

적외선(IR) 분광법을 이용한 고무 소재의 원재료 분석 기법

세종대학교 화학과 최성신

목 차

1. 서론
2. 분자의 진동 운동
3. IR 기기의 구성
4. 어떤 진동 운동이 적외선 분광법에서 감지되는가?
5. IR 분석 방식
6. IR 스펙트럼 해석과 분석 예
7. 참고문헌

1. 서론

적외선 분광법(infrared spectroscopy, IR)은 분자의 진동운동을 일으키는 적외선 파장을 분석물에 조사하여 흡수하는 파장을 분석하여 분자의 작용기의 종류를 알아내어 분자 구조를 규명하는 분석법이다. 적외선 분광기(IR spectrometer)는 다른 분석기기에 비해 가격이 저렴하고 작동에 큰 전문성을 요구하지 않으며 사용하기 어렵지 않아 대중성이 높은 분석기이라 할 수 있다. 적외선은 크게 3 부분으로 나뉜다. 근적외선(near IR)은 가시선에 근접한 적외선으로 0.78 - 2.5 μm (12,000 - 4,000 cm^{-1})에 해당하고, 중적외선(middle IR)은 2.5 - 50 μm (4,000 - 200 cm^{-1})에 해당하고, 원적외선(far IR)은 50 - 1,000 μm (200 - 10 cm^{-1})에 해당한다. 적외선 분광법에서 분석에 사용하는 파장 영역은 주로 2.5 - 15 μm (4,000 - 670 cm^{-1})이다.

IR 분광법으로 물질을 분석하면 작용기의 종류를 알 수 있어서 분자 구조를 규명하는데 유용하다. 또한, IR 스펙트럼은 특정 화합물에 대해서 독특한 흡수 띠를 나타내는 지문과 같으므로 이미 구조를 알고 있는 표준 화합물의 스펙트럼과 비교하여 미지 시료의 확인에도 사용되고 있다. 하지만 분석 시료에 소량의 불순물이 포함되어 있어도 IR 스펙트럼에 나타나므로, 순수한 물질의 분석에만 주로 사용될 수 있다는 단점이 있다. 원자

의 수가 매우 적은 기체 분자 화합물의 경우에는 예외이다.

IR 분광법은 미지 화합물의 구조 분석뿐만 아니라 이성질체 확인에도 이용된다. 벤젠 유도체의 경우, 작용기의 위치가 오쏘(ortho), 메타(meta), 파라(para)에 있는 것을 구별할 수 있다. 예를 들면, 자일렌은 벤젠에 메틸기가 2개 있는 화합물로 오쏘-, 메타-, 파라-자일렌이 존재하는데 이들의 IR 흡수 파장은 모두 달라 구별할 수 있다.¹ IR 분광법은 저분자량 고무 첨가제의 분석에는 물론이고 고무의 미세구조 분석에도 유용한 방법으로 사용되고 있다.²⁻⁷

부타디엔 고무(polybutadiene, butadiene rubber, BR)는 *cis*-1,4-unit, *trans*-1,4-unit, 1,2-unit의 3가지 미세 구조를 가지고 있다. 1,2-Unit는 물론이고 *cis*-1,4-unit와

최 성 신



1986 서울대학교 화학교육과(학사)
 1992 한국과학기술원(박사)
 1992 - 1993 한국표준과학연구원
 (박사후연구원)
 1993 - 2001 금호산업(주)(수석연구원)
 2002 - 2003 충남대학교(연구교수)
 2003 ~ 세종대학교(교수)

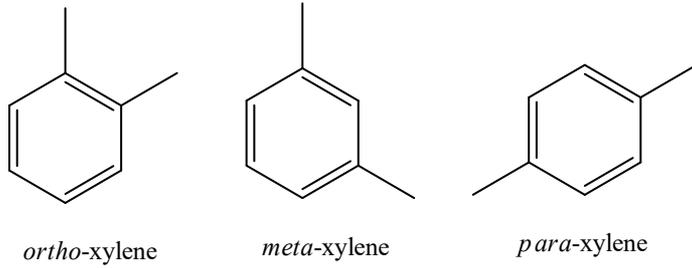


그림 1. 오쏘-, 메타-, 파라-자일렌의 화학 구조.

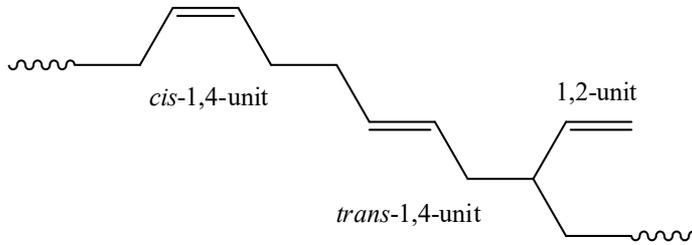


그림 2. BR의 *cis-1,4-unit*, *trans-1,4-unit*, *1,2-unit*의 3가지 미세구조.

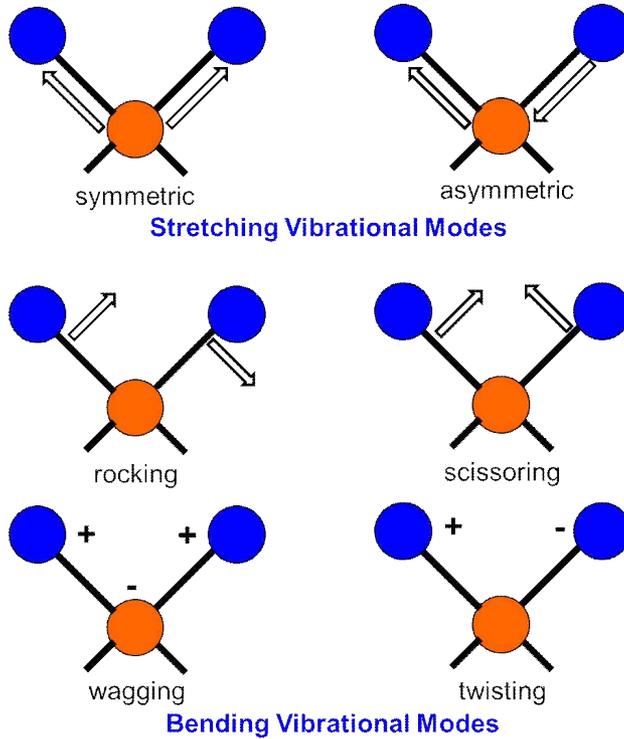


그림 3. 분자 진동 운동의 종류. ‘+’ 표기는 원자가 평면 앞쪽으로 움직이는 것을 의미하며, ‘-’ 표기는 원자가 평면 뒤쪽으로 움직이는 것을 의미한다.

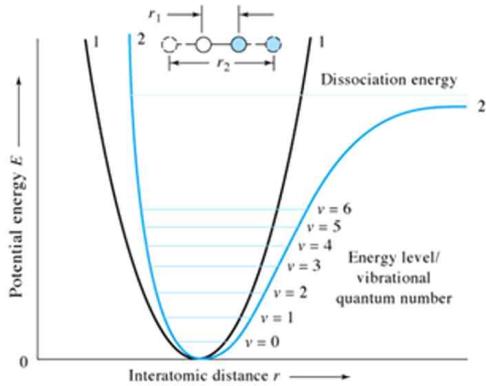


그림 4. 조화 진동자(1번 곡선)와 비조화 진동자(2번 곡선)의 위치에너지. 출처: D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, "Principles of Instrumental Analysis", 7th Ed. p. 392, Cengage Learning, USA, 2016.

trans-1,4-unit의 IR 흡수 파장도 모두 달라, IR 분광법으로 BR을 분석하면 *cis*-1,4-unit, *trans*-1,4-unit, 1,2-unit의 3가지 미세 구조의 비율을 결정할 수 있다.^{4,5} BR의 *cis*-1,4-unit와 *trans*-1,4-unit를 구별할 수 있는 분석방법은 현재 IR 분광법이 거의 유일하다고 할 수 있다.

2. 분자의 진동 운동

적외선 분광법의 기본 원리는 분자의 진동에 바탕을 두고 있다. 진동 방식은 크게 신축진동 방식(stretching vibrational mode)과 굽힘진동 방식(bending vibrational mode)으로 나눌 수 있다 (그림 3). 신축진동 방식에는 대칭신축 운동(symmetric stretching)과 비대칭신축 운동(asymmetric stretching)이 있다. 굽힘진동 방식에는 좌우 흔들림(in-plane rocking), 가위질(in-plane scissoring), 앞뒤 흔들림(out-of-plane wagging), 꼬임(out-of-plane twisting)이 있다. 좌우흔들림과 가위질 운동은 평면 내에서의 진동 운동이며, 앞뒤흔들림과 꼬임 운동은 평면 앞뒤로 움직이는 진동운동이다.

2개 원자 간 진동운동은 비조화 진동자(anharmonic oscillator)의 운동으로 설명할 수 있다 (그림 4). 조화 진동자(harmonic oscillator)의 운동에서 질량 m 을 갖는 물체의 진동 운동에 대한 자연주파수(ν_m)는 식(1)과 같다.

$$\nu_m = (1/2\pi)(k/m)^{1/2} \quad (1)$$

여기서 k 는 힘상수(force constant)이다. 분자에서 두 원자 간의 진동 운동에 대한 주파수(ν)는 환산질량(reduced mass, μ)을 사용한 식(2)와 같으며, 환산질량

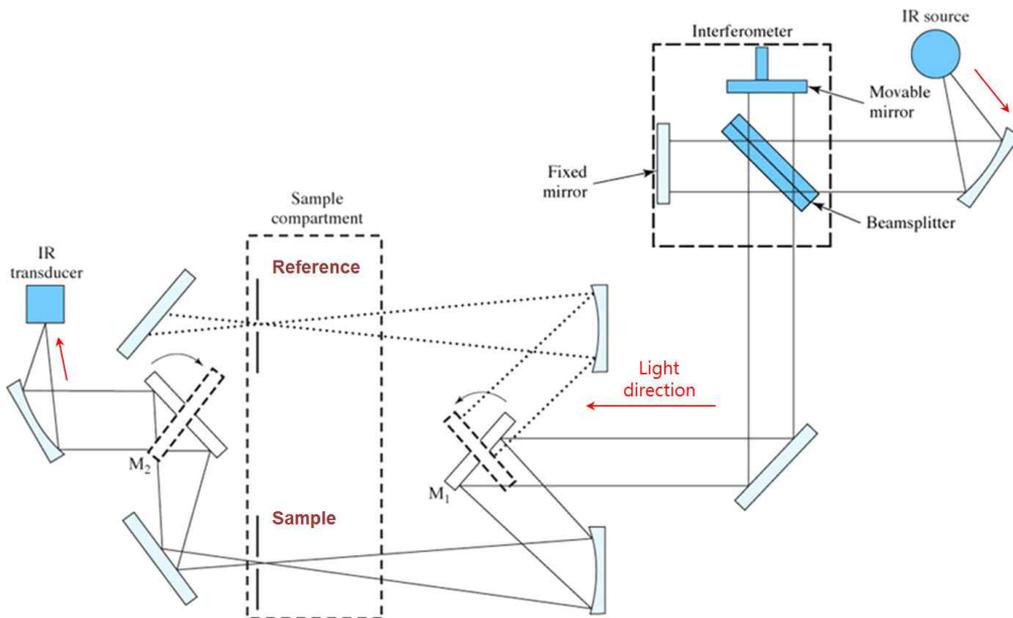


그림 5. 적외선 분광기의 구성도 예. 출처: D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, "Principles of Instrumental Analysis", 7th Ed. p. 401, Cengage Learning, USA, 2016.

은 식(3)과 같다.

$$v_m = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2} \quad (2)$$

$$\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2) \quad (3)$$

여기서 m_1 과 m_2 는 진동 운동을 하는 2개의 원자의 질량이다.

적외선은 분자의 진동 운동을 일으키는 에너지에 해당한다. 전이를 일으키는 복사선의 에너지와 주파수의 관계는 식(4)와 식(5)와 같다.

$$E_{rad} = hv = \Delta E = hv = (h/2\pi)(k/\mu)^{1/2} \quad (4)$$

$$v = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2} \quad (5)$$

여기서 h 는 플랑크상수(Planck constant, $6.626 \times 10^{-34} \text{m}^2\text{kg/s}$)이다. 적외선 분광법에서는 공명 주파수(frequency, ν , Hz)를 파장(wavenumber, λ , μm)뿐만 아니라 파수(wavenumber, $1/\lambda$, cm^{-1})로도 나타낸다. 주파수와 파장을 곱하면 빛의 속도(c , $\lambda \nu = c$)가 되므로 식(6)을 이용하여 주파수를 파수로 표현할 있다. 식(6)에서 단위는 각각 $1/\lambda$ 은 cm^{-1} , k 는 N/m , μ 는 kg , 그리고 c 는 $3 \times 10^{10} \text{cm/s}$ 이다.

$$1/\lambda = (1/2\pi c)(k/\mu)^{1/2} = (5.3 \times 10^{-12})(k/\mu)^{1/2} \quad (6)$$

두 원자 간의 단순 진동 운동의 공명 주파수 혹은 파수는 해당 힘상수를 알면 식(6)을 이용하여 쉽게 구하여 예측할 수 있다. 예로 카보닐 기($\text{C} = \text{O}$)의 기본 진동운동에 대한 공명 파수를 예측해 보자. $\text{C} = \text{O}$ 의 $k = 1 \times 10^3 \text{N/m}$ 이고, 탄소(C)와 산소(O) 원자의 질량은 각각 $2.0 \times 10^{-26} \text{kg}$ 과 $2.7 \times 10^{-26} \text{kg}$ 이므로 $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2) = 1.1 \times 10^{-26} \text{kg}$ 이다. 따라서 이 값들을 식(6)에 대입하면, $1/\lambda = 1.6 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ 이다.

그림 4에서 비조화 진동자의 위치에너지와 원자-원자간 거리의 관계를 보면, 진동 에너지 준위($\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$)가 높아질수록 위치에너지가 커지고 원자-원자간 거리는 멀어진다. 원자-원자간 거리가 멀어진다는 것은 진동 운동에 의해 변화되는(늘어났다 원위치로 줄어드는) 원자-원자간 거리 범위가 넓어진다는 것을 의미한다. $\nu = \infty$ 가 되면 진동운동에 의한 원자-원자간 거리가 매우 멀어져 다시 원위치로 돌아가지 못하고 결합이 끊어진다는 것을 의미한다.

3. IR 기기의 구성

그림 5에 적외선 분광기의 전형적인 구성을 나타내었다. 적외선 분광기는 광원, 간섭계(interferometer), 빛 분할 장치, 시료 부위, 단색화 장치(monochromator), 변환기(검출기, transducer)로 구성되어 있다. 그림 5에 적색 화살표로 표기한 것은 광원에서 시작한 적외선이 변환

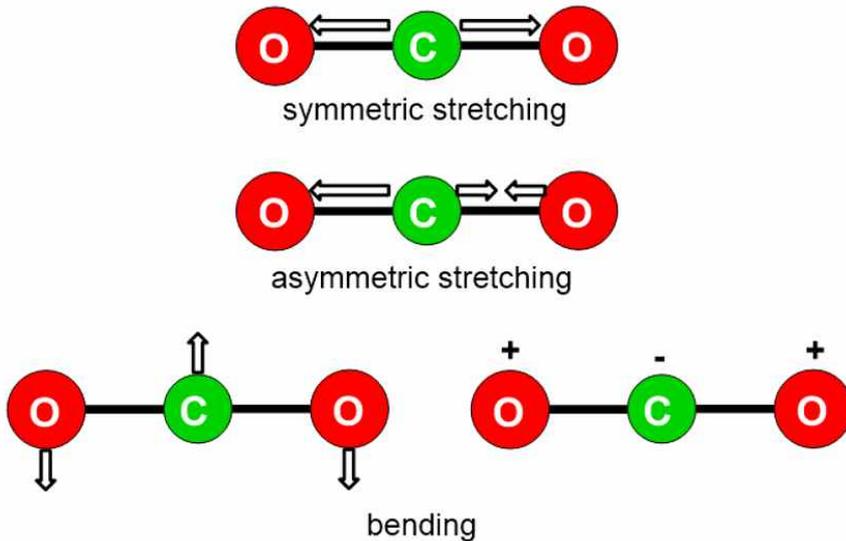


그림 6. 이산화탄소(CO_2) 분자의 진동운동.

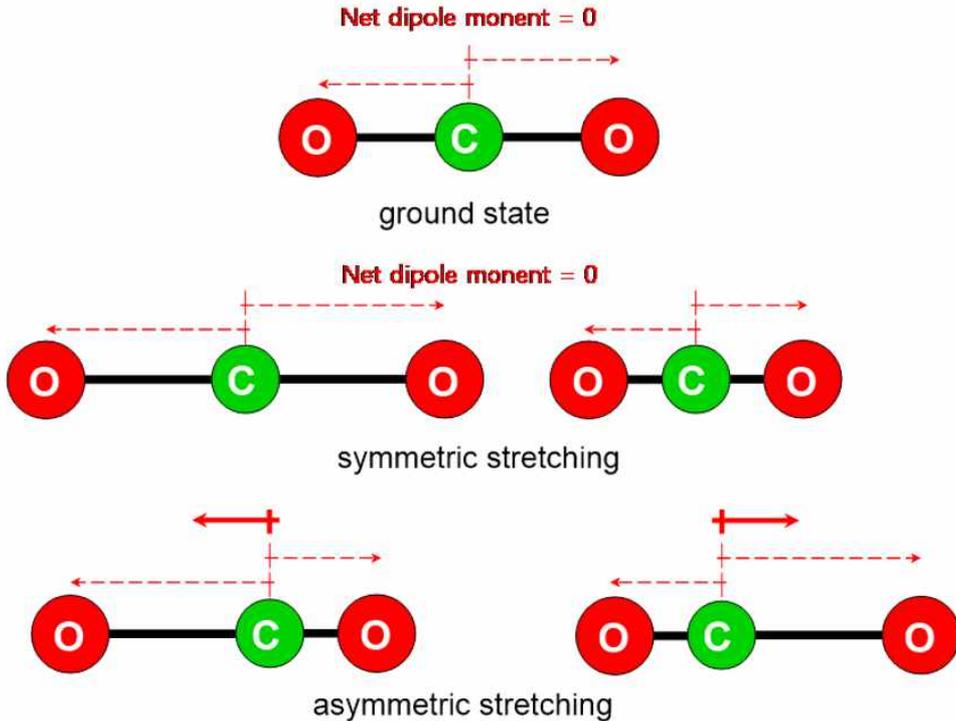


그림 7. 이산화탄소(CO₂)의 대칭신축 운동과 비대칭신축 운동에 의한 쌍극자 모멘트의 변화.

기에 도달하는 방향을 나타낸 것이다. 적외선 분광기에는 적외선을 반사하는 거울(mirror), 적외선을 모으는 오목 렌즈(concave mirror), 적외선을 분할하는 빔살 분할기(beam splitter) 등 다양한 광학기들이 정교하게 배열되어 있다. 광원에서 조사된 빛이 검출기까지 제대로 도달하는지 여부를 눈으로 확인하고 조정하기 위해 보통 적색 빛의 가시선 레이저가 부착되어 있다.

적외선 광원은 일반적으로 전기적으로 1500 - 2200 K 에서 가열되는 비활성 고체로 이루어져 있으며 흑체 복사선과 유사한 연속복사선이 방출된다. 적외선 광원으로 사용하는 것에는 Nernst 백열등, Global 광원, 백열선(니크롬선) 광원, 수은 아크등, 텅스텐 필라멘트등 등이 있다. 간섭계는 감도를 향상시키기 위해 적외선의 보강 간섭을 유도한다. 간섭계에 있는 빔살 분할기는 빔살의 반은 통과시키고 반은 반사시키는 광학기기이다. 간섭계를 거친 적외선은 시료에 조사되기 전 일정한 시간 간격으로 방향을 바꾸는 거울(M₁)을 거치면서 기준 시료(reference)와 시험 시료(sample)에 동등한 빔살을 보낸다. 기준 시료와 시험 시료에 조사된 적외선은 변환기 전에 있는 일정한 시간 간격으로 방향을 바꾸는 거울(M₂)을 이용하여 변환기에 보낸다. 조사한 적외선

을 파장별로 분광시키는 단색화 장치는 변환기 전에 위치하거나 간섭계 후에 위치한다.

4. 어떤 진동 운동이 적외선 분광법에서 감지되는가?

모든 진동 운동이 적외선 분광법에서 감지되는 것은 아니다. 적외선 분광법에서 감지되기 위해서는 진동 운동 결과 쌍극자 모멘트(dipole moment, 이중극자 모멘트)의 변화가 있어야 한다. 결합을 하고 있는 두 원자의 전기음성도가 다를 때는 전자의 분포가 전기음성도가 큰 쪽으로 치우쳐 극성을 나타낸다. 쌍극자 모멘트는 크기와 방향을 가지는 벡터량이며, 쌍극자 모멘트의 방향은 전자가 덜 몰려 국부적으로 양전하(δ^+)를 띠는 원자에서 전자가 더 많이 분포하여 국부적으로 음전하(δ^-)를 띠는 원자 방향으로 화살표로 나타낸다(\rightarrow). 쌍극자 모멘트는 분자 내 화학결합의 극성의 정도를 나타내는 척도로 사용한다.

적외선 분광법에서 감지되는(IR-활성) 진동 운동을 이산화탄소(CO₂)와 물(H₂O)을 예로 들어 설명한다. 어

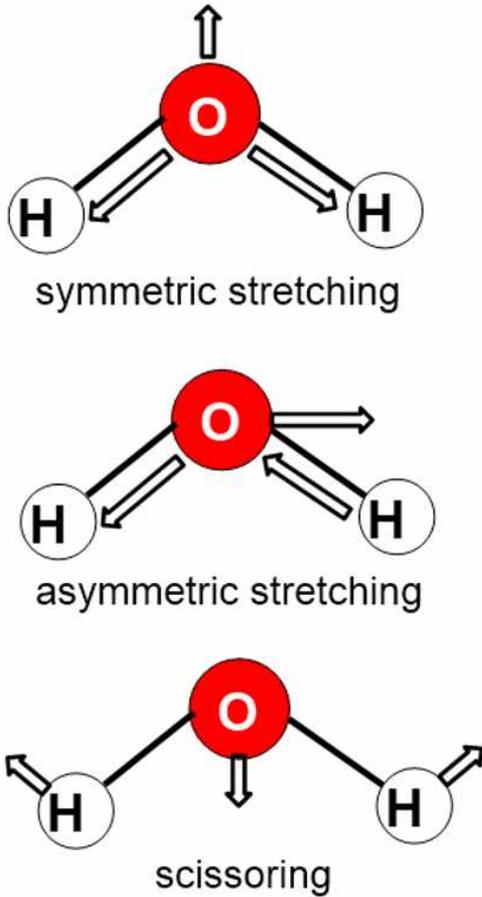


그림 8. 물(H₂O) 분자의 진동운동.

면 분자의 가능한 진동 운동의 수는 다원자 분자 운동의 자유도($3N$, N = 원자수)에서 병진운동 규정에 필요한 자유도(3; x, y, z 방향으로의 운동)과 전체 분자의 회전

규정에 필요한 자유도(3 혹은 2)를 빼서 구한다. 이산화탄소는 원자 3개($N = 3$)로 이루어진 선형 분자이므로 회전 운동 규정에 필요한 자유도는 2이다. 따라서, 이산화탄소의 가능한 진동 운동의 수는 4이다.

그림 6에서 보는 바와 같이 이산화탄소는 대칭신축, 비대칭신축, 그리고 2가지 굽힘 등 4가지 진동운동이 가능하다. 이 중 대칭신축 운동과 비대칭신축 운동에 의한 쌍극자 모멘트의 변화를 그림 7에 나타내었다. 산소의 전기음성도가 탄소보다 커서 탄소-산소 간에는 쌍극자 모멘트가 존재하나, 바닥 상태의 이산화탄소에서는 양쪽 탄소-산소 간 거리가 동일하여 쌍극자 모멘트가 상쇄되어 알짜 쌍극자 모멘트는 영(0)이 된다. 대칭신축 운동은 중심 탄소를 중심으로 양쪽 산소가 동일한 거리만큼 늘어났다 줄어드는 운동을 반복하므로 결과적으로 쌍극자 모멘트는 변하지 않는다. 따라서, 이산화탄소의 대칭신축 운동은 적외선 분광법에서 감지되지 않는 IR-비활성 진동 방식이다. 비대칭신축 운동은 중심 탄소를 중심으로 한 쪽 산소와의 거리는 길어지고 반대 쪽 산소와는 거리가 좁혀지므로 결과적으로 쌍극자 모멘트는 산소와의 거리가 길어지는 방향으로 나타나게 된다. 따라서, 이산화탄소의 비대칭신축 운동은 IR-활성이다. 이산화탄소의 비대칭신축 운동과 굽힘운동은 각각 2349 cm^{-1} 과 667 cm^{-1} 에서 검출된다.

물은 선형 분자가 아니므로 가능한 진동 운동의 수는 3이다. 그림 8에서 보는 바와 같이 물은 대칭신축, 비대칭신축, 그리고 굽힘운동 중 한 가지인 가위질 등 3가지 진동운동이 가능하다. 산소의 전기음성도가 수소보다 커서 수소-산소 간에는 쌍극자 모멘트가 존재하며 물은 비선형 구조이므로, 바닥 상태의 물은 알짜 쌍극자 모멘트를 갖는 극성 분자이다. 대칭신축 운동과 비대칭신축 운동에 의해 수소-산소 간의 거리가 달라져 쌍극자 모멘

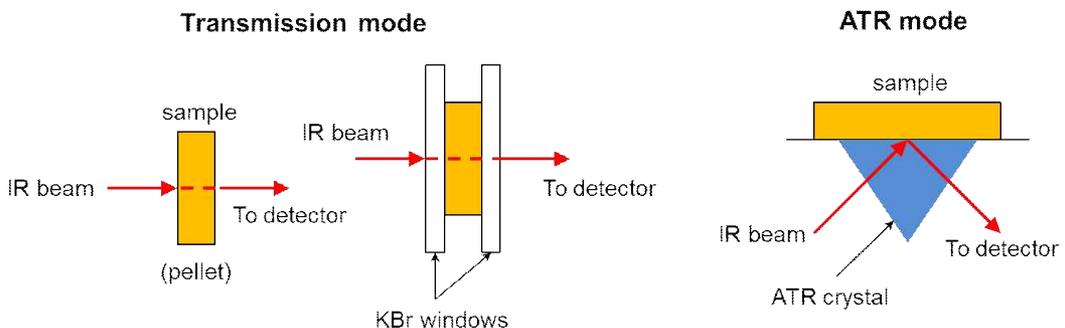


그림 9. 적외선분광법의 투과와 반사(ATR) 분석 방식.

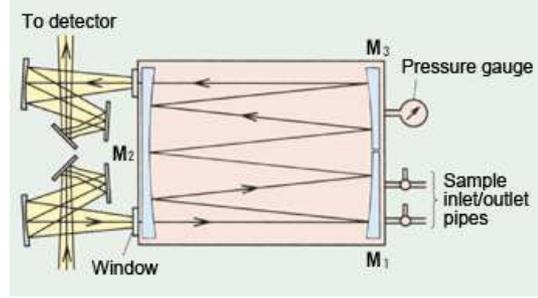
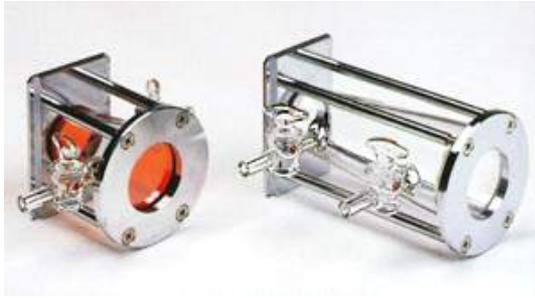


그림 10. 기체 시료를 IR 분석하기 위한 기체 셀(왼쪽, 5 cm와 10 cm 셀)과 빛 통과 길이를 길게 한 광학기 구성(오른쪽). 출처: <https://www.shimadzu.com/an/ftir/support/ftirtalk/talk13/intro.html>.

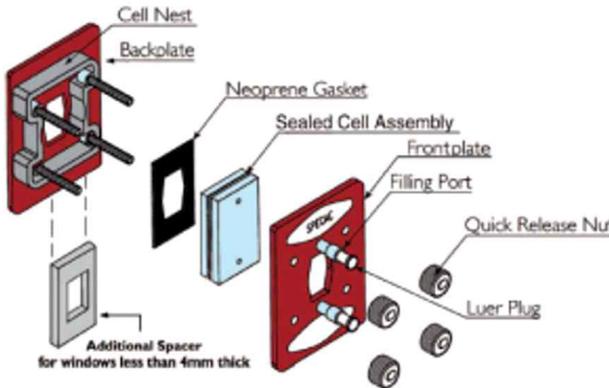


그림 11. 액체 시료를 직접 IR 분석하기 위한 액체 셀. 출처: <https://kaplanscientific.nl/product/omni-cell-system/>.

트가 변하므로 IR-활성이다. 또한, 가위질 운동에 의해서는 수소-산소-수소 간 각도가 달라져 쌍극자 모멘트가 변하므로 마찬가지로 IR-활성이다. 물의 대칭신축 운동과 비대칭신축 운동 그리고 가위질 운동은 각각 3652 cm^{-1} , 3756 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} 에서 검출된다.

5. IR 분석 방식

IR 분석 방식은 투과 방식(transmission mode)와 반사 방식(reflectance mode) 2가지가 있다. 그림 9에 투과 분석 방식과 반사 분석 방식 중 대표적인 감쇠전반사(attenuated total reflection, ATR) 분석 방식을 묘사하였다. 투과 분석 방식은 IR 빛살을 시료에 조사하여 투과한 빛의 세기를 측정하여 흡수한 정도를 측정하는 방법이다. 반사 분석 방식은 IR 빛살을 시료에 직접 조사하여 반사된 빛을 측정하여 시료가 흡수한 정도를 측정하는 방법이다. ATR 분석 방식은 결정을 통해 시료에 IR 빛살을 조사하여 효율적인 반사를 유도하는 방식이다. 투과 방식에는 KBr window가 필요한 경우가 있고 그렇

지 않은 경우가 있다. 시료 셀을 사용하는 경우에는 시료 셀에 KBr window가 있으며, 펠렛이나 필름 제조를 한 경우에는 KBr window 없이 분석을 진행한다. 동일한 물질이어도 투과 방식과 반사 방식으로 얻은 결과(스펙트럼)는 다소 다르다.

기체, 액체, 고체 상태의 물질 모두 IR 분석이 가능하다. 기체의 경우, 액체나 고체에 비해 농도가 희박하므로 감도를 높이기 위해 빛의 통과 길이를 길게 한 셀을 사용한다. 그림 10에 빛 통과 길이가 5 cm와 10 cm인 기체 셀의 사진을 실었다. 기체 셀은 2개의 밸브를 갖고 있다. 먼저 한쪽 밸브에 진공 펌프를 연결해 셀 내 공기를 빼내고 닫은 후, 다른 쪽 밸브에 시료 기체를 연결해 셀 내로 주입하여 분석한다. 감도를 더 높이기 위해 다중 반사를 일으키는 광학기구를 구성하여 사용한다.

액체 시료인 경우에는 액체 시료를 직접 분석하거나 펠렛을 만들어 분석하는 방법 2가지가 있다. 그림 11에 액체 시료 셀을 실었다. 액체를 바로 분석하는 경우에는 빛 통과 거리가 1 mm 이하로 시료층 두께가 얇아야 좋은 분석 결과를 얻을 수 있다. 펠렛은 KBr 분말에 적

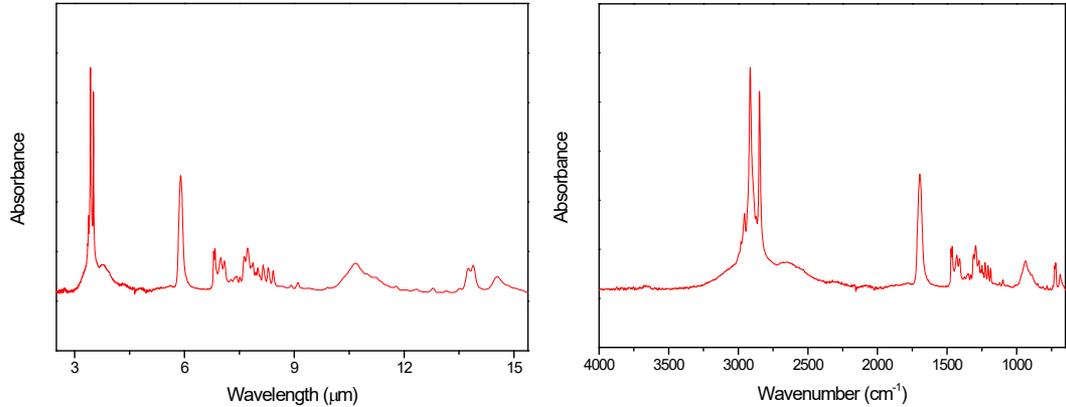


그림 12. 흡광도(absorbance)로 나타낸 IR 스펙트럼. 위 스펙트럼은 x-축이 파장이고, 아래 스펙트럼은 x-축이 파수이다.

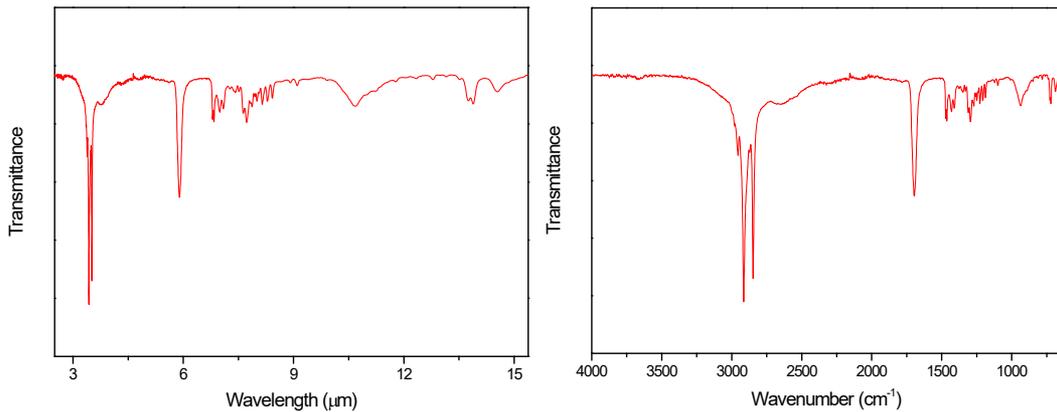


그림 13. 투과도(transmittance)로 나타낸 IR 스펙트럼. 위 스펙트럼은 x-축이 파장이고, 아래 스펙트럼은 x-축이 파수이다.

당량의 시료를 넣고 곁게 같이 압축기를 이용하여 제조한다. 펠렛을 사용하는 경우에는 별도의 KBr window가 필요 없다(그림 9). 고체 시료인 경우에는 필름을 제조할 수 있는 고분자 물질과 그렇지 않은 것의 분석 방식이 달라진다. 필름을 제조할 수 없는 경우에는 펠렛을 제조하여 분석하며, 필름을 제조할 수 있는 고분자 물질인 경우에는 필름을 제조하여 투과방식으로 분석한다.

투과광의 세기이다. 흡광도와 투과도의 관계는 식(8)과 같다. 그림 12는 흡광도로 나타낸 IR 스펙트럼이고, 그림 13은 투과도로 나타낸 것이다. 일반적으로 x-축은 파수로 y-축은 투과도로 표기한 IR 스펙트럼을 사용한 다.

$$T = P/P_0 \quad (7)$$

$$A = \log(P_0/P) = \log(1/T) \quad (8)$$

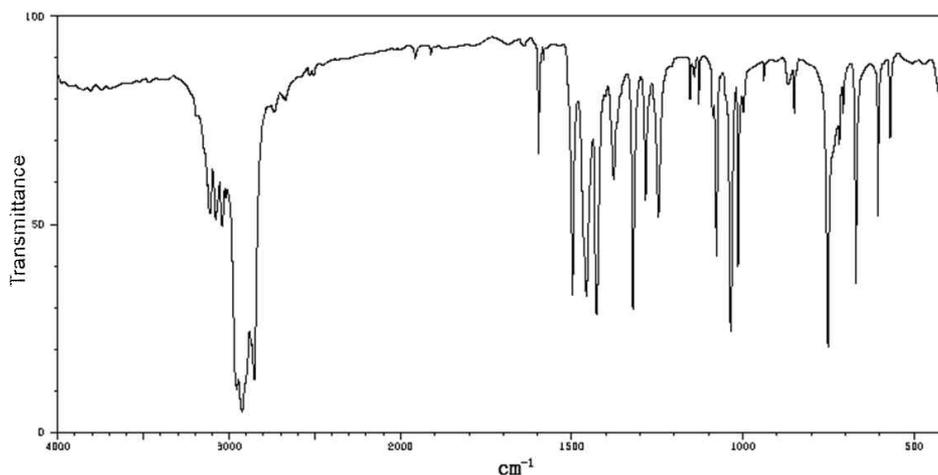
6. IR 스펙트럼 해석과 분석 예

IR 분광법은 화합물의 작용기의 종류를 분석하여 얻은 IR 스펙트럼을 해석하여 분석물의 화학 구조를 규명하는 방법이다. IR 스펙트럼은 x-축은 파장 혹은 파수로 y-축은 흡광도(absorbance, **A**) 혹은 투과도(transmittance, **T**)로 표기할 수 있다. 투과도는 식(7)과 같이 표현된다. 식(7)에서 P_0 는 입사광의 세기이고 P 는 시료를 통과한

표 1에 주요 작용기의 IR 흡수 피크를 요약하였다. 알코올이나 카르복실산 등 수산화기(-OH)를 갖는 화합물은 3000 cm^{-1} 이상에서 강한 흡수 피크가 나타난다. 고무에는 주쇄에 탄소-탄소 이중결합($\sim\text{C}=\text{C}\sim$)이 있는 R-그룹 고무가 있고 주쇄가 모두 탄소-탄소 단일결합($\sim\text{C}-\text{C}\sim$)으로 구성된 M-그룹 고무가 있다. IR 분광법으로 분석하면 R-그룹 고무와 M-그룹 고무를 구별할 수

표 1. 주요 작용기의 적외선 흡수.

Bond	Type	Wavenumber (cm ⁻¹)
C-H	Alkanes	2850 - 2970, 1340 - 1470
C-H	Alkenes (~C=C-H)	3010 - 3095, 675 - 995
C-H	Alkynes (-C≡C-H)	3300
C-H	Aromatic rings	3010 - 3100, 690 - 900
O-H	Monomeric alcohols, Phenols	3590 - 3650
O-H	Hydrogen-bonded alcohols, Phenols	3200 - 3600
O-H	Monomeric carboxylic acids	3500 - 3650
O-H	Hydrogen-bonded carboxylic acids	2500 - 2700
N-H	Amines, Amides	3300 - 3500
S-H	Thiols	2550 - 2620 (very weak)
C=C	Alkenes	1610 - 1680
C=C	Aromatic rings	1500 - 1600
C≡C	Alkynes	2100 - 2260
C-N	Amines, Amides	1180 - 1360
C≡N	Nitriles	2210 - 2280
C-O	Alcohols, Ethers, Carboxylic acids, Esters	1050 - 1300
C=O	Aldehydes, Ketones, Carboxylic acids, Esters	1690 - 1760
C-S	Monosulfides	710 - 570 (weak)
C=S	Thioamides, Thioureas	1275 - 1030
N-S	Sulfenamides	~ 700
S-S	Disulfides, Polysulfides	700 - 550 (weak)



3127	67	2926	4	1457	31	1156	77	762	20
3112	50	2908	11	1428	27	1088	72	719	65
3079	49	2855	12	1370	50	1077	41	707	74
3061	56	2799	74	1367	72	1036	23	671	34
3041	47	2682	77	1321	28	1014	38	664	72
3019	55	1597	64	1265	53	993	74	606	50
2953	10	1498	32	1247	50	861	74	570	68

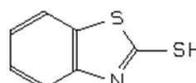


그림 14. Mercaptobenzothiazole (MBT)의 IR 스펙트럼.

출처: http://www.hanhonggroup.com/ir/ir_en/ B41187.html.

있다. M-그룹 고무의 IR 스펙트럼에는 2850 - 2970 cm⁻¹ 과 1340 - 1470 cm⁻¹에서 흡수 피크가 나타나는 반면, R-그룹 고무의 IR 스펙트럼에는 3010 - 3095 cm⁻¹, 1610 - 1680 cm⁻¹, 675 - 995 cm⁻¹에서 흡수 피크가 나타난다.

가황촉진제는 종류에 따라 C-S (710 - 570 cm⁻¹), N-S (~ 700 cm⁻¹), C=S (1275 - 1030 cm⁻¹), S-S (700 - 550 cm⁻¹) 결합 등이 존재하므로, IR 스펙트럼에 나타난 피크의 종류를 분석함으로써 가황촉진제의 종류를 구별할

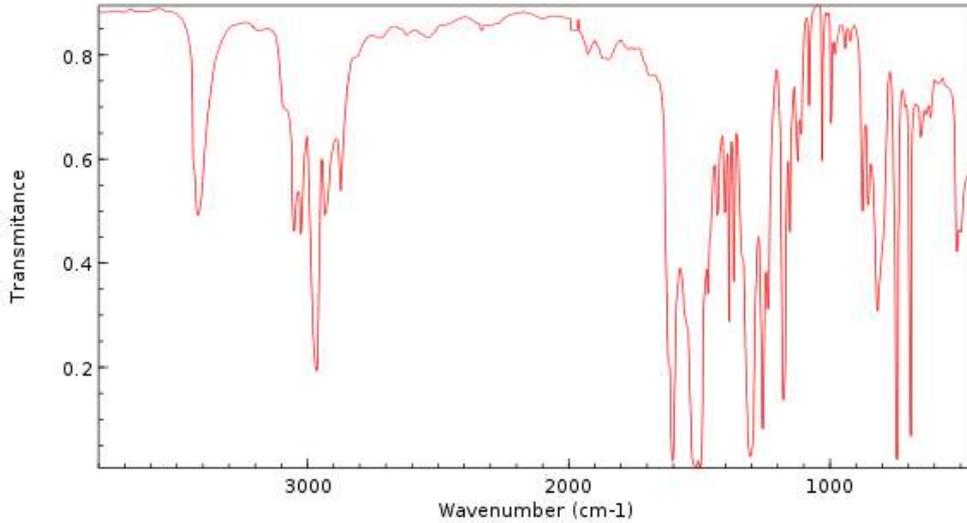


그림 15. *N*-Isopropyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine (IPPD) 의 IR 스펙트럼.
출처: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C101724&Type=IR-SPEC&index=2>.



① 첨가물이 추출된 고무 30 mg을 잘게 잘라 용매 1 mL를 넣어준다.



② Crimp vial용 캡을 씌워 crimper로 밀봉한다.



③ Heating block에 2시간 동안 넣고 녹인 후 잘 흔들어 준다.



④ 실린지를 이용하여 녹인 시료 0.2 mL를 채워하여 KBr window에 캐스팅한다.



⑤ 70°C 진공오븐에서 30분 동안 건조시킨다.



⑥ FTIR spectrometer로 분석한다.

그림 16. 고무의 IR 분석 절차.

수 있다.

그림 14와 15는 가황촉진제 중 하나인 mercaptobenzo-thiazole (MBT)와 노화방지제 중 하나인 *N*-isopropyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine (IPPD)를 KBr 펠렛을 제조하여 투과 방식으로 분석한 IR 스펙트럼이다. 그림 14는 투과도를 백분율(퍼센트 투과도)로 나타냈고, 그림 15

는 투과도를 단순 분율로 나타냈다. 이와 같이 저분자량 물질은 KBr 펠렛을 제조하여 투과 방식으로 분석하면, 분석 시료가 무엇인지 확인할 수 있다. IR 분광법은 고 분자량 유기물 원재료인 고무의 종류를 구별할 수 있는 분석 방법으로 ISO 규격에도 분석 방법이 제시되어 있다.⁸⁹ 고무를 투과 방식 IR 분석할 때, 고무를 잘게 잘라

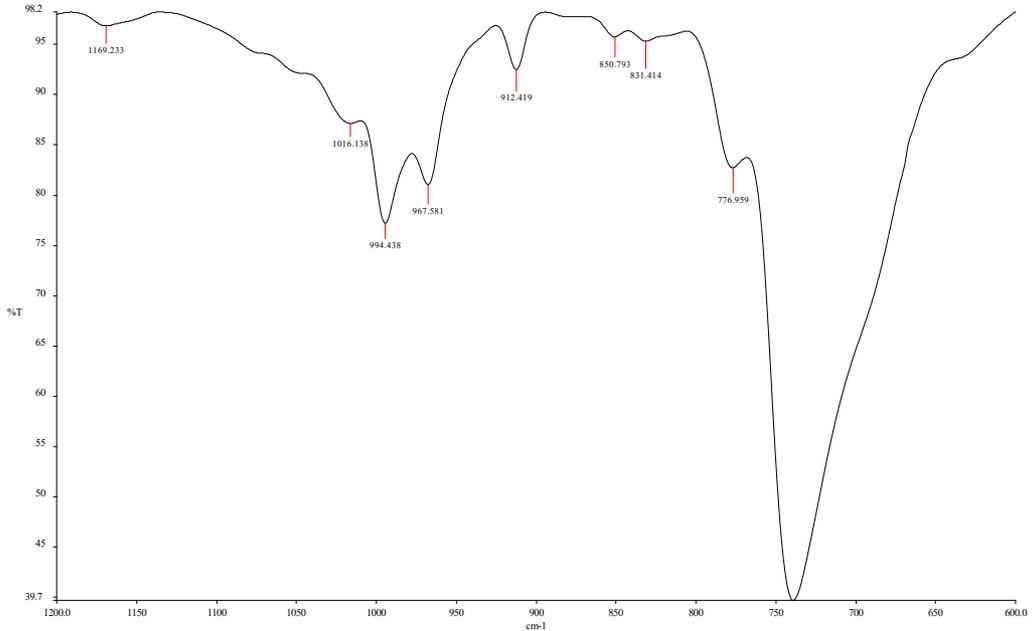


그림 17. BR 01의 투과 방식 IR 스펙트럼.

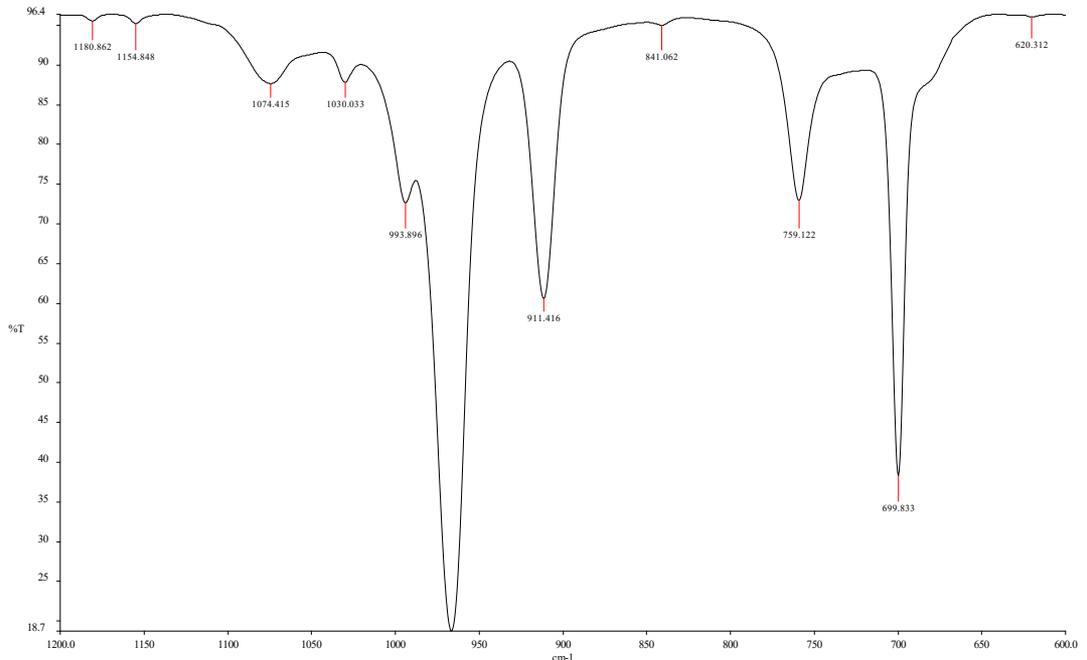


그림 18. SBR 1502의 투과 방식 IR 스펙트럼.

KBr 펠렛을 만들거나 필름을 제조하여 사용할 수 있다. 하지만, 고무는 점성이 커서 아주 잘게 부셔서 우수한

KBr 펠렛을 만들기 쉽지 않고, 유리전이온도가 매우 낮아 균일한 두께의 필름을 제조하는 것도 곤란하다. 따라

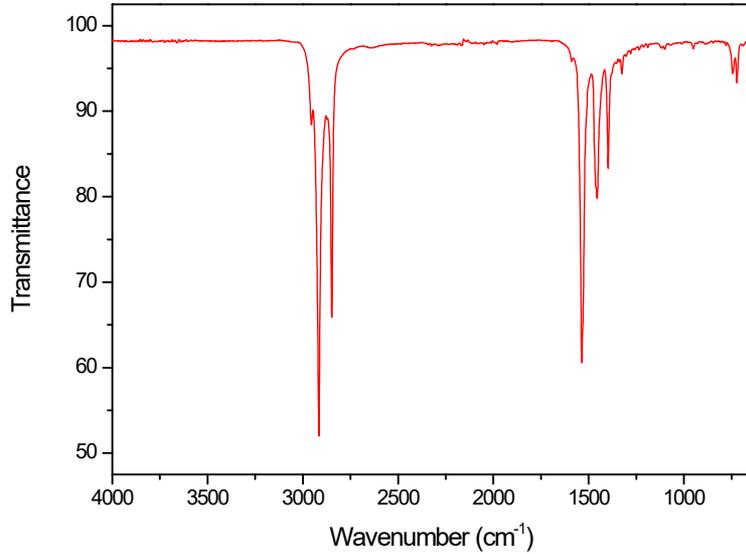


그림 19. Zinc stearate의 ATR-FTIR 스펙트럼.

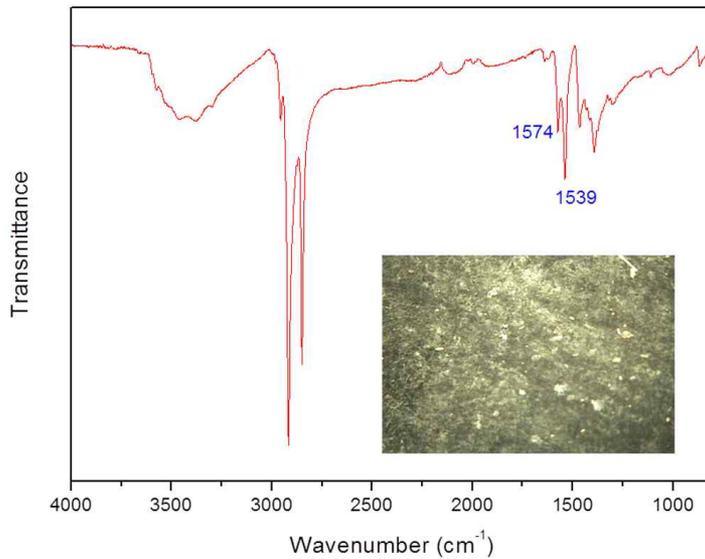


그림 20. 불용성 유기물의 표면 적층에 의한 외관 오염 원인 규명을 위한 ATR-FTIR 분석 결과.

서, 고무를 IR 분석할 때 추천할 방법은 고무를 우수한 용매에 완전히 녹여 KBr window에 코팅하여 사용하는 것이다. 그림 16에 고무의 IR 분석을 위한 시험 절차를 제시하였다. 먼저, 고무에 있는 첨가물이나 불순물 등을 제거한 후 잘게 잘라 바이알에 넣은 후 용해도가 우수한 용매를 첨가한다. 두 번째, 고무를 완전히 용해시키기 위해 바이알을 밀봉한 후 히터로 가열한다. 세 번째, 고무가 완전히 용해된 용액을 시린지로 채취하여 KBr

window에 코팅한다. 네 번째, 진공 오븐에서 용매를 완전히 날려 버린다. 다섯 번째, 투과 방식으로 IR 분석을 진행한다. 그림 17과 18에 위의 방식으로 분석하여 얻은 BR 01과 SBR 1502의 IR 스펙트럼을 실었다. 그림 17과 18의 IR 스펙트럼에서 967 cm^{-1} 피크는 *trans*-1,4-unit, 911 cm^{-1} 피크는 1,2-unit, $740 - 720\text{ cm}^{-1}$ 영역의 피크는 *cis*-1,4-unit, 그리고 699 cm^{-1} 영역의 피크는 styrene에 해당한다.

반사 방식인 ATR-FTIR 은 고무 제품의 백화나 갈변의 원인을 규명하는데 유용한 방법으로 사용할 수 있다. 그림 19 는 zinc stearate 가 표면에 적층되어 백화를 유발한 경우에 이를 ATR-FTIR 로 분석하여 얻은 IR 스펙트럼이다. Zinc stearate 의 특징적 피크인 1535 cm^{-1} 가 잘 나타나있다. 백화나 갈변 등 외관 오염이 일어났을 때 가장 먼저 해야 할 작업이 외관 오염을 일으킨 물질이 무엇인지를 규명하는 것이다. 외관 오염 물질을 채취하여 적절한 용매에 녹여 보통 GC/MS 로 분석하면 우수한 결과를 얻을 수 있다. 하지만 외관 오염 물질이 용매에 녹지 않는다면 GC/MS 로 분석을 진행할 수 없다. 이런 경우 ATR-FTIR 로 외관 오염 물질을 분석하면 좋은 결과를 얻을 수 있다.¹⁰ 그림 20 에 고무 소재에 함유된 스테아린산과 외부의 칼슘이온과의 반응에 의해 형성된 칼슘 스테아린산이 표면에 적층되어 백화가 발생한 외관 불량 고무 제품을 ATR-FTIR 로 분석하여 얻은 스펙트럼을 제시하였다. IR 스펙트럼을 해석하면, 외관 오염 물질이 칼슘 스테아린산임을 규명할 수 있다.

7. 참고문헌

1. D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, "Principles of Instrumental Analysis", 7th Ed. p. 424, Cengage Learning, USA, 2016.
2. L. M. S. Murakami, J. B. Azevedo, M. F. Diniz, L. M. Silva, and R. C. L. Dutra, "Characterization of additives in NR formulations by TLC-IR (UATR)", *Polimeros*, **28**, 205-214 (2018).
3. "FTIR spectral atlas of plastics additives", <https://link.springer.com/content/pdf/bbm%3A978-3-642-56211-2%2F1.pdf>.
4. S.-S. Choi, H.-M. Kwon, Y. Kim, and E. Ko, "Determination of bound rubber composition of filled SBR/BR blend compounds by analysis of the unbound rubber composition and bound rubber content", *Polym. Test.*, **59**, 414 (2017).
5. S.-S. Choi, Y. Kim, and H.-M. Kwon, "Analytical considerations for determination of microstructures of sulfur-cured solution styrene-butadiene rubbers", *Polym. Int.*, **66**, 803 (2017).
6. X. Liu, T. Zhou, Y. Liu, A. Zhang, C. Yuan, and W. Zhang, "Cross-linking process of cis-polybutadiene rubber with peroxides studied by two-dimensional infrared correlation spectroscopy: a detailed tracking", *RSC Adv.*, **5**, 10231(2015).
7. S. Rolere, S. Liengrayoon, L. Vaysse, J. Sainte-Beuve, and F. Bonfils, "Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared(FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously", *Polym. Test.*, **43**, 83 (2015).
8. ISO 21561:2005, "Styrene-butadiene rubber (SBR) - Determination of the microstructure of solution-polymerized SBR" (2015).
9. Y. Kim and S.-S. Choi, "Microstructural analysis of SBR blends using infrared spectroscopy", *Elast. Compos.*, **49**, 103 (2014).
10. S.-S. Choi and H.-S. Chung, "A novel whitening test method of a sulfur-cured EPDM composite filled with carbon black in calcium cation solution", *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 2079 (2013).