있다.

(1)과 (2)의 공중합체의 경우, 각기 순수한 성분으로 된 homopolymer로부터 서로 겹치지 않는 임의의 고유 peak을 하나씩 선택하고 그 흡광도를  $A_1$ 과  $A_2$ 라 하면 Lambert-Beer 법칙으로부터

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\epsilon_1 c_1 l}{\epsilon_2 c_2 l}$$

여기서  $\epsilon$ 는 molar absorptivity이고  $c$ 는 농도이며  $l$ 은 sample의 두께이다.  $x_1 + x_2 = 1$ 이므로  $c$ 을 전체농도라 할때  $c_1 = x_1 c$ 이므로 위식은 다음과 같이 변형된다.

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \cdot \frac{x_1}{x_2} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \left( \frac{1}{x_2} - 1 \right) = -k + k \cdot \frac{1}{x_2}$$

여기서,  $k = \epsilon_1/\epsilon_2$ 이다. 상기식으로부터 여러가지  $x_2$ 조성에 대한 공중합체의 표준시료를 이용하여  $A_1$ 과  $A_2$  흡광도를 측정함으로써 검량선을 만들 수 있다. 흡광도의 측정은 peak의 면적을 이용하는 방법과 높이를 이용하는 방법이 있다. IR spectra는 sample에 따라 base line이 심하게 변화되는 수가 있기 때문에 면적과 높이를 측정할 때 연구자의 임의성이 많이 적용될 수 있다.

공중합체의 각 성분의 검량에 관한 최근의 논문을 소개한다. Skaare 등<sup>17</sup>은 ethylene-propylene 공중합체를 몇 가지 조성을 갖도록 만들고 near-, mid- IR 영역에서 여러가지 peaks을 이용하여 검량곡선을 상기식을 응용하여 얻고 있다(그림 9). 여러가지 peak을 택하여도 좋은 검량선이 얻어지고 있다.

고무공업에서 많이 쓰이는 polybutadiene의 경우는 cis, trans구조와 vinyl group이 pendant로 있는 3가지 경우가

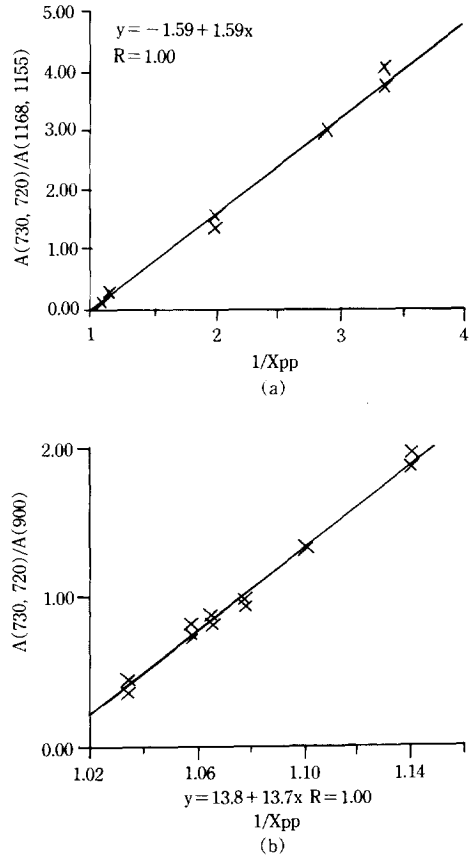


그림 9. (a) Ratio between the areas of 730, 720 and the 1168, 1155  $\text{cm}^{-1}$  bands versus the inverse mole fraction of polypropylene(PP) for high PE content. (b) Ratio between the areas of the 730, 720 and the 900  $\text{cm}^{-1}$  bands versus the inverse mole fraction of PP for low PE content. Points with the same  $1/X_{pp}$  represent different regions of the sample.

있다. 각각의 구조에 따른 성질이 다르기 때문에 그 함량에 따라 고무의 성질이 크게 좌우됨으로 각 구조의 정량분석이 긴요하다. 각각의 표준 시료에 대한 IR spectra는 그림 10과 같다. 그림에서 보면 cis, trans 및 vinyl 구조에 따라 737, 967 및 911  $\text{cm}^{-1}$ 을 그 특성 peak로 간주할 수 있다. 이들 peak를 이용한 polybutadiene내의 3가지 microstructure의 함량 계산은 다음과 같이 수행되고 있다.

1) 737, 967 및 911  $\text{cm}^{-1}$ 에서 흡광도를 측정한다. 각 peak의 흡광도는 각 흡수 peak의 흡광도에서 base line의 흡광도를 뺀 값으로 한다. 그 값을 각각 DC, DT 및 DV라 한다.

2) 다음 식에 대하여 CA, TA, VA을 계산한다.

$$CA = (1.25) (174.55DC - 1.51DV)$$

$$TA = (1.25) (42.92DT - 1.29DV - 4.54DC)$$

$$VA = (1.25) (37.46DV - 0.70DC)$$

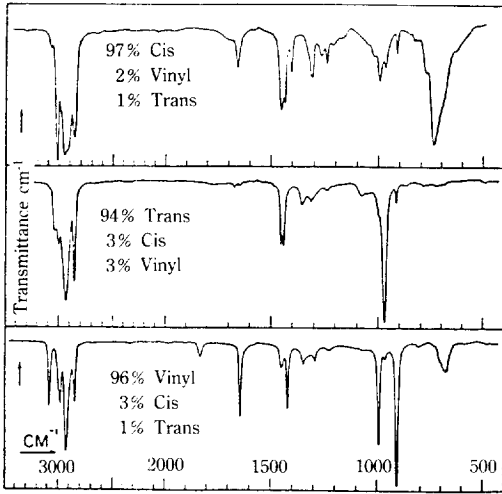


그림 10. Infrared spectra of butadien polymers.

3) 각 micro-structure의 함량계산

$$\text{cis-1,4-(\%)} = \frac{\text{CA}}{\text{CA} + \text{TA} + \text{VA}} \times 100$$

$$\text{trans-1,4-(\%)} = \frac{\text{TA}}{\text{CA} + \text{TA} + \text{VA}} \times 100$$

$$\text{vinyl-1,4-(\%)} = \frac{\text{VA}}{\text{CA} + \text{TA} + \text{VA}} \times 100$$

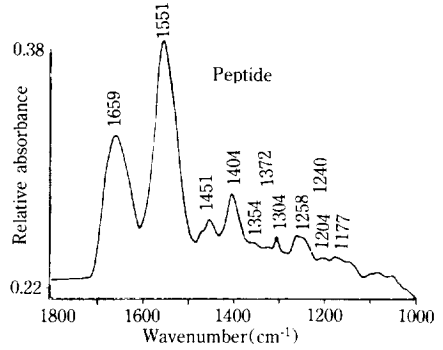
상기 식에서의 숫자는 각 microstructure에 따른 특정 peak의 molar absorptivity를 실험적으로 측정하여 만든 것으로 그 유도는 생략하기로 한다. CA, TA, VA의 합이 100이 안되는 수가 있는데 시료가 불순하거나 다른 부적당한 실험조건 때문일 때가 많다.

## 5. 2차미분 Spectra

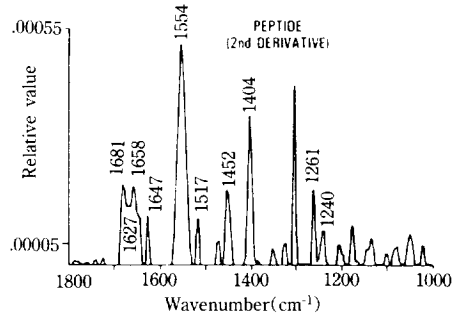
흡수 peak는 고분자의 화학적구조나 물리적인 구조에 따라 크게 다를 뿐 아니라 화학 group에 대한 치환기의 영향이나 conformation에 따라 broad하게 나타나거나 shoulder가 나타난다. 이러한 경우 각 peak에 대한 2차미분 spectra를 얻으면 중첩된 band들을 분리해낼 수 있다.

2차미분 spectra는 negative하기 때문에 (-1)을 곱하면 positive한 원래의 spectra와 상응하는 spectra를 얻게 된다.

그 한예를 그림 11에 보인다.<sup>18</sup> Original spectrum (a)에서 1659 cm<sup>-1</sup>의 amide I은 broad하게만 나타나 있으나 2차미분인 (b)에서는 1681, 1658, 1647, 1627 cm<sup>-1</sup>가 분리되어 지고 있다. Amide II band에서는 1517 cm<sup>-1</sup>가 분리되어 나타나 β-structure가 혼합되어 있음을 유추할 수



(a)



(b)

그림 11. (a) FTIR spectrum of a native peptide, and (b) second-derivative spectrum of the same sample.

있다. 따라서 micro-structure을 확인할 때 이러한 2차미분 spectra를 응용하면 더 많은 정보를 얻을 수 있다.

## 6. 결 언

본고에서는 IR을 이용한 여러가지 시편제조 방법이나 장치 및 그 원리에는 전혀 언급하지 않고, 얻어진 spectra를 이용하여 그 정보를 해석하는데 중점을 두었다. IR에 의한 microstructure 및 secondary structure의 결정과, 고분자 blend에의 응용에 대하여 언급하였다. 어느 분석기기는 연구 목적에 맞는 부분만을 이용하여야 하기 때문에 본고가 IR응용에 대한 상식을 넓혀주어 연구에 도움이 되었으면 한다.

## 참 고 문 헌

1. 조성효, 김재문, 장동호, 오세철, 김천식, 고분자과학과기술, Vol. 4, No. 1, 57 (1993).
2. J. L. Koenig and F. J. Boerio, *Makromol. Chem.*, **125**, 302 (1969).
3. G. Zerbi and G. Cortelli, *Spectrochim. Acta*, **26**, 733 (1970).



4. J. W. Hong, J. B. Lando, J. L. Keonig, S. H. Chough and S. Krimm, *Vibrational Spectrosc.*, **3**, 55 (1992).
5. J. L. Koeing and J. J. Mannion, *J. Polym. Sci. Part A2*, **4**, 401 (1966).
6. M. S. Wu, P. C. Painter and M. M. Colemann, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 111 (1980).
7. N. M. Reynolds, J. D. Savage and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **22**, 2869 (1989).
8. G. Guerra, P. Musto, F. E. Karaz and W. J. MacKnight, *Makromol. Chem.*, **191**, 2111 (1990).
9. M. Kobayashi and T. Nakaoki, *Macromolecules*, **23**, 78 (1990).
10. M. Fenton and A. Hiltner, *Biopolymers*, **17**, 2309 (1978).
11. B. Erman and L. Monnerie, *Macromolecules*, **18**, 1985 (1985).
12. B. Erman, T. Haliloglu, I. Bahar and J. E. Mark, *Macromolecules*, **24**, 901 (1991).
13. S. Besbes, I. Cermelli, L. Bokobza, L. Monnerie, I. Bahar, B. Erman and J. Herz, *Macromolecules*, **25**, 1949 (1992).
14. A. M. de Ilarduya, J. L. Equiburu, E. Espi, J. J. Iruin and M. J. Fernandez-Berridi, *Makromol. Chem.*, **194**, 501 (1993).
15. D. Garcia, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 107 (1984).
16. M. S. High, P. C. Painter and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **25**, 797 (1992).
17. L. E. Skaare, P. Klæboe and C. J. Nielsen, *Vibrational Spectrosc.*, **3**, 23 (1992).
18. S. B. Dev and L. Walters, *Biopolymers*, **29**, 289 (1990).

“다음 호에는 NMR에 대한 분석기술 지상강좌가 연재됩니다.”