



적외선 분광법을 이용한 SBR 혼합물의 미세구조 분석

김여울 · 최성신[†]

세종대학교 화학과

접수일(2014년 2월 11일), 수정일(2014년 3월 6일), 게재확정일(2014년 3월 11일)

Microstructural Analysis of SBR Blends Using Infrared Spectroscopy

Yeewool Kim and Sung-Seen Choi[†]

Department of Chemistry, Sejong University, 98 Gunja-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea

(Received February 11, 2014, Revised March 6, 2014, Accepted March 11, 2014)

요약 : 유화중합 SBR (E-SBR) 과 용액중합 SBR (S-SBR) 블렌드를 제조하여 이들의 미세구조(styrene, 1,2-unit, *cis*-1,4-unit, 그리고 *trans*-1,4-unit 함량)를 투과 방식 휴리에 변환 적외선 분광법(FTIR)을 이용하여 분석하였다. Valley-to-valley 바탕선으로 흡광도를 측정하는 방법(TV)이 객관적으로 가장 타당한 방법이나 *cis*-1,4-unit의 피크 세기를 정확히 측정할 수 없는 단점이 있다. *cis*-1,4-Unit이 포함된 4가지 미세구조에 대한 정보를 얻기 위해, 바탕선을 보정하지 않은 방법(TM)과 최대 투과도를 99%로 조정된 방법(TB)을 TV 방법과 비교하였다. TB 방법으로 구한 결과가 TM 방법으로 구한 결과보다 TV 방법으로 구한 결과와 좀 더 가깝게 나타났다. TM 방법과 TB 방법으로 구한 흡광도를 ISO/FDIS 21561:2005(E)에 제시한 계산식을 이용하여 미세구조 함량을 결정하였다. E-SBR/S-SBR 블렌드 비에 따른 styrene, 1,2-unit, 그리고 *trans*-1,4-unit 함량의 변화는 비교적 선형성을 보였으며, TM 방법과 TB 방법으로 얻은 결과에는 큰 차이가 없었다. *cis*-1,4-Unit 함량의 변화는 TM 방법과 TB 방법에 상관없이 직선성이 전혀 나타나지 않았다.

ABSTRACT : Blends of emulsion SBR (E-SBR) and solution SBR (S-SBR) were prepared, and their microstructures (styrene, 1,2-unit, *cis*-1,4-unit, and *trans*-1,4-unit contents) were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) with transmittance mode. Method to measure absorbance by valley-to-valley baseline (TV) is objectively reasonable, but has a demerit which peak intensity of the *cis*-1,4-unit cannot be correctly measured. In order to obtain information for the four microstructures including *cis*-1,4-unit, measurement methods without correction (TM) and correction to 99% transmittance (TB) were compared to the TV method. Results obtained by the TB method were closer to those obtained by the TV one than those obtained by the TM. The microstructures were determined from the absorbances obtained by the TM and TB methods according to the ISO/FDIS 21561:2005(E). Variations of the styrene, 1,2-unit, and *trans*-1,4-unit contents with the blend ratio of E-SBR/S-SBR showed relatively good linearities, and there was no big difference between results obtained by the TM and TB methods. Variations of the *cis*-1,4-unit content with the blend ratio absolutely did not show linearities irrespective of the TM and TB methods.

Keywords : SBR blend, microstructural analysis, FTIR, baseline

I. 서론

스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber, SBR)는 스티렌과 부타디엔의 공중합체이다. SBR은 styrene, 1,2-unit, *cis*-1,4-unit, 그리고 *trans*-1,4-unit로 구성되어 있다. 4가지 미세구조의 함량비는 SBR의 특징을 결정 짓는다. SBR과 부타디엔 고무(BR)의 미세구조 분석에는 적외선 분광법(infrared spectroscopy, IR),¹⁻⁵ 라만분광법(Raman spectroscopy),⁶⁻⁸ 핵자기공명 분광법(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)⁹⁻¹¹ 등이

널리 사용되고 있다.

ISO/FDIS 21561:2005(E) (Styrene-butadiene rubber (SBR)-determination of the microstructure of solution-polymerized SBR)¹²에는 SBR의 미세구조를 휴리에 변환 적외선 분광법(FTIR)과 수소-핵자기공명분광법(H-NMR)을 이용하여 정량하는 방법이 명시되어 있다. ISO/FDIS 21561:2005(E)의 FTIR 분석방법은 각 미세구조에 해당하는 피크의 최대 흡광도를 이용하여 정량하는 것이다. H-NMR 분석 결과로는 styrene, 1,2-unit, 1,4-unit 등 세 가지 미세구조의 함량비만을 구할 수 있지만, FTIR을 이용하면 *cis*-1,4-unit와 *trans*-1,4-unit가 다른 파수에서 나타나기 때문에 이들을 정량할 수 있는 장점이 있다. 하지만

[†] Corresponding Author. E-mail: sschoi@sejong.ac.kr

FTIR의 경우, 각 미세구조에 해당하는 피크가 나타나는 위치가 근접하기 때문에 피크들이 서로 간섭하고, *cis*-1, 4-unit의 피크의 경우 피크가 넓은 폭으로 나타나고 감도가 약해 정량하기 어려운 단점이 있다.

SBR은 중합방법에 따라 유화중합 SBR (emulsion SBR, E-SBR)과 용액중합 SBR (solution SBR, S-SBR)으로 분류하는데, S-SBR은 미세구조 조절이 가능한 장점이 있다. 새로운 용도의 SBR을 개발하여 사용하기도 하지만 2가지 이상의 SBR을 혼합하여 원하는 특성을 구현하기도 한다. 미세구조가 다른 SBR을 혼합하면 그 혼합 비율을 분석할 필요가 있다. 본 연구에서는 미세구조가 다른 원재료 E-SBR과 S-SBR의 혼합비를 달리하여 SBR 혼합물을 준비하였다. 원재료에 잔류하는 유기물은 IR 분석에 영향을 주기 때문에, 먼저 원재료에 잔류하는 유기물을 제거한 후 2가지 SBR을 용매에 녹여 완전히 혼합하여 제조하였다. IR 분석용 KBr window에 시료를 코팅하여 투과 방식(transmittance mode)으로 분석하였다. 시료 두께에 따라 바탕선(baseline)의 위치가 달라져 투과도가 변할 수 있으므로 바탕선 보정 방법에 따른 결과를 비교하였다. 분석 결과는 ISO/FDIS 21561:2005(E)에서 제시한 방법과 바탕선을 고려한 방법을 이용하여 미세구조 함량을 계산하였고, 그 결과를 비교하였다. 실험 결과를 바탕으로 SBR 혼합물의 혼합 비율을 정량할 때 고려할 요소들을 제시하였다.

II. 실험

금호석유화학의 SBR 1502 (styrene 함량 23.5 wt%, 1,2-unit 함량 17 mol%)와 SOL 5270S (styrene 함량 21 wt%, 1,2-unit 함량 62 mol%)를 각각 E-SBR과 S-SBR로 사용하였다. 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF), 톨루엔, 에탄올은 대정화금(주)의 것을 사용하였다. SBR 미세구조 분석에 영향을 미칠 수 있는 오일 등의 저분자량 유기물을 분석 전에 추출하여 제거하였다. 유기물 추출 과정은 다음과 같다. (1) 원재료 SBR을 잘게 잘라 THF에 넣어 완전히 녹인다. (2) SBR 용액에 에탄올을 천천히 넣어 고무를 공침시킨다. (3) 과정(2)에서 공침된 고무를 여과시켜 용매와 분리한다. (4) 여과시켜 얻은 고무를 에탄올로 행군다. (5) 진공오븐에서 건조시킨다. 원재료 고무에 여전히 오일이 포함되어 있으면 위의 과정을 반복한다. SBR혼합물을 만드는 과정은 다음과 같다. (1) 유기물을 추출한 두 가지 원재료 고무를 잘게 자른다. (2) 설계한 블렌드비(무게비)에 따라 혼합하여 톨루엔에 넣고 완전히 녹인다. (3) 혼합용액을 스테인리스 페트리디쉬에 붓는다. (4) 진공오븐에서 건조시킨다. 총 6가지 SBR 시험편들의 혼합 비율은 Table 1에 나타내었다.

FTIR 분석을 위해 2 mL 클립프 바이알에 각 시험편 약 0.03 g과 톨루엔 1 mL를 넣고 밀봉한 후, 고온에서 완전히 녹인 후 상온으로 식힌다. 시험편 용액 200 μL를 KBr 윈도우에 고르게 캐스팅하여 용매를 건조시킨 후 FTIR 분석을 실시하

Table 1. Formulation (wt%)

Compound No.	1	2	3	4	5	6
SBR 1502	100.0	80.0	60.0	40.0	20.0	0.0
SOL 5270S	0.0	20.0	40.0	60.0	80.0	100.0

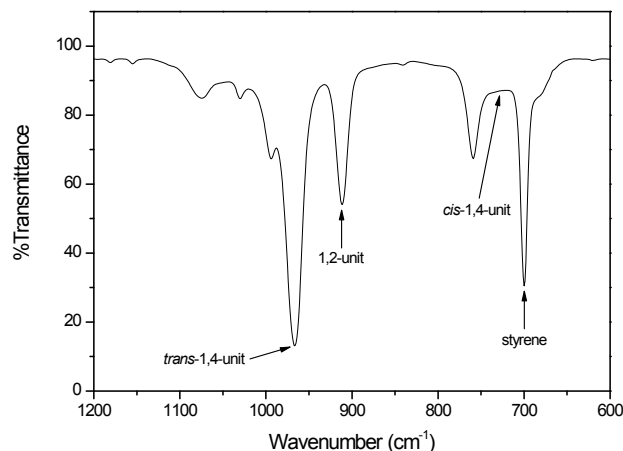


Figure 1. FTIR spectrum of the compound No. 1.

였다. FTIR 분석은 PerkinElmer사의 spectrum100으로 600 - 1200 cm⁻¹ 범위의 파장에서 실행하였다. 피크의 투과도는 PerkinElmer사의 Spectrum 프로그램을 이용하여 구하였다.

III. 결과 및 고찰

SBR의 FTIR 스펙트럼과 각 미세구조의 피크들을 Figure 1에 나타내었다. 967 cm⁻¹ 피크는 *trans*-1,4-unit, 911 cm⁻¹ 피크는 1,2-unit, 740 - 720 cm⁻¹ 영역의 피크는 *cis*-1,4-unit, 그리고 699 cm⁻¹ 영역의 피크는 styrene에 해당한다. IR 피크의 투과도 (혹은 흡광도)는 시료의 농도에 의한 바탕선의 이동과 이웃한 피크와의 겹침이나 방해 등의 요인에 의해 달라질 수 있다. 본 연구에서는 투과도를 구할 때 다음 3가지 방법을 사용하였으며, 이들의 결과를 비교하였다. 첫번째는 보정 없이 IR 스펙트럼에서 얻은 투과도(TM), 두번째는 최대 투과도를 99%로 조정하여 바탕선을 동일한 수준으로 하여 얻은 투과도(TB), 세번째는 각 피크별로 골짜기와 골짜기를 연결하여(valley-to-valley) 피크 최대값과의 접선을 사용하여 얻은 투과도(TV)이다. TM 방법을 사용하면 기기에서 표시된 값 그대로를 사용할 수 있어서 편리하지만, 농도에 의한 영향이나 겹침에 의한 방해 등으로 인한 오차를 보정할 수 없다. TB 방법을 사용하면 바탕선 최고치를 99% 투과도로 이동하여 계산해야 하는 불편이 있지만 바탕선이 심하게 변해서 가져올 수 있는 오차를 줄일 수 있을 것으로 기대한다. TV 방법을 사용하면 모든 피크에 대해 일일이 바탕선을 따로 설정하는 수고를 해야 하나, 농도에 의한 영향이나 겹침에 의한 방해를 보정할 수 있다.

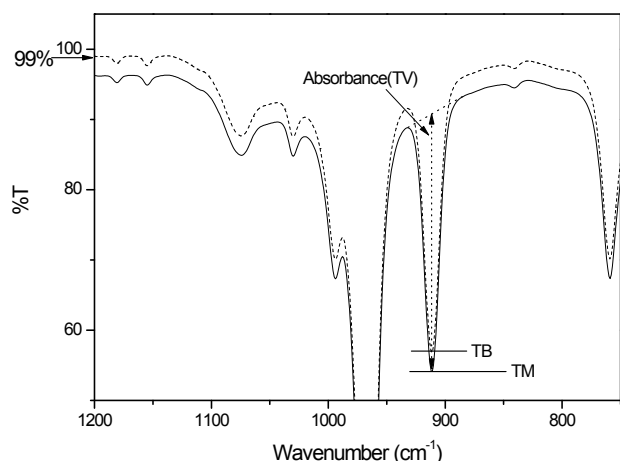


Figure 2. Measurement methods of transmittance in FTIR spectrum. TM is the transmittance of a peak obtained from the 100% transmittance in IR spectrum, TB is the transmittance of a peak obtained from the corrected baseline to 99% transmittance of the maximum transmittance line in raw IR spectrum, and TV is the transmittance of a peak obtained from the valley-to-valley baseline.

논리적으로 TV 방법이 가장 합리적인 방법이라 할 수 있지만, 흡광계수가 작은 진동운동의 경우 이웃한 피크들에 의해 묻히면 투과도를 구할 수 없는 단점이 있다. Figure 2에 이들 3가지 방법을 묘사하였다. TV 방법으로 투과도를 구할 때는 피크의 흡수폭(Absorbance(TV))을 100% 투과도에서 뺀다 ($TV = 100 - \text{Absorbance}(TV)$).

ISO/FDIS 21561:2005(E) 방법에서 제시한 흡광도 측정법은 TM 방법에 기반한 것으로 볼 수 있으며, 분석물을 필름 형태나 액체 시료를 셀에 채워 투과 방식으로 분석할 때 시료의 두께에 따라 스펙트럼의 형태가 달라질 수 있다. 시료의 두께가 두꺼울수록 각 피크의 높이와 넓이가 넓어지며 바탕선도

전체적으로 들뜨게 된다.¹³ 필름을 제조할 때 같은 두께로 제조하는 것이 어렵고 이에 따라 바탕선 들뜸이 각각 다르게 나타나게 되면, 정량적으로 비교할 때 각각의 바탕선 들뜸이 영향을 미칠 수 있다. 따라서 본 연구에서는 TM 이외에 TB와 TV 방법을 도입하여 실험 오차를 줄이는 방법을 강구하였다. 6가지 SBR 블렌드의 FTIR 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. 본 연구에서 사용한 2가지 SBR은 styrene 함량은 거의 비슷하나 1,2-unit 함량에서 큰 차이가 나는 것이다. 시험편 번호 1과 6은 혼합물이 아닌 E-SBR (SBR 1502) = 100과 S-SBR (SOL 5270S) = 100 인 단일 SBR이다. 시험편 번호 1과 6의 FTIR 스펙트럼인 Figure 3(a) 와 (f)를 비교하여 보았을 때, 1,2-unit 피크의 높이가 시험편 번호 1에 비해 시험편 번호 6이 상대적으로 매우 크게 나타나는 것을 관찰할 수 있다. S-SBR 함량이 20, 40, 60 그리고 80%로 증가하는 시험편 번호 2, 3, 4, 5의 FTIR 스펙트럼을 순차적으로 살펴보면, 1,2-unit 피크 높이가 상대적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있다.

블렌드비의 변화에 따른 미세구조의 변화를 정량적으로 살펴보기 위해, 앞에서 언급한 3가지 측정방법(TM, TB, TV)을 이용하여 각 미세구조의 투과도(%T)를 Table 2에 정리하였다. *cis*-1,4-Unit 피크는 두드러지게 나타나지 않기 때문에 740 - 720 cm^{-1} 영역에서 두드러지게 나타나는 것이 있으면 그것을 해당 피크로 삼고, 두드러지게 나타나는 것이 보이지 않으면 724 cm^{-1} 를 기준으로 삼는다. TB 방법으로 구한 투과도가 TM 방법으로 구한 투과도보다 모두 더 크다. 이는 원 스펙트럼의 바탕선이 들떠 바탕선 투과도가 99%보다 작다는 것을 의미한다. 원 스펙트럼의 바탕선이 많이 들뜰수록 TB 방법으로 구한 투과도와 TM 방법으로 구한 투과도의 차이는 더 커진다. TV 방법으로 구한 투과도도 TM 방법으로 구한 투과도는 물론이고 TB 방법으로 구한 투과도보다 모두 더 크다. 이는

Table 2. Transmittances of the SBR Blends Obtained by TM, TB, and TV Methods (%).*

Compound No.	%Transmittance											
	Styrene			1,2-unit			<i>cis</i> -1,4-unit			<i>trans</i> -1,4-unit		
	TM	TB	TV	TM	TB	TV	TM	TB	TV	TM	TB	TV
1	30.4	33.2	44.8	54.0	56.8	63.3	86.2	89.0	-	13.1	15.9	35.5
2	6.2	16.4	43.4	8.9	19.1	32.9	66.2	76.4	-	1.9	12.2	50.0
3	11.4	19.9	44.4	9.1	17.6	28.6	71.5	80.0	-	6.7	15.1	46.2
4	17.1	23.4	45.7	8.5	14.8	23.4	76.5	82.8	-	16.1	22.3	47.5
5	26.4	32.3	52.6	13.3	19.2	26.4	78.9	84.7	-	31.8	37.7	58.3
6	31.8	34.9	53.8	11.6	14.7	20.5	83.3	86.4	-	49.0	52.1	68.6

* TM : Transmittance of a peak obtained from the 100% transmittance in IR spectrum

TB : Transmittance of a peak obtained from the corrected baseline to 99% transmittance of the maximum transmittance line in raw IR spectrum

TV : Transmittance of a peak obtained from the valley-to-valley baseline

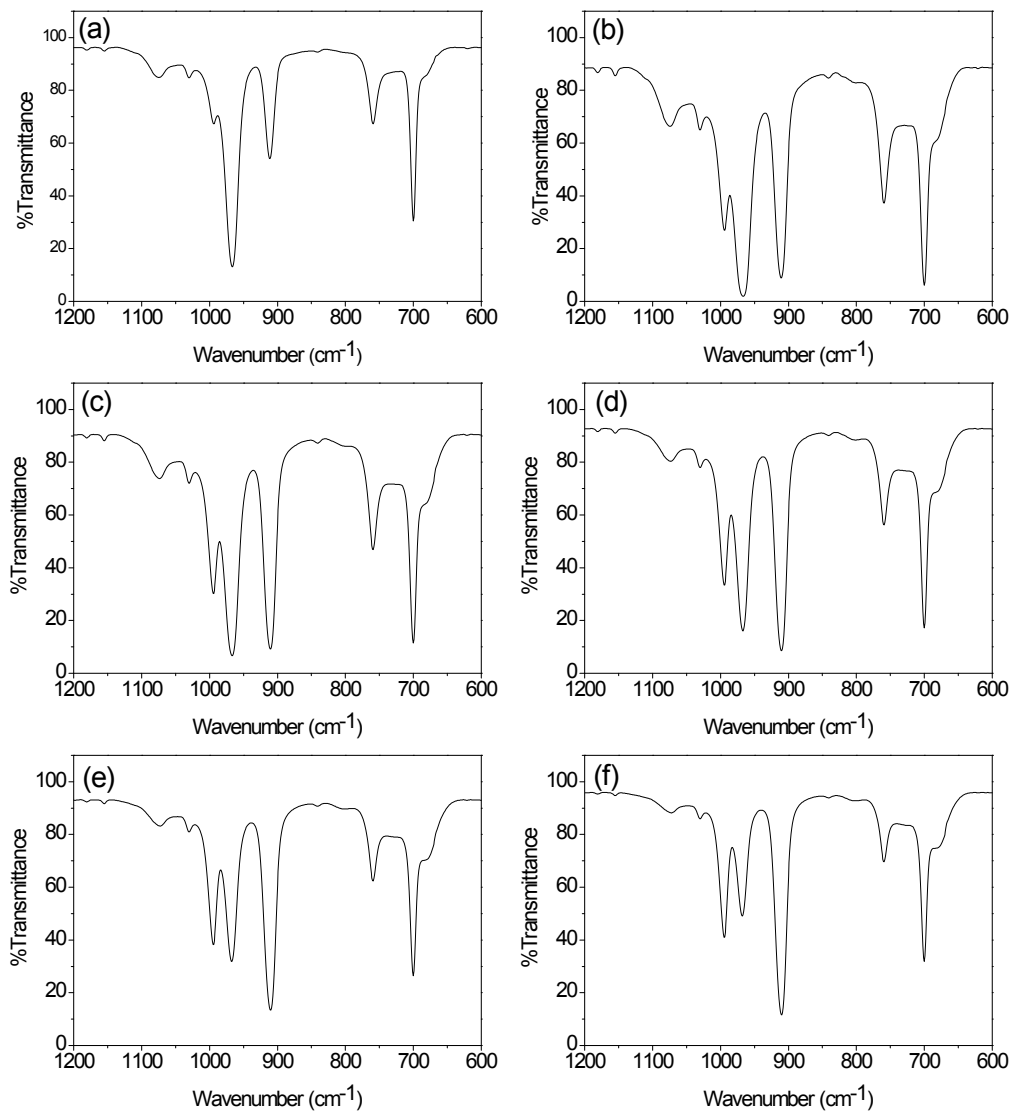


Figure 3. FTIR spectra of the compound Nos. 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), and 6 (f).

TV 방법의 바탕선은 valley-to-valley 선상에 있으므로, 최대 투과도 위치(TM 방법)나 99% 투과도(TB 방법)를 바탕선으로 사용하는 것보다 흡수폭이 줄어들기 때문이다. TM 방법이나 TB 방법으로 구한 투과도가 작을수록 그 차이는 더 크게 나타났다.

3가지 방법을 이용한 결과를 상세히 비교하기 위해 styrene의 투과도를 기준으로 하여 butadiene의 3가지 성분의 투과도비(1,2-unit/styrene, *cis*-1,4-unit/styrene, *trans*-1,4-unit/styrene)를 도식하였다 (Figure 4). 전체적으로 1,2-unit/styrene과 *trans*-1,4-unit/styrene 투과도비는 S-SBR 함량이 높은 경우에 오차가 가장 작게 나타나는 경향을 보였다. *cis*-1,4-Unit/styrene 투과도비의 경우에는 단일 SBR일 때 측정 방법에 따른 차이가 가장 작게 나타났다. E-SBR/S-SBR = 20/80 시험편이 다른 것에 비

해 측정 방법 간 오차가 가장 크게 나타났다. 3가지 방법 중 TV 방법이 가장 측정 오차를 줄일 수 있는 방법으로 생각할 수 있다. TV 방법을 TM이나 TB 방법과 비교하였다. 1,2-Unit/styrene와 *trans*-1,4-unit/styrene 투과도비 변화는 3가지 측정 방법 중 두드러지게 직선성이 우수한 것은 나타나지 않았으며, 투과도비가 전체적으로 크거나 작은 것도 나타나지 않았다. 단지, 1,2-unit/styrene와 *trans*-1,4-unit/styrene 투과도비 변화의 기울기는 TV 방법이 가장 작게 나타났고 TM 방법이 가장 크게 나타났다. *cis*-1,4-Unit/styrene 투과도비는 1,2-unit/styrene이나 *trans*-1,4-unit/styrene 투과도비보다 측정 방법 간에 더 큰 차이를 보인다. 이는 SBR의 4가지 구성 성분 중 *cis*-1,4-unit 함량 결정에 가장 큰 오차가 발생한다는 것을 의미한다.

3 가지 측정 방법으로 구한 투과도(%T)를 식 (1)의 비어 법

Table 3. Absorbances of the SBR Blends Obtained by TM, TB, and TV Methods.*

Compound No.	Absorbance											
	Styrene			1,2-unit			<i>cis</i> -1,4-unit			<i>trans</i> -1,4-unit		
	TM	TB	TV	TM	TB	TV	TM	TB	TV	TM	TB	TV
1	0.52	0.48	0.35	0.27	0.25	0.20	0.06	0.05	-	0.88	0.80	0.45
2	1.21	0.79	0.36	1.05	0.72	0.48	0.18	0.12	-	1.71	0.91	0.30
3	0.94	0.70	0.35	1.04	0.75	0.54	0.15	0.10	-	1.18	0.82	0.34
4	0.77	0.63	0.34	1.07	0.83	0.63	0.12	0.08	-	0.79	0.65	0.32
5	0.58	0.49	0.28	0.88	0.72	0.58	0.10	0.07	-	0.50	0.42	0.23
6	0.50	0.46	0.27	0.94	0.83	0.69	0.08	0.06	-	0.31	0.28	0.16

* TM : Transmittance of a peak obtained from the 100% transmittance in IR spectrum

TB : Transmittance of a peak obtained from the corrected baseline to 99% transmittance of the maximum transmittance line in raw IR spectrum

TV : Transmittance of a peak obtained from the valley-to-valley baseline

칙(Beer's law)을 이용하여 흡광도(A)를 계산하여 Table 3에 정리하였다.

$$A = -2 \cdot \log(\%T) \quad (1)$$

식(1)의 흡광도와 투과도의 관계를 보아 알 수 있듯이, 흡광도는 투과도의 크기와는 반대로 나타난다. TB 방법으로 구한 흡광도가 TM 방법으로 구한 흡광도보다 더 작고, 원 스펙트럼의 바탕선이 많이 들뜰수록 그 차이는 더 커진다. TV 방법으로 구한 흡광도는 TM 방법으로 구한 것뿐만 아니라 TM 방법으로 구한 것보다 더 작다. 동일한 바탕선을 사용하는 경우에는 흡광도가 과대 평가된다는 것을 의미한다. 과대 평가되는 정도는 TM 방법으로 구한 흡광도가 클수록 더 심해진다.

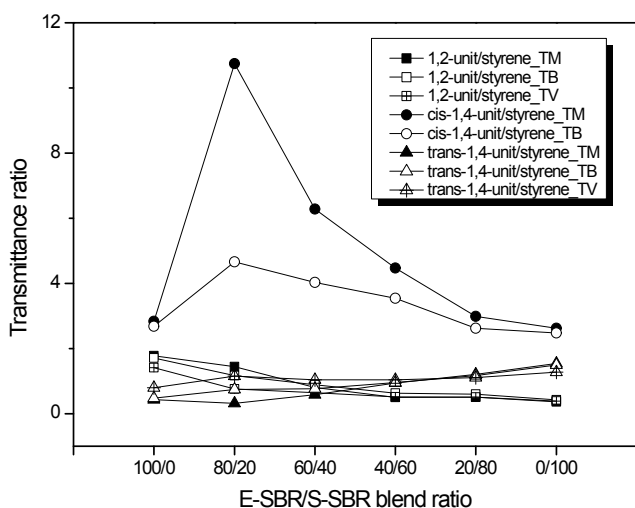


Figure 4. Variations of the transmittance ratios of the E-SBR/S-SBR blends. Squares, circles, and triangles indicate the transmittance ratios of 1,2-unit/styrene, *cis*-1,4-unit/styrene, and *trans*-1,4-unit/styrene, respectively. Solid, open, and crossed symbols denote the transmittances obtained by TM, TB, and TV methods, respectively.

블렌드비에 따른 흡광도 변화를 상세히 조사하기 위해 styrene의 흡광도를 기준으로 하여 butadiene의 3가지 성분의 흡광도비를 도식하여 Figure 5로 나타내었다. 1,2-Unit/styrene 흡광도비는 E-SBR = 100이 측정 방법 간 오차가 가장 적었으며 다른 것은 측정 방법 간 오차가 크게 나타났고, 블렌드비에 따른 측정 방법 간 오차 정도는 거의 없게 나타났다. 또한 E-SBR = 100을 제외하면 1,2-unit/styrene 흡광도비 변화의 기울기는 거의 비슷하게 나타났다. *trans*-1,4-Unit/styrene 흡광도비는 S-SBR = 100이 가장 오차가 적었고 E-SBR 함량이 증가하면서 오차가 커지는 경향을 보였으며, E-SBR/S-SBR = 80/20에서 가장 큰 오차를 나타내었다. 1,2-Unit/styrene 흡광도비 변화의 기울기는 TV 방법이 가장 작게 나타났고 TM 방법이 가장 크게 나타났다. *cis*-1,4-Unit/styrene은 E-SBR/S-SBR =

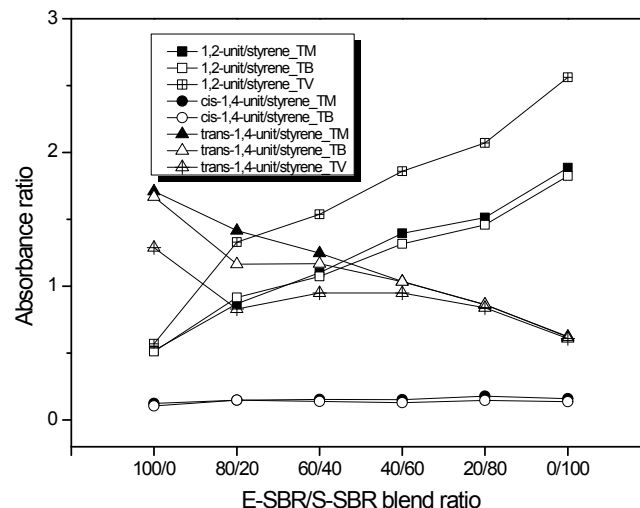


Figure 5. Variations of the absorbance ratios of the E-SBR/S-SBR blends. Squares, circles, and triangles indicate the transmittance ratios of 1,2-unit/styrene, *cis*-1,4-unit/styrene, and *trans*-1,4-unit/styrene, respectively. Solid, open, and crossed symbols denote the absorbances obtained by TM, TB, and TV methods, respectively.

Table 4. Contents of SBR Microstructures Using FTIR Analysis (ISO/FDIS 21561:2005(E))*

Compound No.	Styrene (wt%)		Butadiene (mol%)					
			1,2-unit		<i>cis</i> -1,4-unit		<i>trans</i> -1,4-unit	
	TM	TB	TM	TB	TM	TB	TM	TB
1	25.2	26.5	15.7	16.4	18.2	15.4	66.1	68.1
2	23.9	25.4	27.0	31.1	21.0	23.0	52.0	45.9
3	23.3	24.8	34.1	35.7	21.3	19.8	44.6	44.6
4	23.1	24.6	43.8	43.9	20.0	17.5	36.2	38.6
5	22.3	24.1	46.9	48.5	24.1	20.1	29.0	31.4
6	22.5	23.9	59.8	61.1	20.1	17.6	20.1	21.3

* TM : Transmittance of a peak obtained from the 100% transmittance in IR spectrum

TB : Transmittance of a peak obtained from the corrected baseline to 99% transmittance of the maximum transmittance line in raw IR spectrum

Table 5. Linear Curve Fitting Equations of the Component Variations of SBR with the Blend Ratio (Figure 6)

Microstructure	Measurement method	
	TM ^{a)}	TB ^{b)}
Styrene	$y = -2.64 \times 10^{-2}x + 24.7$ (r = 0.917)	$y = -2.44 \times 10^{-2}x + 26.1$ (r = 0.948)
1,2-Unit	$y = -3.25 \times 10^{-1}x + 12.9$ (r = 0.990)	$y = -3.13 \times 10^{-1}x + 14.1$ (r = 0.983)
<i>cis</i> -1,4-Unit	$y = -2.38 \times 10^{-2}x + 14.8$ (r = 0.358)	$y = -4.10 \times 10^{-3}x + 14.0$ (r = none) ^{c)}
<i>trans</i> -1,4-Unit	$y = -3.24 \times 10^{-1}x + 47.7$ (r = 0.994)	$y = -2.93 \times 10^{-1}x + 45.8$ (r = 0.943)

^{a)} TM : Transmittance of a peak obtained from the 100% transmittance in IR spectrum

^{b)} TB : Transmittance of a peak obtained from the corrected baseline to 99% transmittance of the maximum transmittance line in raw IR spectrum

^{c)} r² = -0.242

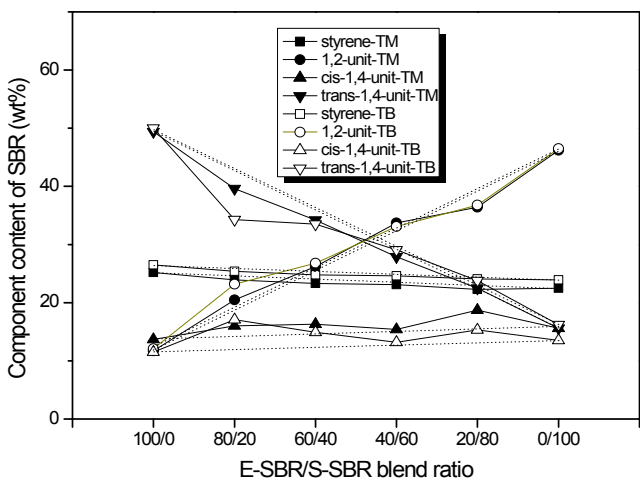


Figure 6. Variations of the component contents of SBR blends. Squares, circles, up-triangles, and down-triangles indicate the styrene, 1,2-unit, *cis*-1,4-unit, and *trans*-1,4-unit contents, respectively. Solid and open symbols denote the results obtained by the TM and TB methods, respectively.

20/80에서 가장 작은 오차를 나타내었으며 S-SBR 함량이 증가할수록 오차가 다소 증가하는 경향을 보였다.

Valley-to-valley 연결선을 바탕으로 하는 TV 방법의 경우,

가장 문제가 되는 것은 *cis*-1,4-unit 영역(740 - 720 cm⁻¹)의 흡광 계수가 낮아 주위 피크들에 의해 묻히는 것이다. *cis*-1,4-Unit 피크 좌우에는 styrene 피크들이 나타나는데 이들의 흡광계수가 비교적 커서 *cis*-1,4-unit 피크와 많이 겹치게 된다. 또한 *cis*-1,4-unit 피크의 흡광계수가 작아 그 함량이 그다지 높지 않은 경우에는 TV 방법을 이용하여 흡광도를 계산할 수 없는 상황이 발생한다. 따라서 *cis*-1,4-unit 함량이 높지 않은 경우, TV 방법으로 SBR의 *cis*-1,4-unit 함량을 결정짓는 것은 한계가 있다.

TM과 TB 방법을 이용하여 구한 흡광도 값을 ISO/FDIS 21561:2005(E)의 계산식에 적용하여 styrene 함량은 질량백분율(wt%)로 나타내었고, 1,2-unit, *cis*-1,4-unit, *trans*-1,4-unit 함량은 이들을 합한 총 butadiene 중 몰백분율(mol%)로 나타내었다 (Table 4). 여기서 얻은 각 미세구조의 함량을 혼합비에 따른 변화로 살펴보기 위해 1,2-unit, *cis*-1,4-unit, *trans*-1,4-unit 함량도 모두 무게비로 환산하여 Figure 6에 나타내었다. 두 방법 간에 차이가 뚜렷이 나타나는 성분은 styrene 함량으로 브랜드비에 상관없이 TB 방법으로 얻은 값이 TM 방법으로 얻은 것보다 더 크다. *cis*-1,4-Unit 함량은 E-SBR/S-SBR = 80/20인 경우만 제외하고는 TM 방법으로 얻은 값이 TB 방법으로 얻은 것보다 더 크고 그 차이는 S-SBR 함량이 높은 곳에서 더 뚜렷이

나타났다. Figure 6에 점으로 그은 직선은 단일 SBR의 값을 연결한 것으로, 측정 오차가 적은 방법일수록 블렌드비 변화에 따른 함량 변화가 더 직선적으로 변할 것이다. Figure 6 도식에 대한 최적 직선식과 상관계수를 Table 5에 정리하였다. 일관된 변화를 보이고 함량비가 측정 방법에 따라 역전되지 않은 것은 styrene 함량 변화이나, 최적 직선식의 상관계수가 가장 우수한 것은 1,2-unit 함량 변화이다. 검량선으로 사용할 수 있을 정도(상관계수, $r > 0.95$)의 높은 상관계수를 보인 것은 TM 방법으로 얻은 1,2-unit 함량과 *trans*-1,4-unit 함량, 그리고 TB방법으로 얻은 1,2-unit 함량이다. TB방법으로 얻은 결과가 TM 방법으로 얻은 결과에 비해 더 신뢰성 있는 결과를 보인다고 할 수 없으므로 바탕선을 임의로 99% 투과도로 바탕선을 동일하게 보정할 필요가 없다고 할 수 있다. *cis*-1,4-Unit에 대한 상관계수는 매우 낮아 상관성이 없다고 할 수 있으며, 특히 TB방법으로 얻은 *cis*-1,4-unit 도식은 $r^2 = -0.242$ 로 전혀 상관성이 없는 것으로 나타났다.

IV. 결론

SBR 블렌드의 미세구조를 분석하기 위해 투과도를 구하는 방식이 다른 3가지 방법(TM, TB, TV)을 도입하여 비교하였다. TV 방법을 사용하면 농도에 의한 영향이나 겹침에 의한 방해물을 보정할 수 있고 논리적으로 가장 합리적인 방법이라 할 수 있지만, *cis*-1,4-unit은 흡광계수가 작고 이웃한 피크에 묻혀 제대로 분석할 수 없는 단점이 있다. 원 스펙트럼의 바탕선이 99% 투과도 아래로 들떠 있기 때문에 TB 방법으로 구한 투과도가 TM 방법으로 구한 투과도보다 더 크고, 원 스펙트럼의 바탕선이 많이 들뜰수록 그 차이는 더 커졌다. TV 방법으로 구한 투과도는 TM 방법이나 TB 방법으로 구한 투과도보다 더 크고, 그 차이는 투과도가 작을수록 더 크게 나타났다. 측정 방법에 따른 1,2-unit/styrene와 *trans*-1,4-unit/styrene 투과도비의 크기나 변화에 대한 직선성의 차이는 뚜렷이 나타나지 않았으나, 블렌드비에 따른 투과도비 변화의 기울기는 TV 방법이 가장 작게 나타났고 TM 방법이 가장 크게 나타났다. *cis*-1,4-Unit/styrene 투과도비는 다른 투과도비보다 측정 방법 간에 더 큰 차이를 보였으며, 이는 *cis*-1,4-unit 함량 결정에 큰 오차가 발생한다는 것을 의미한다. TM 방법과 TB 방법으로 얻은 흡광도를 기반으로 하여 구한 미세구조 함량의 결과 중 뚜렷한 차이를 보인 성분은 styrene 함량으로, 블렌드비에 상관없이 TB 방법으로 얻은 값이 TM 방법으로 얻은 것보다 더 컸다. 최적 직선식의 상관계수가 가장 우수한 것은 1,2-unit 함량 변화였다. TB방법으로 얻은 결과와 TM 방법으로 얻은 결과를 비교한 결과, 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

References

1. R. S. Silas, J. Yates, and V. Thorton, "Determination of unsaturation distribution in polybutadienes by infrared spectrometry", *Anal. Chem.*, **31**, 529 (1959).
2. D. L. Snavelly, and C. Angevine, "Near-IR spectrum of polybutadiene", *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **34**, 1669 (1996).
3. R. G. J. Miller and H. A. Willis, "Laboratory methods in vibrational spectroscopy", *J. Appl. Chem.*, **6**, 385 (1956).
4. J. L. Binder, "Infrared spectra of polybutadienes", *J. Polym. Sci. A*, **3**, 1597 (1965).
5. J. Guilment and L. Bokobza, "Determination of polybutadiene microstructures and styrene-butadiene copolymers composition by vibrational techniques combined with chemometric treatment", *Vib. Spectrosc.*, **26**, 133 (2001).
6. S. W. Cornell and J. L. Koenig, "The Raman spectra of polybutadiene rubbers", *Macromolecules*, **2**, 540 (1969).
7. H. J. Sloane and R. Bramston-Cook, "Raman spectroscopy of some polymers and copolymers of styrene, butadiene, and methylmethacrylate", *Appl. Spectrosc.*, **27**, 217 (1973).
8. S. Poshyachinda, H. G. M. Edwards, and A. F. Johnson, "Critical assessment of vibrational and NMR spectroscopic techniques for the microstructure determination of polybutadienes", *Polymer*, **32**, 338 (1991).
9. H. J. Harwood, "Characterization of the structures of diene polymers by NMR", *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 769 (1982).
10. G. Van der Velden, C. Didden, T. Veermans, and J. Beulen, "A new method for the microstructure determination of polybutadiene with *cis*-1, 4, *trans*-1, 4, and vinyl-1, 2 units by carbon-13 NMR", *Macromolecules*, **20**, 1252 (1987).
11. G. P. M. Van der Velden and L. J. Fetters, "Microstructure determination of nondeuterated, partially deuterated, and perdeuterated polybutadienes with *cis*-1, 4, *trans*-1, 4, and vinyl-1, 2 units by carbon-13 NMR", *Macromolecules*, **23**, 2470 (1990).
12. R. R. Hampton, "Infrared analysis of low temperature polymers", *Anal. Chem.*, **21**, 923 (1949).
13. J. E. Bertie, C. D. Keefe and R. N. Jones, "Infrared intensities of liquids VIII. Accurate baseline correction of transmission spectra of liquids for computation of absolute intensities, and the 1036 cm^{-1} band of benzene as a potential intensity standard", *Can. J. Chem.*, **69**, 1609 (1991).