

# 고체 NMR Spectroscopy의 소개 및 고분자 소재의 특성분석에 응용

김용애

## 1. 고체 NMR의 소개

용액상 NMR 스펙트럼은 아주 빠른 등방성(isotropic)인 공중제비(tumbling)에 의해 비등방성의 NMR 상호작용들(anisotropic NMR interactions)이 모두 평균화되기 때문에 아주 좁은 선들로 나타나게 된다.

그러나 고체 NMR 스펙트럼의 선들은 아주 넓은 폭을 가지게 되는데 이는 배향에 의존하는 상호작용들(화학적 이동의 비등방성(chemical shift anisotropy CSA), 쌍극자 커플링(dipolar coupling), 사중극자 커플링(quadrupolar coupling 등))이 모두 스펙트럼에서 나타나기 때문이다.

고분해능의 고체상 NMR 스펙트럼은 해당하는 용액상 NMR 스펙트럼에서와 같은 종류의 정보를 제공해 줄 수 있다(그림 1 참조). 그러나 magic-angle spinning, cross polarization, 특별한 2D 실험, 보강된 probe electronics 등과 같은 많은 기법과 장비가 필요하다.

넓은 폭을 가지는 NMR 선 모양은 특정 자리에 대한 공명 선들의 고분해능을 방해하여 단점이 된다고 생각될 수도 있지만 실제로는 고체상에서의 화학, 구조 그리고 동역학에 관한 많은 정보를 포함하고 있다. 특히 CSA와 사중극자 상호작용은 주변전자구조와 결합에 대한 통찰력을 주기도하고 쌍극자 커플링은 핵간의 거리를 직접 잴 수 있게 한다.

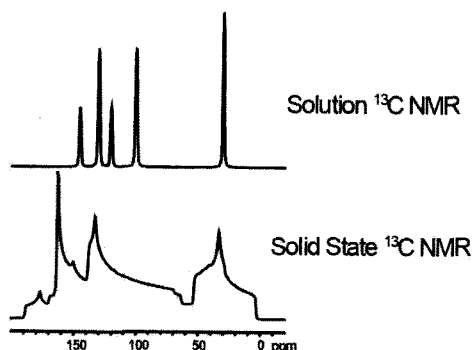


그림 1. 용액상 <sup>13</sup>C NMR spectrum과 고체 NMR spectrum의 선폭비교.<sup>1</sup>

핵스핀 값  $I=1/2$ 인 핵 들의 경우에는 화학적 가리움 상호작용의 비 등방성과 두 개나 그 이상의 핵스핀 쌍극자 사이에 커플링 등 두 개의 중요한 비등방성 상호작용이 있다. 주로 유기재료에 존재하는 <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>19</sup>F 등이 있으며 <sup>29</sup>Si, <sup>31</sup>P 등은 무기재료에서 존재하나 이 영역에 속하는 핵종 들이다.

$I \geq 1$ 인 핵들은 사중극자 모멘트를 갖기 때문에 이들의 스펙트럼은 핵에서의 전기장 기울기와 사중극자와의 상호작용에 의해 지배된다. 무기재료에서 주로 많이 존재하는 <sup>6</sup>Li, <sup>7</sup>Li, <sup>11</sup>B, <sup>17</sup>O, <sup>23</sup>Na, <sup>27</sup>Al 등의 핵종은 이 영역에 속한다.

고체상 NMR에서 측정 가능한 시료는 결정을 이루지 않은 무정형의 파우더 시료뿐만 아니라 결정을 포함하는 배향된 시료, 즉 고분자 섬유, 액정(LC), 배향된 지방질 이분자 층에서의 세포막 단백질 등 거의 모든 범위의 시료가 가능하다는 것이 장점이다.

### 1.1 고분해능 고체 NMR스펙트럼

<sup>13</sup>C이나 <sup>15</sup>N 같은 농도가 적은 희박한 핵스핀의 고체상 NMR 스펙트럼에서 핵사이에 비교적 큰 비등방성의 NMR 상호작용을 최소화하고 신호대 잡음비(S/N)를 증가시키기 위해 다양한 방법들이 개발되어 있다.

- **Magic-Angle Spinning(MAS)** : 로터를 자장 B<sub>0</sub>에 대해 매직 각도인 상태에서 빠르게 spinning함. <sup>1</sup>H과 <sup>19</sup>F 같이 dipolar coupling constant가 100 kHz 가 넘는 “감마(γ) 값이 큰 핵종들”에서는 여전히 제한이 있기는 하다. 현재, 최고속도 MAS probe는 70 kHz로 spinning 할 수 있다(그림 2와 그림 3 참조).

- **Dilution** : 이런 희석 현상은 NMR 활성인 동위원소들이 자연에 존



**김용애**  
 1985 고려대학교 화학과(학사)  
 1987 고려대학교 화학과(석사)  
 1988~ 미국 Univ. of Pennsylvania 화학과(박사)  
 1993 미국 Univ. of Pennsylvania 화학과 (박사후 연구위원)  
 1995 LG화학기술연구원 고분자연구소/분석센터 PL/팀장  
 2001~ 한국외국어대학교 화학과 조교수, 부교수, 현재 교수

### Solid-state NMR Spectroscopy of Polymer Materials

한국외국어대학교 화학과(Yongae Kim, Department of Chemistry and Protein Res. Center for Bio-Industry, Hankuk University of Foreign Studies, 89 Wangsan-ri, Mohyeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, Yong-in 449-791, Korea) e-mail: yakim@hufs.ac.kr

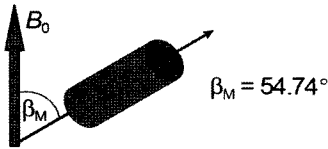


그림 2. 자장 B<sub>0</sub>의 방향과 시료가 담긴 로터의 magic angle.<sup>1</sup>

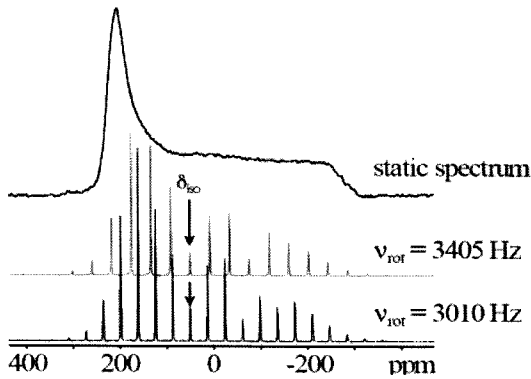


그림 3. 200 MHz NMR에서 다양한 spinning 속도로 측정된 <sup>31</sup>P NMR spectra. 등방성의 중심선은 spinning 속도가 달라도 같은 위치에 남아있어 쉽게 알 수 있다. 해당 자장에서 비등방성 상호작용은 40,000 Hz임.<sup>1</sup>

재하는 양이 적고(<sup>13</sup>C의 경우 자연에 1.108% 존재함) 쌍극자 상호작용은 r<sup>-3</sup>에 비례하기 때문에 추가유포에 있는 많은 핵종에서 자연적으로 나타나게 된다. 그러나 <sup>1</sup>H이나 <sup>19</sup>F과의 이핵종간 쌍극자 상호작용이 없을 때만 고분해능 스펙트럼이 나타날 수 있다. 큰 비등방성의 화학적 가리움 효과(anisotropic chemical shielding effects)는 또한 심각하게 넓은 폭의 스펙트럼에 원인이 된다.

• **Multiple-Pulse Sequences** : 펄스 시퀀스로 스핀 연산자는 그대로 두면서 가공의 움직임을 부과할 수 있다. 다중펄스 시퀀스는 아주 혼란 이핵종간 decoupling과 덜 혼란 동종 핵종간 decoupling 둘 다에 사용할 수 있다. <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼의 경우, CPMAS(combined rotation and multiple pulse spectroscopy) 같은 아주 복잡하고 전자적으로 요구되는 펄스시퀀스를 사용한다. 중요한 2D NMR 실험들도 마찬가지이다.

• **Cross Polarization** : MAS와 함께 <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P과 같은 농도가 큰 풍부한 핵종들로부터의 polarization은 S/N을 증가시키고 연이은 실험사이에 기다리는 시간을 줄이기 위해서 <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>29</sup>Si 같은 희박한 거나 드문 핵종들로 옮겨줄 수 있다(그림 4 참조).

### 1.2 Magic-Angle Spinning

쌍극자 상호작용(the dipolar interaction)과 화학적 가리움 상호작용(the chemical shielding interactions)은 둘 다 (3 cos<sup>2</sup>θ-1) 항을 포함한다. 용액상에서, 빠른 등방성의 공중제비는 이 공간 인자를 0으로 평균화한다((sin αdθ)로 적분).

Magic-angle spinning은 시료 용기인 로터(rotor)의 축을 자장 B<sub>0</sub> 대해 매직 각도(54.74°)로 놓아 가공의 운동이 생기게 한다. - 항은 아래식이 만족할 때 0이 된다.

$$(3 \cos^2 \theta - 1) = 0, \theta = 54.74^\circ$$

MAS 속도는 반드시 비등방성 상호작용의 크기가 평균화되어 0이 되는 값과 같거나 커야만 한다.

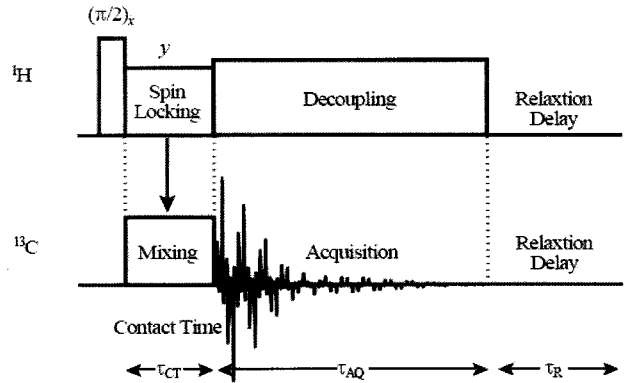


그림 4. Cross polarization 펄스 시퀀스로 polarization은 스핀 잠금 기간 (spin locking period, the contact time) 동안 옮겨지고 π/2 펄스는 proton에만 가한다.<sup>1</sup>

시료는 아주 미세하게 가루로 뿜고 로터 안에 잘 다져넣고 로터의 크기와 종류 및 원하는 실험의 종류와 프로브의 사양에 따라 70 kHz까지 스핀할 수 있다. 만일 시료가 비등방성 상호작용의 크기보다 작은 속도로 스핀한다면 spinning 속도(Hz 단위)로 분리된 다수의 spinning sidebands가 나타난다.

비등방성 상호작용의 선폭보다 낮은 MAS 속도에서도 신호는 static NMR 스펙트럼에서처럼 전체 선폭에 넓게 퍼져있지 않고 spinning sidebands에 위치하게 된다. MAS 스펙트럼에서 신호대 잡음비는 많은 스캔수에도 불구하고 static 스펙트럼에서보다 아주 훌륭하다.

### 1.3 Cross Polarization

Cross polarization은 고체 NMR에서 가장 중요한 기법 중의 하나이다. 이 기법에서 <sup>1</sup>H이나 <sup>19</sup>F 같은 풍부한 핵스핀으로부터 polarization을 <sup>13</sup>C나 <sup>15</sup>N 같은 희박한 핵스핀으로 옮길 수 있다. 전체적인 효과는 신호대 잡음비(S/N)를 증가시키는 것이다.

가) Cross polarization은 잠재적으로 γ/γ<sub>s</sub> 요소로 희박한 스핀의 신호를 증가시킨다.(I는 풍부한 핵스핀이고 S는 희박한 핵스핀이다.)

나) 풍부한 스핀은 강하게 쌍극자 결합을 하기 때문에 움직임의 결과로 크게 출렁이는 자기장 하에 놓이게 된다. 이는 풍부한 핵에서 빠른 스핀-격자 이완을 유도하게 된다. 마지막 결과는 느리게 이완하는 희박한 핵종이 이완하도록 기다릴 필요가 없는 결과를 가져오고 오히려 펄스간 반복시간은 proton이나 fluorine의 T<sub>1</sub>에 의존하게 된다.

Cross polarization은 서로 짝지은 쌍극자들을 필요로 하고 시료가 매직각도에서 빠르게 spinning하고 있는 동안에도 잘 일어난다. 그래서 약어로 CPMAS NMR(cross polarization magic-angle spinning NMR)이라 부른다.

## 2. 고체 NMR의 고분자 소재의 특성분석연구에 응용

### 2.1 Introduction

고체 NMR은 대부분의 고분자들이 고체상태에서 사용되기 때문에 고분자 소재의 특성연구에 매우 중요한 기법이 되었고 이들 NMR 기법은 고분자 소재의 화학적인 구조와 미세구조(microstructure) 그리고 그들의 기계적, 전기적, 광학적인 성질 사이에 연계성을 제공한다. 덧붙여, 고분자 사슬은 국지적인 상호작용(local interactions)을 평균화할 만큼 충분히 운동성(mobile)이 좋지 않기 때문에 chemical shifts

값들은 중요한 공간적인 정보(conformational information)를 제공하고 proton relaxation rates는 고분자 형상(the morphology)에 대한 정보를 제공해 줄 수 있다. 고체 NMR은 또한 고분자 소재의 반응성을 모니터링하는데도 사용할 수 있다.<sup>2</sup>

고체 NMR은 부분적으로 선모양이 좀더 broad하고 고분해능 스펙트럼을 관측하기 어려워 용액상 NMR보다 천천히 개발되었다. 예를 들어 carbon spectrum에서 공명 선들은 chemical shift anisotropy와 dipolar broadening의 조합에 의해 넓어지게 된다. 이때 chemical shift anisotropy 선폭은 carbon의 type에 의존하지만 수 kHz만큼 넓게 되기도 한다. 여러 개 carbon type을 가지는 고분자에서 chemical shift anisotropy 선모양은 모두 겹쳐져서 결과적으로 넓고 의미없는 스펙트럼을 나타낸다. Dipolar broadening은 50 kHz까지 넓어질 수 있고 이는 chemical shift 범위보다 훨씬 큰 값이다. 이 넓은 모양의 spectra는 고분자 사슬의 역학(dynamics)을 연구하는데 사용될 수 있긴 하지만 고분해능의 구조적인 정보를 제공해 줄 수는 없다.

고체상에서 고분자의 구조에 대한 분자수준의 정보를 얻기 위해서는 국지적인 상호작용인 chemical shift anisotropy와 dipolar interaction을 평균화시킬 필요가 있고 이는 magic-angle spinning(MAS)과 high-power decoupling 기법을 조합하여 사용함으로써 이뤄낼 수 있다. 고분해능 spectra는 spinning 속도가 chemical shift anisotropy 선모양의 폭과 dipolar broadening 폭과 비교하여 빠를 때 관측할 수 있다.

고분자의 분자역학(molecular dynamics)은 용액상에서와 비교할 때 고체상에서 훨씬 느리기 때문에 고체 고분자와 용액상에서의 고분자에 대한 이완시간(relaxation times)에서 큰 차이가 종종 관측된다. 탄소와 질소 그리고 실리콘 원자에서 이 이완시간은 아주 느려서 scan 사이에 아주 긴 시간을 기다려줘야 하기 때문에 신호대 잡음비(S/N)가 아주 낮아지게 된다. 이런 한계는 proton과 관심 있는 핵종 사이에 cross polarization을 사용함으로써 극복할 수 있다. Cross polarization(CP)을 사용하면 acquisition 사이에 전형적으로 수초 단위인 proton의 relaxation time을 사용할 수 있고 감도가 높은 proton의 magnetization을 가지고 실험을 시작하기 때문에 감도를 증가시킬 수 있다. Cross polarization의 한가지 한계는 cross polarization 속도가 분자의 부분마다 다르기 때문에 정량적이지 않다는 점이다.

고체 NMR spectra를 해석하는데 있어서 또 다른 어려운 점은 시료가 좀더 heterogeneous하다는 점이다. 예를 들어, semicrystalline polymer에는 crystalline 고분자와 amorphous 고분자 및 그들의 계면에 있는 고분자가 있을 수 있다. 또한 서로 다른 고분자 형상(morphology)에 대해 chemical shift에서 작은 차이만이 있게 되어 이들을 구별해야만 된다. 다른 형상은 종종 그들의 분자역학에서의 차이에 기반을 두고 구별할 수도 있다. 예를 들어, cross polarization 속도는 dipolar coupling의 세기에 의존하므로, 만일 우리가 직접 결합한 proton을 가진 carbon을 고려한다면 amorphous나 rubbery한 domain에서보다는 crystalline domain에서 훨씬 더 빠르다. 따라서 짧은 cross-polarization time을 이용하면 crystalline signal의 spectrum을 얻을 수 있고 더 긴 시간을 이용하며 시료의 좀더 mobile parts에서의 signal을 포함하는 spectrum을 얻을 수 있다. 보통은 단순히 cross-polarization 시간을 선택함으로써 다른 형상에서 나온 signal들을 완벽하게 분리하는게 가능하지 않다.

이완시간에서의 차이는 다른 형상으로부터의 신호를 분리하는데 더 선호하는 경우이다. 일반적인 원칙으로, 더 rigid한 phase는 더 mobile

한 phase보다 더 긴 이완시간을 갖는다. 많은 경우에, spin-lattice relaxation time은 crystalline phase에서 아주 길어 스펙트럼을 얻기 위해서는 scan 사이에 긴 시간을 기다려야 한다. 이런 경우에, 일반적인 one-pulse 실험이나 direct polarization 실험을 사용해서 짧은 이완시간을 가지는 좀더 mobile한 phase에 대해 스펙트럼을 얻는 게 가능하다.

Cross polarization과 magic-angle sample spinning을 사용해서 얻은 crystalline fraction의 고분해능 스펙트럼은 polymer conformation에 대한 중요한 정보를 포함한다. 왜냐하면, chemical shifts는 시료가 용액상에 존재할 때처럼 평균화되지 않기 때문이다. 용액상에서  $\gamma$ -gauche effect는 conformational averaging 때문에 최대값보다 작은 induced chemical shift를 가지게 한다. 이런 conformational averaging은 crystal에서는 관측되지 않아서 고체시료에 대한 chemical shifts는 용액상에서의 값과 아주 다르게 될 수 있다. Syndiotactic polypropylene 같은 일부 crystal structure에서 똑같은 carbon이 결정구조 안에서 두 개의 다른 magnetic environments를 가지게 되고 CP/MAS spectrum에서 두 개의 별도의 피크가 관측된다. Isotactic polypropylene 구조에서 methylene carbons에 대해서는 한 개의 피크만이 관측되어 스펙트럼은 아주 다르게 된다.

고분자 소재의 crystalline phase에서 chemical shift averaging과 균일한 magnetic environments가 없는 것은 crystalline polymers에서 종종 sharp lines을 갖게 한다. 다양한 conformation을 가지는 amorphous polymer에서 lines들은 전형적으로 훨씬 broad하다. 분자의 motion은 glass transition temperature( $T_g$ ) 아래에서 느리기 때문에, chemical shifts의 averaging은 없고 각 conformation은 고유한 chemical shift를 가지게 된다. 이것은 carbon chemical shifts의 분포로부터 불균일하게 broad해진 lines을 갖게 한다. Linewidth는 빠른 spinning이나 더 나은 decoupling 및 더 높은 자장에서 실험을 수행하더라도 줄어들지 않는다.

$T_g$  이상에서 고분자 소재의 스펙트럼 해상도는 종종 훨씬 나아지게 된다.  $T_g$  이상에서는 chemical shifts를 평균화할 정도의 충분한 molecular motion이 있어 sharper lines이 관측되고 spin-lattice relaxation times과 spin-spin relaxation times이 현저히 줄어들게 된다. 많은 경우에 motion은 dipolar coupling이 현저하게 줄어들고 고분해능의 proton 스펙트럼을 쉽게 관측 가능하게 한다.

Chain conformation에 덧붙여, NMR 실험은 대부분 proton magnetization의 교환을 통해 더 긴 길이의 고분자 소재의 구조를 증명하는데도 사용될 수 있다. 그런 실험 이면의 전략은 magnetization의 비평형 분포를 생성하고 그것이 다시 평형상태로 돌아감에 따라 spin system을 monitor하는 일련의 pulses들을 적용하는 것이다. Chemical shifts와 복잡한 polymer systems의 역학에서의 차이는 다성분계에서 하나의 성분을 선택적으로 excite시키고 saturate시키는 것이 가능하다. 성분들 사이에 magnetization이 교환되는 속도는 성분의 물리적 성질과 상분리의 길이규모에 의존한다. 그런 NMR 실험은 1~20 nm length scale에서 상분리를 측정하는데 사용될 수 있다.

nD NMR은 또한 고체상에서 고분자 소재의 structure, conformation 그리고 dynamics를 연구하는데 사용될 수 있다. 이 실험은 through-bond J couplings을 사용하는 용액상에서의 실험보다 dipolar coupling과 spin exchange가 magnetization transfer에 주로 사용된다는 점에서 다르다. 이런 실험들은 chemical shift assignments를 확립하기보다는 conformation과 morphology를 측정하는데 더 빈번히 사

용되었다. 고체상 nD NMR의 더 일반적인 특징은 특히 proton dimension에서 용액상 spectra보다 분해능이 훨씬 낮다는 것이다.

### 2.2 Chain Conformation in Polymers

고체상 NMR spectra는 chemical shift가 structure와 conformation 둘 다에 의존하기 때문에 고분자 소재의 chain conformation에 대해 중요한 정보를 제공한다. 용액상에서의 고분자처럼, chemical shifts는 부분적으로는 chemical structure 때문인 local magnetic environment에 의해 결정된다. 용액상 spectra와는 달리 chains은 restricted되고 chemical shifts는 평균화되지 않는다. 이것은 carbon chemical shifts가 고체상 structure를 결정하는데 사용될 수 있음을 의미한다.

고체 NMR에서 chemical shift는 conformation에 의존하기 때문에, crystalline morphology와 amorphous morphology 상태의 고분자를 구분하는데 사용될 수 있다. 이것은 우리가 crystalline, amorphous 그리고 interfacial phases가 포함된 semicrystalline 고분자같은 복잡한 소재들의 특성연구를 할 수 있게 해준다. 그러나 chemical shifts와 conformation사이에 직접적이고 분명한 관계는 없기 때문에, structure는 보통 chemical shifts만으로 직접 결정할 수 없다. 동위원소로 표지한 고분자에서 표지한 위치 사이에 magnetization exchange의 속도와 각도 의존정도를 측정함으로써 conformation을 결정하는게 가능하다.

용액상 NMR에서와 같이 chemical structure에서 변화는 종종 직접 관측될 수 있다. 이것은 고체상 NMR이 고분자에서 reactivity와 curing을 연구하는데 귀중한 도구가 될 수 있게 한다. 고체 NMR은 최종 반응 생성물이 녹지 않는 경우에 cure kinetics를 추적하는데 사용될 수 있는 몇 개 안되는 방법 중 하나이다.

### 2.3 Semicrystalline Polymers

Semicrystalline polymer에서 crystalline과 amorphous 그리고 interfacial phases로부터의 signal을 분리하기 위해서는 각 상에서 molecular dynamics와 relaxation times가 다르다는 점을 이용하는 게 필요하다.

고체 NMR spectrum에서 chain conformation의 효과는 cross polarization(CP)과 direct-polarization(DP) 실험으로 얻은 polyethylene의 carbon spectrum으로 그림 5에 나타내었다. 두 경우에 line narrowing을 위해 acquisition하는 동안 MAS와 high-powered decoupling을 사용하였다. CP spectrum에서 가장 큰 피크는 all-trans

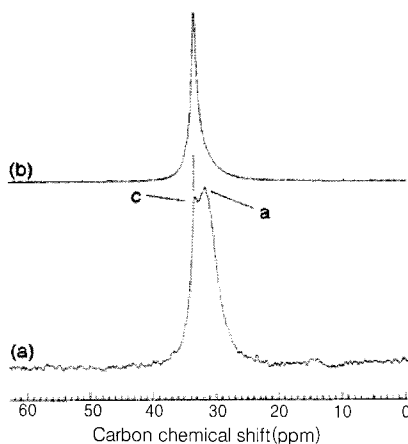


그림 5. Cross polarization 하지 않고(a), 하고 (b) 얻은 polyethylene의 carbon 고체 NMR spectra.<sup>2</sup>

conformation에서 crystalline polyethylene에 귀속된 33.6 ppm에서이고 2.5 ppm 더 높은 field 쪽에 있는 broad shoulder는 amorphous material에 귀속된다. CP실험에서 시료는 crystalline상이 우세함을 나타내고 direct polarization spectrum에서는 spectral intensity의 절반이상이 amorphous로 아주 다른 결과가 관측된다. 고체 NMR spectra에서 peak intensities의 아주 간단한 비교는 spectra를 분석하는데 아주 주의를 기울여야 함을 보여준다.

고체상에서 일부 polymers의 긴  $T_1$ 은 inversion-recovery pulse sequence를 이용해서 측정하기는 어렵다.  $T_1$ 값은 그림 6에서 보듯이 cross polarization에 기반을 둔 실험을 사용해서 가장 효율적으로 측정할 수 있다.<sup>3</sup>

고분자 chain conformation이 고체 NMR에서의 chemical shifts에 큰 영향을 끼치긴 하지만 또 다른 요인도 carbon chemical shifts에 영향을 줄 수 있다. 그림 7은 polypropylene의  $\alpha$ 와  $\beta$  crystalline forms에 대한 carbon spectra를 비교해서 보여준다. 두 개 crystalline forms은 ...tgtgtg... conformation을 가지므로 carbon spectrum에서의 차이는 chain packing effects로부터 발생한다. Methyl과 methine carbons에서 2:1의 intensity 비율은  $\alpha$ -form crystal structure에서 동등하지 않은 sites의 수와 일치한다.

Carbon NMR이 semicrystalline polymers를 연구하는데 주로 사용되긴 하지만 많은 다른 핵종들도 사용될 수 있다. Silicon은 carbon과 감도가 비슷하고 넓은 chemical shift 분포를 가진다. 그림 8은 side-chain의 길이가 다른 di-n-alkyl silane의 silicon NMR spectrum을 보여준다. Silane의 두 가지 crystalline forms이 주로 관측되고 이는 잘 배열된 Form I과 더 높은 온도에서 disordered sidechain을 가지는 Form II이다.<sup>5</sup> 모든 경우에 disordered Form II signal은 -23 ~ 24 ppm 근처에서 나타난다. Crystalline polymer에서 silicon의 relaxation times은 아주 길어서 spectra는 종종 CP/MAS를 이용해서 가장 효과적으로 얻을 수 있다.

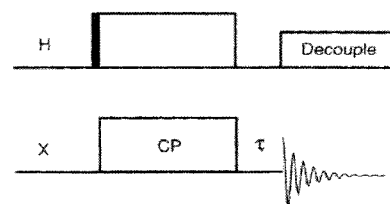


그림 6. Dipolar dephasing을 위한 pulse-sequence 그림.<sup>2</sup>

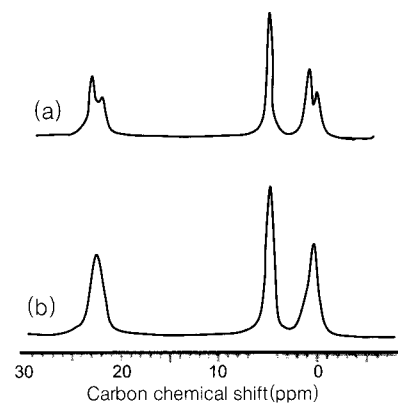


그림 7. Polypropylene의  $\alpha$  form(a)과  $\beta$  form(b)의 CP/MAS spectra.<sup>2</sup>

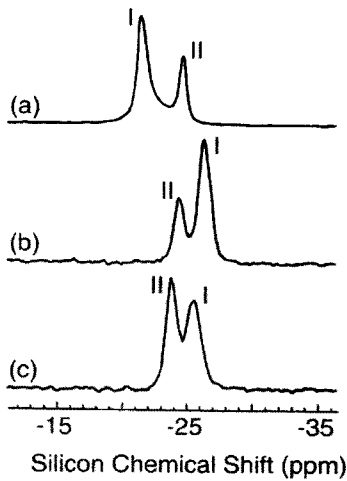


그림 8. Poly(di-*n*-hexyl silane) (a)과 poly(di-*n*-pentyl silane) (b) 그리고 poly(di-*n*-butyl silane) (c)의 silicon 고체 NMR spectra.<sup>2</sup>

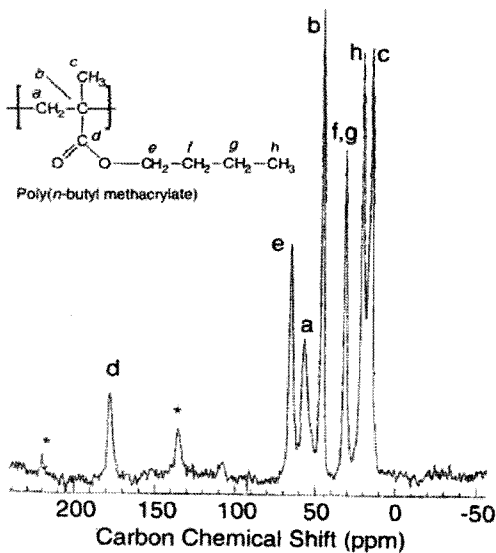


그림 9. Poly(*n*-butyl methacrylate)의 carbon CP/MAS 고체 NMR spectrum.<sup>2</sup>

#### 2.4 Amorphous Polymers

Amorphous polymers의 고체 NMR spectra는 magnetic environments가 더 heterogeneous 하기 때문에, 일반적으로 crystalline polymers만큼 잘 분리되어 얻을 수 없다. Amorphous phase에서 polymer는 NMR timescale에서 빠르게 전환 가능하지 않은 다양한 conformations로 존재한다. 그래서  $\gamma$ -gauche effect로 인해 chemical shift에서 분포를 가지게 되고 carbon spectrum에서 상대적으로 broad lines을 가지게 된다. 이 broadening은 고자장이거나 고온에서 실험을 수행해도 많이 줄어들지 않는다. Molecular dynamics는 glassy state에서 제한되고 signals은 CP/MAS를 사용해서 가장 효과적으로 관측할 수 있다.

그림 9는 poly(*n*-butyl methacrylate)의 carbon NMR spectrum을 나타내고 적당한 분해능을 보여준다. 176 ppm에서 carbonyl 피크는 모든 다른 주사술과 결사술의 피크들로부터 잘 분리되어 나타난다. 주사술 methylene 피크는 다른 signal보다 더 broad해서 chain dynamics가 적절하지 않음을 나타낸다. 결사술의 methylene carbon들의

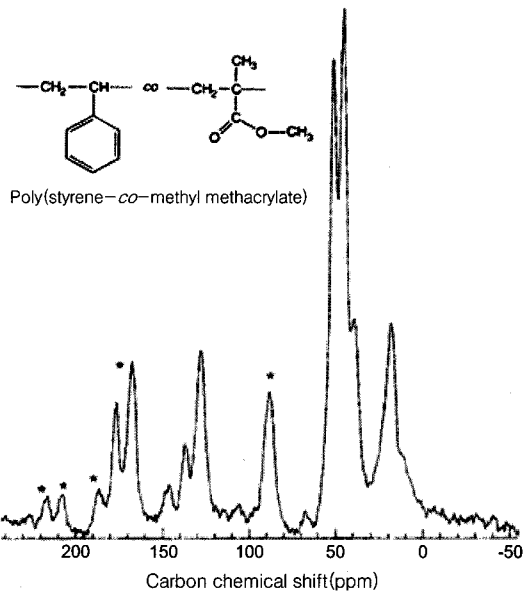


그림 10. Poly(styrene-co-methyl methacrylate)의 구조와 styrene과 methyl methacrylate random copolymer의 100 MHz carbon CP/MAS 고체 NMR spectrum. \*는 spinning sidebands를 나타냄.<sup>2</sup>

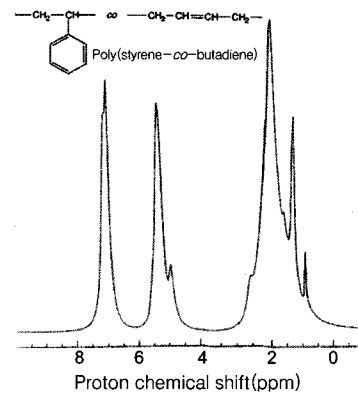


그림 11. Poly(styrene-co-butadiene)의 12 kHz MAS proton 고체 NMR spectrum.<sup>2</sup>

line들은 주사술의 것보다 sharp하여 모든 피크들이 잘 분리되었다.<sup>2</sup>

그림 10은 잘 분리되어 나타나지 않은 amorphous material인 styrene과 methyl methacrylate의 random copolymer에 대한 CP/MAS carbon spectrum을 나타낸다. Amorphous glassy state에서는 conformation 분포가 있기 때문에 두 개 monomer에 대한 line들은  $\gamma$ -gauche effects영향으로 broad하다. Spinning speed에 따른 연구는 isotropic chemical shifts로부터 spinning sidebands를 분리하기 위해 필요하다. 146과 135 ppm에서의 피크들은 styrene의 nonprotonated와 protonated signal들로 귀속되고 겹쳐 나타난 styrene 주사술의 methine/methylene 피크들은 40 ppm 근처에 나타난다. Methyl methacrylate의 carbonyl은 176 ppm에 나타나고 quaternary, methoxyl, methyl signal은 각각 53, 57, 26 ppm에 나타난다.

#### 2.5 Elastomers

Elastomer는 MAS와 dipolar decoupling 없이도 고분해능 고체 NMR spectra를 나타내기 때문에 가장 초기에 연구한 고분자중 하나이다. 많은 elastomer들은 실온이 그들의  $T_g$  이상이어서 chemical shift anisotropy와 dipolar interaction으로부터의 broadening이 chain motions

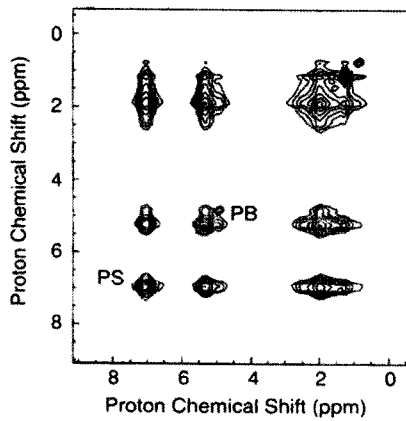


그림 12. Poly(styrene-co-butadiene)을 12 kHz MAS하에서 얻은 2D NOESY spectrum.<sup>2</sup>

에 의해 거의 평균화된다. 이것은 one-pulse 실험 만으로도 고체상에서의 signal들을 직접 관측할 수 있도록 한다.

그림 11은 12-kHz MAS로 얻은 random poly(styrene-co-butadiene) copolymer의 proton spectrum을 보여준다. 이 고분자는 상온이  $T_g$  이상이므로 7 ppm에서 polystyrene의 aromatic signal이 나타나고 5.4 ppm 근처에서 polybutadiene olefinic 피크들을 포함하는 여러 개의 피크들이 잘 분리되어 나타난다. 2 ppm 근처에 중심을 둔 부분적으로 분리된 signal은 polymer 주사슬의 남아있는 signal들을 포함한다. 이 스펙트럼은  $T_g$  보다 훨씬 높은 온도나 빠른 MAS상에서는 거의 용액상 NMR spectra를 얻을 수 있음을 나타낸다.

Polymer 분석에 있어 일단 고분해능의 proton 고체상 NMR 스펙트럼이 얻어지면 액체상 NMR 기법 중의 일부는 아무 변형없이 사용할 수 있다. 그림 12는 0.1-s mixing time과 12-kHz MAS 상태에서 얻은 poly(styrene-co-butadiene) copolymer의 2D NOESY 스펙트럼이다. Cross 피크들은 같은 monomer unit내에서 뿐만 아니라 styrene aromatic signal과 butadiene olefinic 피크들 사이에서도 관측된다. 그런 피크들은 immiscible styrene과 butadiene monomer가 polymer chain을 따라 공유결합 연결로부터 보다 긴 길이에 걸쳐 상분리가 금지되는 random copolymer에서만 관측될 수 있다.

## 2.6 Reactivity and Curing in Polymers

고체상 NMR은 고체 고분자에서의 changes들을 monitoring하는데 아주 중요한 방법이다. 많은 고분자들은 불용성으로 만드는 curing process를 거친 후 사용되므로 용액상 NMR 기법으로는 반응의 정도를 측정할 수 없다. 비록 고체상 NMR의 분해능이 일반적으로 용액상 NMR에서 만큼 좋지는 않지만, 고분자에서 curing은 종종 NMR spectrum에서도 분명한 큰 변화를 화학구조에서 일으킨다. NMR 성질은 또한 고분자에서 radiation damage와 aging을 연구하는데도 사용될 수 있다.

고분자의 반응성을 연구하는데 선택한 NMR 기법은 관심있는 고분자의 molecular dynamics에 의존한다. Elastomers에서, 반응성은 fast MAS로 고감도의 proton NMR spectrum을 이용해서 측정할 수 있다. 그림 13는 acrylate formulation에 대한 NMR spectrum이다. 고분자는 acrylate 혼합물을 광화학 중합에 의해 만드는데 이중결합을 가진 monomers가 고분자를 형성하면서 소모된다. 이중결합을 가진 carbon에 붙은 protons들은 다른 protons들로부터 잘 분리되어 나타나고 반응의 정도를 monitor하는데 사용될 수 있다. 이 formulation은 낮은

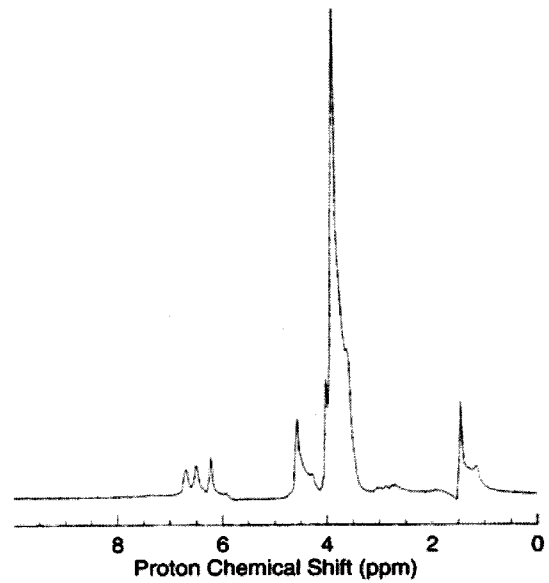


그림 13. Curing 이후에 elastomeric acrylate formulation의 proton 고체 NMR spectrum.<sup>2</sup>

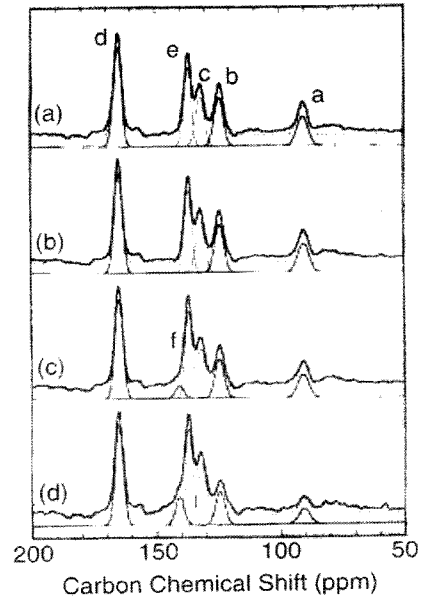
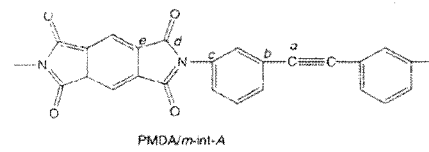


그림 14. Pyromellitic dianhydride(PMDA/*m-int-A*)를 200 °C (a), 300 °C (b), 350 °C (c), 그리고 400 °C (d)에서 curing 이후 얻은 carbon 고체 NMR spectra. 모사한 피크들 또한 나타냄.<sup>6</sup>

$T_g$ 를 가져서 빠른 MAS 만으로도 실온에서 고분해능의 spectrum을 얻는 것이 가능하다. 그림 13은 15-kHz MAS로 얻었고 olefinic protons들의 signals은 6~7 ppm에 잘 분리되어 나타난다. 이 데이터는 단량체의 15%가 광중합이후 반응하지 않았음을 나타낸다.

Carbon CP/MAS는 고분자에서 curing을 연구하는데 가장 빈번히 사용하는 방법이다. 그림 14는 curing 온도에 따른 pyromellitic dianhydride(PMDA/*m-int-A*)의 carbon NMR spectra를 보여준다.<sup>6</sup>

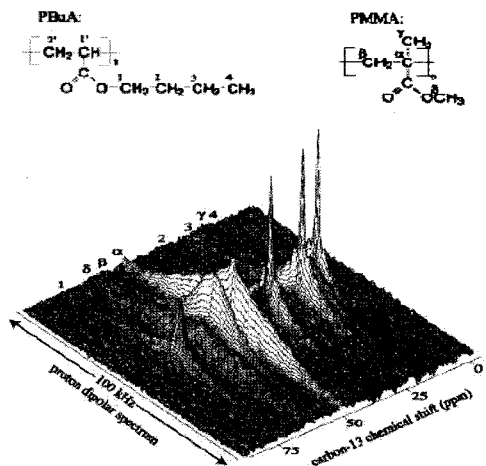


그림 15. Mobile한 poly(butyl methacrylate, Pbu A)와 rigid한 PMMA로 만들어진 core-shell계 시료의  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  WISE 실험.<sup>7</sup>

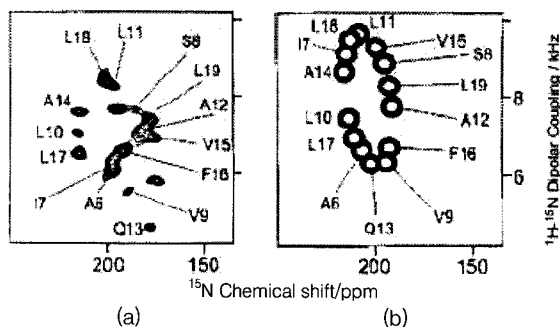


그림 16. (a) 배향된 지방질 이분자층에서 균일하게  $^{15}\text{N}$ 로 표지된 polypeptide의 2D PISEMA 스펙트럼. (b)  $12^\circ$  기울어진 helix에 해당하는 모사스펙트럼.<sup>8,9</sup>

Acetylinic carbon(a)와 그 이웃 carbon(b)에 관심있는 carbon이다. 시료가  $300^\circ\text{C}$  이상에서 cured 되었을 때 이들 carbons들의 intensity는 감소한다. 이들 carbon 피크들이 감소하는 것은 acetylinic carbon의 cross-linking과 반응성 때문이다. 이들 피크들과 다른 피크들과의 상대적인 intensities는 반응성을 측정하는데 사용할 수 있다.

### 2.7 이핵종간 2D 고체 NMR 실험

가장 간단한 2D 이핵종간 연계실험(HETCOR) 중의 하나는  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  WISE(wideline separation) 실험이다.

그림 15에서와 같이 core-shell계에서  $^1\text{H}$  dimension의 좁은 선과 넓은 선들은 각각 mobile한 PbuA와 rigid한 PMMA로 구분하여 관측 가능하다.

또한, 지방질 이분자층에 존재하는 세포막 단백질의 3차 구조를 고체 NMR로 연구하는 것은 회절연구로는 불가능하기 때문에 큰 관심거리이다.

배향된 시료로서 세포막 단백질의 고체 NMR 스펙트럼은 파우더시료보다 훨씬 더 간단해진다. 완전히 배향되면 모든 구조적으로 동일한 핵들은  $B_0$ 에 대해 모두 같은 배향을 가지게 되고, 같은 비등방성 공명 선을 보이게 된다. 이런 현상은 PISEMA(polarization inversion with spin exchange at the magic angle) 실험에서 관측된다.

그림 16에서 처럼  $^{15}\text{N}$  chemical shift 축에서 각각의  $^{15}\text{N}$ 은 해당하는  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$  dipolar coupling 값을 가지고 두 값은 특정 N의 배향각도에 의존하므로 지방질 이분자층 수직면에 대한 polypeptide helix의 기울어진 각도를 구할 수 있다.

이 실험은 배향된 액정시료와 세포막의 특성을 연구하는데도 사용할 수 있다.

### 3. 결론

고체상 NMR은 수 mg 정도의 소량의 파우더 시료만 있으면 다양한 실험을 수행할 수 있고, 전처리 과정이 없어 온전하게 시료회수가 가능한 비파괴적인 시험 분석법이다.<sup>10-16</sup>

회절기법에서와 같이 결정 시료를 만들 필요가 없지만 분자의 국지적인 환경정보를 얻을 수 있고, 핵종간의 거리를 측정할 수 있고(dipolar recoupling기법) 동역학적인 과정을 연구하는데도 사용되며 polymer-phic forms을 관찰할 수도 있다.

특히 최근에는 NMR Hardware와 새로운 펄스기법의 발달로  $^1\text{H}$  고체상 NMR도 측정이 가능해졌다.

주기율표에서 NMR 활성인 대부분의 핵종들은 더 높은 자장과 혁신적인 펄스 시퀀스들 그리고 향상된 electronics와 컴퓨터 그리고 더 나은 probe의 개발로 인해 고체상 NMR의 녹지않은 고분자 소재에의 응용이 더욱 다양해졌다.

### 참고문헌

1. R. Schurko, in *Introductory Solid State NMR Notes*, from Rob Schurko's Website, [http://mutuslab.cs.uwindsor.ca/schurko/ssnmr/ssnmr\\_schurko.pdf](http://mutuslab.cs.uwindsor.ca/schurko/ssnmr/ssnmr_schurko.pdf).
2. P. A. Mirau, in *A Practical Guide to Understanding the NMR of Polymers*, P. A. Mirau, Editor, John Wiley & Sons Inc., Chapter 4 (2005).
3. M. H. Frey, S. J. Opella, A. L. Rockwell, and L. M. Gierasch, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1946 (1985).
4. M. A. Gomez, H. Tanaka, and A. E. Tonelli, *Polymer(British)*, **28**, 2227 (1987).
5. F. A. Bovey and F. C. Schilling, in *Solid State NMR of Polymers*, L. J. Mathias, Editor, Plenum Press, New York, p 295 (1991).
6. K. Nakamura, I. Ando, and T. Takeichi, *Polymer*, **42**, 4045 (2001).
7. K. Landfester, C. Boeffel, M. Lambla, and H. W. Spiess, *Macromolecules*, **29**, 5972 (1996).
8. F. M. Marassi and S. J. Opella, *J. Magn. Reson.*, **144**, 150 (2000).
9. Y. Kim, K. Valentine, S. J. Opella, S. L. Shendel, and W. A. Cramer, *Prot. Sci.*, **7**, 342 (1998).
10. G. H. Li, S. H. Kim, C. G. Cho, T. J. Park, and Y. Kim, *Macromol. Res.*, **14**, 504 (2006).
11. J. J. Park, K. W. Kim, T. J. Park, E. W. Park, and Y. Kim, *Analytical Science*, **22**, 645 (2006).
12. T. J. Park, S. H. Kim, G. H. Li, C. G. Cho, and Y. Kim, *Macromolecular Symposia*, **249**, 466 (2007).
13. T. J. Park, J. Kim, T. K. Kim, H. Park, S. S. Choi, and Y. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **28**, 2459 (2008).
14. T. J. Park, S. S. Choi, and Y. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**, 149 (2009).
15. T. J. Park, D. H. Ko, Y. J. Kim, and Y. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**, 2007 (2009).
16. T. J. Park, J. S. Kim, S. H. Um, and Y. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 1187 (2010).