

C¹³ 核磁氣共鳴의 原理와 高分子에의 應用

鄭 鎮 喆*

要約: C¹³ 核磁氣共鳴法은 水素核磁氣共鳴法에 比하여 spectrum 上에 많은 長點을 지니고 있어서 實驗上에 많은 難點이 있는데도 不拘하고 有機化合物의 構造決定에는 勿論 高分子의 研究에 매우 重要한 分光法으로 登場하고 있다. 本稿에서는 C¹³ 核磁氣共鳴法의 原理와 實驗方法을 간단히 紹介하고 高分子에의 應用面을 總括적으로 檢討하였다.

Abstract: In spite of greater difficulties in experimentation of C¹³ NMR spectroscopy relative to H¹ NMR, the importance of C¹³ NMR has been growing not only as a means of elucidating the structures of simple organic compounds but also in the field of polymer studies. It is mainly because C¹³ NMR has many advantageous spectral characteristics in comparicon to proton NMR spectroscopy. In this article the simple principles and experimental tectonics of C¹³ NMR are introduced and some possibilities of its application to polymers are discussed.

1. 序 言

한 有機化合物의 構造를 究明하는 데에는 여러 가지의 物理的, 化學的 方法이 利用될 수 있다. 그 中에서도 水素核磁氣共鳴(略 HMR)은 spectrum 上의 化學遷移와 coupling 을 통하여 分子構造에 關한 重要한 情報를 提供한다. 그러나 有機化學이 炭素의 化學인데도 不拘하고 HMR 에서는 炭素原子에 붙어 있는 水素를 통한 間接的인 情報만을 얻을 수 있으나, C¹³ NMR(CMR 로 略함)에서는 炭素原子核이 信號를 주므로 分子根幹에 關한 直接的인 情報를 얻을 수가 있다. 그럼에도 不拘하고 CMR 은 HMR 에 比하여 發達이 늦은 것은 實驗裝置가 훨씬 複雜하기 때문이다. HMR 은 벌써 1945년에 Bloch¹, Purcell² 에 依하여 처음으로 發足된 뒤 Arnold³ 의 ethanol proton resolution 研究를 거쳐 1953년에 100 MHz 의 高性能 spectrometer 가 商業化됐으나 CMR 은 1957년에야 첫 spectrum 이 Lauterbuhr⁴, Holm⁵ 에 依해 觀察되었고 1966년에 Ernst⁶ 에 依한 Fourier Transform NMR 이 나온 뒤 1960年

代末에 가서야 測定技術上의 問題가 完全히 解決되었다.

CMR 은 測定技術上의 難點은 있으나 HMR 에 比하여 Chemical shift range 約 600 ppm 程度로서 30배 가량 크고 spin-spin coupling 이 거의 없어서 精密하게 分離된 뚜렷한 單一 peak 를 얻을 수 있다는 長點때문에 最近에 와서는 漸次 通常的인 機器分析法으로 登場하고 있다. HMR 은

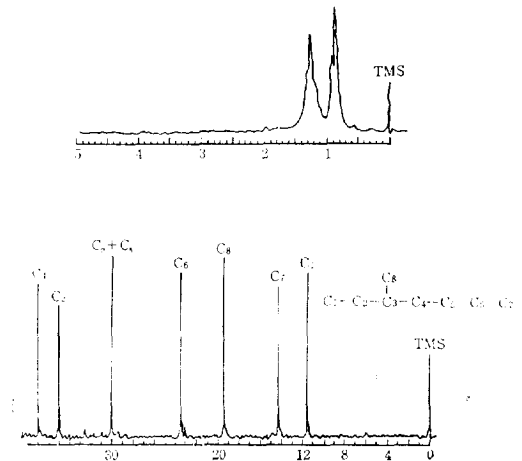


Figure 1. HMR & CMR Spectrum of 3-methylheptane

*韓國科學技術研究所 高分子研究室

특히 分子量이 若干 크면 coupling 때문에 각 peak가 서로 겹쳐 broad한 한 peak로 나타나서 spectrum 解釋이 거의 不可能하나 CMR에서는 그림 1.에서 보는 바와 같이 優秀한 spectrum이 얻어진다. 따라서 CMR은 steroid, amino 酸 核酸 등과 같은 中分子物質 乃至 高分子物質 研究에 至大한 貢獻을 하고 있다.

2. 原理와 測定方式

2.1 Energy 吸收

C^{13} 原子核은 中性子 7 個와 陽子 6 個를 含有하고 있으므로 核 spin 量子數가 水素核과 같이 $\frac{1}{2}$ 이다. spin 量子數 $\frac{1}{2}$ 인 原子核이 磁場에 들어가면 그림 2에서 보는 바와 같이 spin vector는 磁場方向에 平行한 것과 逆方向의 것으로 나뉘어지며 逆方向의 vector는 安定한 energy 水準을, 平行한 것은 勵起狀態를 이룬다. 두 energy 間의 energy 差는 磁場의 세기 H_0 에 關係되며 H_0 가 金屬鐵을 利用하여 얻을 수 있는 값인 23.5 kG일 때 振動數(ν_0)로 CMR의 경우는 25.2 MHz, HMR의 경우는 100MHz가 된다. 이러한 振動數 差異는 HMR의 magnetogyric constant가 約 2인테 反하여 CMR은 約 $\frac{1}{2}$ 이기 때문이다. 이 energy 差는 매우 적은 것으로서 이 energy 差 값을 Boltzmann 式에 代入해 보면 단지 0.001% 程度의 spin 數만이 安定한 energy 狀態에 過剩으로 存在하게 된다. 이때 외부에서 이 振動數가 주어지면 이 過剩의 spin이 安定狀態에서 勵起狀態로 뒤면서 energy를 吸收하고 吸

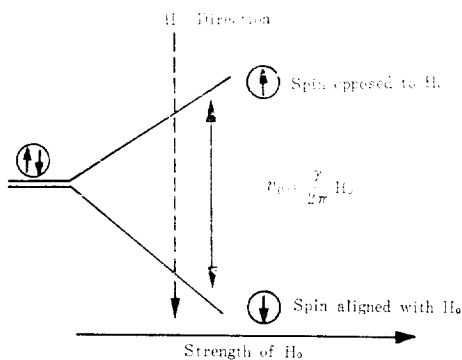


Figure 2. Energy levels for a nucleus with spin $\frac{1}{2}$

收된 energy는 relaxation 機構에 依하여 다른 spin이나 또는 周圍에 傳達放出된다. 따라서 이 energy系는 곧 飽和되지 않고 다시 energy를 吸收할 수 있게 되며 이런 狀態를 共鳴狀態라 하고 이 때의 振動數를 共鳴振動數 또는 Lamor 振動數라 한다.

Relaxation 機構에는 HMR에서와 마찬가지로 spin-spin relaxation과 spin-lattice relaxation이 있으며 peak의 幅과 關係되는 spin-spin relaxation 時間은 T_1 으로, 勵起 spin의 壽命과 關係되는 spin-lattice relaxation 時間은 T_2 로 表示하고 있는 點도 HMR과 같다. 단지 CMR에 特異한 點이 있다면, C^{13} 原子核은 自然에 約 1.1% 밖에 存在하지 않으므로 C^{13} 을 濃縮하지 않은 化合物에서는 C^{13} - C^{13} spin-spin relaxation은 原子核間距離가 너무 멀어서 일어나지 않는다. 그러나 C^{13} 原子核에 붙어 있는 水素原子核은 C^{13} 과 마찬가지로 核 spin 量子數 $\frac{1}{2}$ 을 가지므로 C^{13} - H^1 spin-spin relaxation은 가장 寄與가 크다.

2.2 Sensitivity

NMR에서 感度は

$$\frac{S}{N} = \frac{\text{signal peak 높이}}{\text{noise 의 높이}}$$

로 定義된다. 草創期의 CMR spectrum을 보면 매우 broad할 뿐만 아니라 感度も 낮아 解釋不可能하였다. 感도가 낮은 理由는 自然에 C^{13} 이 단지 1.1% 밖에 存在하지 않으며 C^{13} 의 magnetogyric constant γ 가 H^1 의 $\frac{1}{4}$ ($\gamma_C=1/2$, $\gamma_H=2$) 밖에 안되기 때문이다. 더구나 感度は γ^3 에 比例하므로 HMR에 比較한 CMR의 感도를 計算해 보면 $1.1\% \times \left(\frac{1}{4}\right)^3 = 1/6000$ 밖에 안된다. 그러나 只今에 와서는 그림 1에서 보는 바와 같이 매우 感도가 높은 spectrum을 얻고 있는데, 이는 核 Overhauser effect(略 NOE)를 同伴하는 H^1 decoupling 및 pulse Fourier transform(略 PFT) 등의 새로운 測定技術이 開發됐기 때문이다.

2.3 H^1 Decoupling

草創期의 CMR spectra는 感도가 낮은 外에도

여러 multiplet가 한데 합쳐져 매우 broad 하였다. 이는 C^{13} 原子核에 直接 붙어 있는 H^1 原子核도 C^{13} 과 同一한 核 spin 量子數 $\frac{1}{2}$ 을 가지고 있는데다가 原子核間距離가 매우 짧으므로 spin-spin 相互作用이 強力하여 매우 큰 $C^{13}-H^1$ coupling(100-250Hz)이 일어나기 때문이다. 따라서 分離가 잘 된 그림 1 과 같은 spectrum 을 얻으려면 $C^{13}-H^1$ decoupling 을 해야 하며 여기에는 세 가지 方法이 있다.

2.3.1 Wide-Band H^1 Decoupling

磁場의 中心에 놓여진 試料에 第二의 波動으로서 振動數範圍가 H^1 의 Lamor 振動數範圍와 같거나 또는 若干 큰 random noise 를 照射해 주면 $C^{13}-H^1$ multiplet 가 모두 없어지고 全炭素原子는 singlet 로 나타난다. 이를 wide-band decoupling⁶ 이라 한다.

Wide-band decoupling 을 하게 되면 spectrum 의 感도가 一次의 乘數로 multiplet 가 singlet 로 分離되기 때문에, 다음에는 NOE^{7,8} 때문에 約 10倍 가량 높아진다.

NOE 는 磁場에 놓인 試料가 두 波動에 依하여 二重刺戟을 받으면 H^1 spin level 이 C^{13} spin 狀態로 바뀌어 結果적으로 CMR spectrum 의 感도가 높아지는 現象을 말한다. NOE 가 100% 作用할 때의 理論的인 感度增加는 2.988倍이다.

2.3.2 Off-Resonance H^1 Decoupling

試料에 第二의 波動을 照射할 때 wide-band decoupling 에서와는 달리 그 波動의 振動數가 H^1 의 Lamor 振動數範圍보다 數百 Hz 크거나 적은 波動을 利用하는 二重共鳴刺戟方式^{9,10}을 말한다. 이 decoupling 의 結果로서는 $C^{13}-H^1$ coupling 이 完全히 消滅되지 않고 一部 殘存하기 때문에 $-C-$ 는 singlet, $-CH-$ 는 doublet, $-CH_2-$ 는 triplet, 그리고 $-CH_3$ 는 quartet 로 나타나게 되어 spectrum 解釋에 도움이 되는 點을 들 수 있다. 또한 NOE 는 wide-band decoupling 때 보다 작기 때문에 感度の 增加도 그만큼 적어진다.

2.3.3 Specific Frequency H^1 Decoupling

이 方法은 特定 peak 만을 第二의 波動으로 照射하여 decoupling 시키는 것이다. spectrum 解釋에는 큰 도움을 주지만 測定技術이 더욱 어렵고 또한 HMR 과 併用해야 하므로 一般的으로는 잘 쓰이지 않는다. 또한 여기에는 homonuclear decoupling 과 heteronuclear decoupling 이 있다. 前者는 그림 3 에서 보는 바와 같이 한 peak 만을 選擇的으로 增幅시키는데 反하여 後者는 둘 또는 그 이상의 peaks 를 擴大시키는 方法을 말한다.

2.4 Pulse Fourier Transform NMR

HMR 의 最大 化學遷移範圍는 約 20 ppm, 通常 10 ppm 이지지만 CMR 은 最大 600 ppm, 通常 200ppm 의 範圍이다. 또한 HMR 의 spectrum 을 記錄할 때에는 普通 10 ppm 의 全區間에 對해 250~500秒에 걸쳐 連續的으로 振動數를 變化시키거나 또는 磁場을 變化시킨다. 이와 같은 記錄方式을 連續波記錄方式(continuous wave sweep a)

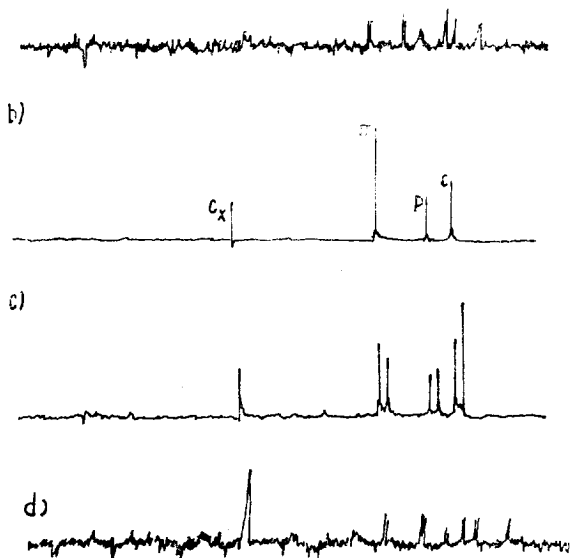


Figure 3. CMR spectra of phenol
a) no H^1 decoupling
b) wide-band H^1 decoupled
c) off-resonance H^1 decoupled
d) specific-frequency H^1 decoupled

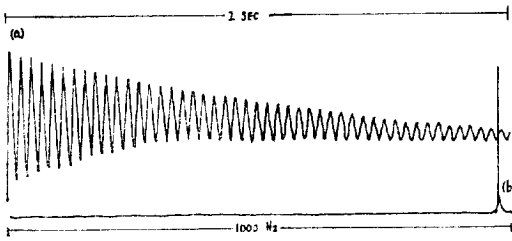


Figure 4. PFT NMR Scheme

- a) free induction decay. pattern of response detected by the receiver
- b) Fourier transformed spectrum

mode)라 한다. CMR의 화학이동 구간은 HMR보다 20배 이상 넓으므로 연속파 기록 방식을 이용한다면一回 기록만 해도 $20 \times (250 \sim 500)$ 초 정도의 많은 시간이 소요된다. 특히 relaxation이 좋지 못한 고체 시료,粘稠한 물질 또는 gel 상태의 시료를 쓸 때는 한번의 scan 만으로는 감도가 낮아 분해능이 나쁜 spectrum이 얻어질 뿐이므로 이런 경우에는 spectrum을 종이에 기록하기 전에 많은 scan을 통한 time-averaging을 하므로써 감도가 향상된다. 감도는 scan 수의 제곱근에 비례하기 때문이다. 따라서 time-averaging을 필요로 할 때는 연속파 기록 방식에서는 더욱 많은 시간이 소요된다. 이와 같은 난점을 해결하기 위하여 PFT NMR¹¹이 개발되었다.

PFT NMR에서는 Energy源으로서單一振動波를 쓰지 않고 약 200 ppm (5000 Hz)을 1 Hz의 간격으로照射할 수 있는 짧은 radiofrequency pulse를 이용한다. 이것은 5000개의 송신기와 수신기를設置한 것과 같은 원리이며 scan 시간이 1/5000로短縮된다.

PFT NMR에서捕捉되는信號는通常의 spectrum에서 보는 peak가 아니라 그림 4(a)에서 보는 것과 같은, 시간에 따라漸次強度가弱화되는波型이다. 이런型態를 free induction decay라고 하며 작은素波를 precession frequency라고 한다. 그림 4는表示된領域 1000Hz內에 단 한개의 peak가 있을 경우이며 여러개 있을 경우는檢出되는 free induction decay는 서로干涉하여複雜한樣相을 띄게 된다. 그림 4(a)와 같은波型이 PFT NMR에서捕捉되는理由는

勵起狀態를占有하는 spin數가 spin-lattice relaxation時間 T_2 에 따라서指數函數式으로消滅해가기 때문이다. 그림 4(a)에서는 1000 Hz區間이 46 cycle의正弦波로構成돼 있고 시간이 2秒이므로 precession frequency는 $46/2=23$ Hz로 된다. 그림 4(a)와 같은 free induction decay를 (b)와 같은 peak로變換시키는過程은數學的인 Fourier變換¹²에依存하며機械的으로는電算器가擔當한다.

PFT NMR에서는連續波記錄方式에서보다 spectrum 감도가 $\sqrt{F/\Delta}$ (F 는全化學遷移領域, Δ 는 signal의幅)에比例하여增加한다¹³. 一般的으로 $F=5000$ Hz, $\Delta=0.5$ Hz이므로 감도는 $\sqrt{5000/0.5} \approx 100$ 배程度增加하게 된다. 이미言及한 바와 같이 PFT NMR에서는短時間內에 많은 time-averaging을 할 수 있으므로 감도는 더욱向上시킬 수가 있다.

3. 化學遷移와 實際測定

한有機化合物에는霧圍氣가 다른여러가지의炭素原子가包含되어 있다. 이들炭素들이 spectrum上에서 서로 다른位置에 나타나는 것을化學遷移라 한다. 이는霧圍氣가 다른原子는周圍의電子密度가 달라서核의 spin에 따라생기는電磁場이 다른影響을 받기 때문이다. 이를 diamagnetic shielding¹⁴이라 한다. 여기에서생기는遷移는상당히 크나 C原子核周圍에孤立電子가 있을 때는遷移가 더욱 커지며 이를 paramagnetic shielding이라고 한다. 以外에도化學遷移는 benzene, acetylene, 또는 >C=O 基와 같은特殊分子나原子團에서생기는 ring current 같은 anisotropy에 의해서도 일어난다.

3.1 標準物質

잘 알려진 바와 같이 HMR에서는 tetramethyl silane(TMS)을標準物質로使用하며, spectrum上에서는 TMS의位置를 $\delta=0$ ppm($\tau=10$ ppm)에 두고 downfield 쪽을 $\delta>0$, upfield 쪽을 $\delta<0$ 로表記하고 있다. 近來의 CMR spectrum은 HMR에서와 마찬가지로 TMS를標準으로利用하여表記法도同一하다. 그러나草創期の spectrum을 보면 CS_2 를標準物質로使用한 것도 많다.

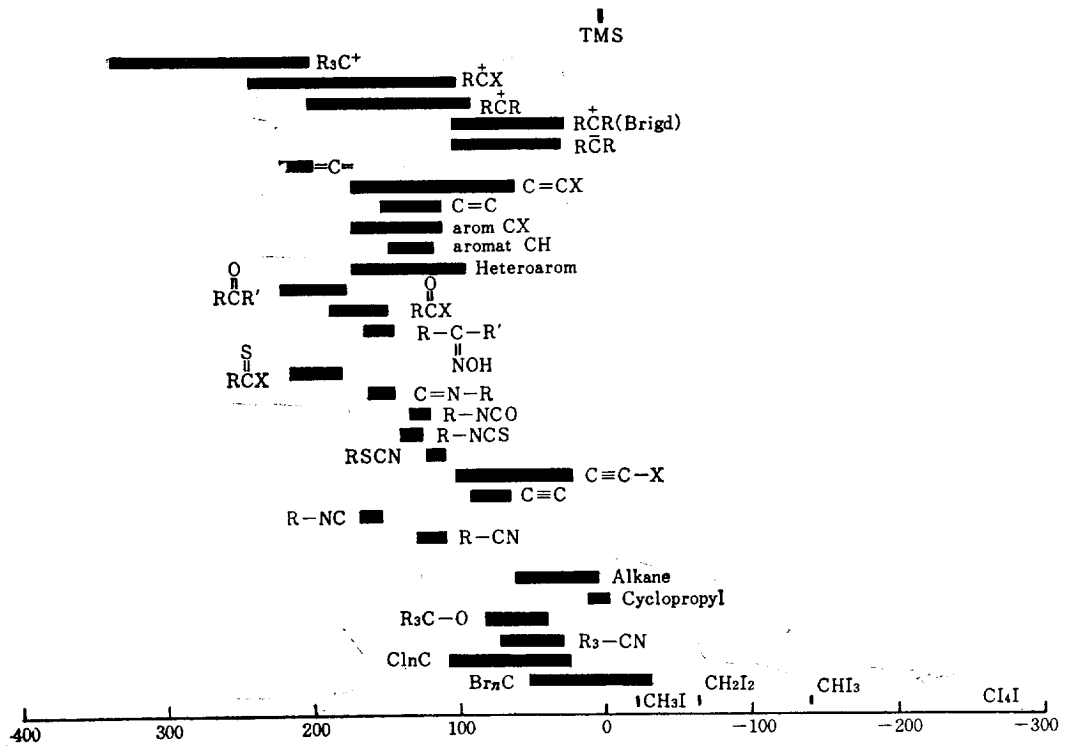


Figure 5. General CMR Shift Chart

CS₂는 TMS에 대하여 $\delta=192.8$ ppm(downfield)에 나타나는데 옛 spectra에서는 $\delta_{CS_2}=0$ 으로 하여 upfield를 $\delta>0$ 으로表記하고 있다.

3.2 溶 媒

HMR에서는化學遷移領域이 좁기 때문에

Table I. Chemical shifts for Common Solvents¹⁵
(TMS Standard).

Compound	Chemical Shift
cyclohexane	27.5ppm
acetone (-CH ₃)	30.4
dimethyl sulfoxide	40.5
methylene chloride	54.0
dioxane	67.4
chloroform	77.2
carbon tetrachloride	96.0
benzene	128.5
acetic acid (-co)	178.3
CS ₂ internal	192.8
CS ₂ capillary	193.7

般的으로 값비싼 重水素溶媒가 사용되나 CMR에서는試料의性質에 따라 普通의 溶媒를 쓸 수 있다. 단지 注意해야 할 事項으로서 溶媒가 試料 peak 範圍內에 可及 들어 오지 않아야 하며 C數가 1個인 物質이나 또는 對稱性이 많은 物質로서 單一 peak를 주는 것을 溶媒로 골라야 한다는 點이다. Table I¹⁵에 몇가지 溶媒의 化學遷移를 보였다.

試料를 溶液으로 사용할 때는 最少 0.01mol/l의 濃度는 해야 하며 0.5—1.0mol/l 程度가 普通이다.

3.3 peak 面積

HMR에서는 어떤 炭素에 붙어 있는 水素인가에는 關係없이 水素數는 peak 面積에 比例한다. 예를 들어 ethanol의 -CH₃와 -CH₂-는 H原子가 받는 shielding이 다르기 때문에 각각 다른 位置에 나타나지만 peak 面積은 shielding에 關係없이 3:2의 比로 나타난다. 그러나 CMR에서는 같은 霧圍氣를 가지는 炭素數와 peak 面積과는 比

예하지 않는다. 이는 각 C原子核마다 spin-lattice relaxation 時間과 NOE가 다르기 때문이다. 따라서 CMR spectrum을 解釋하는데에 도움이 되도록 이 比例關係가 나타나게 하기 爲해서는 이 두 가지를 補正해야 한다. 이에 關한 仔細한 것은 言及치 않기로 한다.

4. 高分子에의 應用

지금까지 알려진 수 많은 高分子物質은 대략 附加重合體와 縮合體로 區分해 볼 수 있을 것이다. 附加重合體는 ethylene 誘導體를 重合하여 얻어지며 縮合體는 一定한 官能基를 가지는 物質들을 反應시켜 얻어지므로, CMR의 高分子에의 應用面을 考察하는 데에는 먼저 附加重合體에 對比되는 alkane과 單位體에 該當되는 alkene, 그리고 縮合體를 附與하는 官能基의 化學遷移를 간단히 살펴 보고 나서 高分子에 應用된 具體的인 例를 몇 가지 들어 보기로 한다.

4.1 Alkane

alkane은 상당히 upfield에 나타나며 alkane의 각 炭素原子가 나타나는 位置는 Paul-Grant¹⁷⁻¹⁹의 經驗式에 依해서 쉽게 계산할 수 있다.

$$\Delta(k) = B_S + \sum_{M=2}^k D_M A_{SM} + \gamma_S N_{K3} + \Delta N_{K4}$$

$\Delta(k)$: k 번째의 炭素原子의 化學遷移

S: k 炭素原子에 直接結合된 C原子의 數

D_M : k 炭素原子로부터 二結合 떨어져 있는 C原子의 數

$N_{K3,4}$: k 炭素原子로부터 三結合 또는 四結合 떨어져 있는 C原子의 數

$B_S, A_{SM}, \gamma_S, \Delta_S$: 常數

그림 1에서 보인 3-methyl heptane에 대하여 위 Paul-Grant 式을 適用하여 각 C原子의 化學遷移를 計算해 보면 實際로 測定한 값과 매우 잘 一致한다. 이 經驗式은 heteroatom이나 炭素를 包含하는 官能基로 치환된 alkane 誘導體에 對해서도 잘 適用된다. 그러나 이 때는 置換基에 따라 다른 parameter^{19,20}를 適用해야 한다.

4.2 Alkene

Alkene의 alkane에 比하여 훨씬 downfield에

나타난다. ethane의 C原子가 5.7ppm에 나타나는 反面 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 는 123.3ppm에 나타나는 것만 보아도 알 수 있다. 一般的으로 alkene의 二重結合炭素는 該當 alkane의 炭素보다 100 ± 20 ppm downfield로 遷移된다. 또한 $\text{C}^2=\text{C}^1-\text{C}-\text{R}$ 같이 置換된 ethylene과 ethylene 自體를 比較해 보면 C_1 은 普通 3-10 ppm downfield로 遷移되거나 C_2 는 오히려 4-9 ppm upfield로 遷移가 일어난다²⁰⁻²¹.

alkene과 마찬가지로 alkene에도 二重結合을 이루고 있는 C原子의 化學遷移를 分子構造에 따른 여러 parameter²⁰를 利用하여 計算할 수가 있다.

Table II.에는 몇 가지 vinyl 單位體의 化學遷移²²⁻²³를 보였다. 이 表에서 볼 수 있는 것은 電子를 吸引하는 置換體를 가지는 二重結合炭素 C_1 은 電子를 밀어내는 置換體를 가지는 ethene 炭素보다 downfield에 나타나며 I_2 같이 큰 原子나 原子團이 있는 경우에는 upfield에 나타난다는 것이다. 이런 傾向은 일반적인 것으로서 그림 5에서도 認知되며 Cl_4 같은 化合物의 C原子

Table II. CMR Chemical shifts of some vinyl monomers²²⁻²³. $\text{CH}_2=\overset{1}{\text{C}}\text{H}-\text{X}$.

substituent X	C_1	C_2
I	85.3	130.4
Br	115.5	122.0
Cl	126.0	117.3
COOEt	129.7	130.4
CH_2Br	133.1	117.6
CH_2OEt	135.7	114.6
$\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	137.7	131.3
OCOCH_3	141.6	96.3
OCH_3	153.2	84.1
$\text{OCH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	152.9	85.0
$\text{OCH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	151.4	87.5
O-tBu	146.8	90.2

는 -300 ppm에 나타나고 있다.

4.3 有機官能基

有機官能基에는 여러 가지가 있으나, HMR에서는 例를 들어 $-\text{COO}-$ 基 같이 水素를 含有하

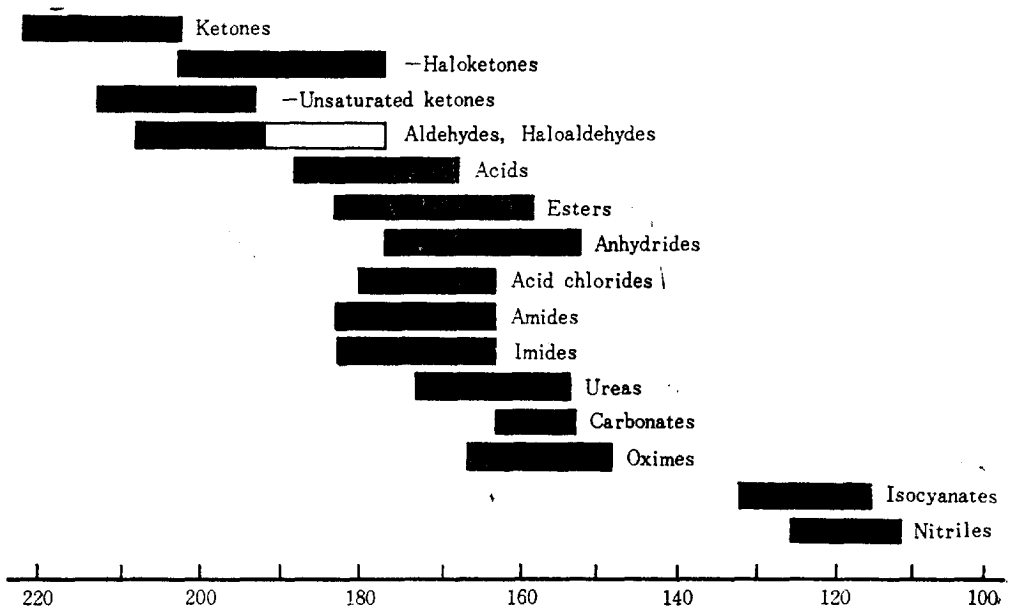


Figure 6. Functional group CMR shift chart

지 않는 官能基는 認知할 수가 없지만 CMR 에서는 可能하다. 이것 亦是 HMR 에 對한 CMR 의 큰 長點이 된다.

그림 6 에는 諸般 有機官能基의 一般의인 化學遷移를 나타내었다.

4.4 高分子物質

高分子物質에 對한 HMR spectra 를 보면 一般的으로 매우 broad 하여 有用한 情報를 分析하기 困難하나, CMR 은 HMR 보다 훨씬 分離能이 큰 까닭에 70年代에 와서 CMR 을 利用하여 高分子物質研究에 利用하는 事例가 많아지고 있다. 더구나 CMR 에는 alkane 에서 例示한 바와 같은 spectrum 을 解釋하는데 도움이 되는 많은 經驗式들이 有機低分子物質에 對하여 알려져 있는데 이들은 모두 高分子物質에도 適用可能하므로²⁵ CMR 은 高分子研究에 漸次 強力한 武器가 되고 있다.

4.4.1 Oligomer 研究

Oligomer 는 分子量의 크기로 보아 高分子物質 이라기 보다는 오히려 中分子物質에 該當된다. 이들은 CMR 로 分析하기 좋은 分子량범위에 屬해 있기 때문에, 特히 phenol, 尿素, melamine,

epoxy 같은 縮合樹脂의 研究에 많이 利用되었으며, 亦是 中分子物質範圍에 屬하는 oligopeptide, nucleotide, nucleoside, steroid, alkaloid, carbohydrate 등의 構造決定에도 至大한 功獻을 하였다.

그림 7 에는 oligomer 研究의 한 例로서 poly phenylene oxide²⁴의 spectrum 을 보였다. 縮合反應過程에서 생기는 oligomer 를 分離하여 構造를 밝힘으로서 oligomerization 反應의 機構를 追跡할 수가 있으며, 末端基의 轉換反應의 推移를 알 수가 있다.

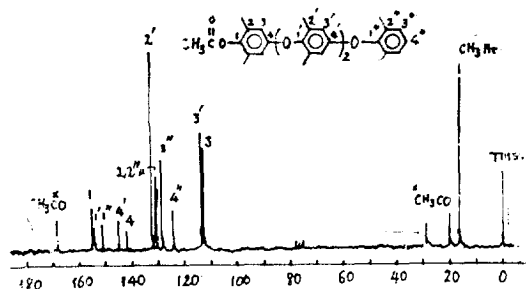


Figure 7. CMR spectrum of acetate of tetramer of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)

4.4.2 conformation 研究

CMR 을 利用하면 重合物의 conformation 을

쉽게 결정할 수가 있으며 peak 면적을 통한 定量化를 行함으로써 random polymer 中の 單位體의 立體配列도 決定할 수 있다. 그림 8은 poly(methyl methacrylate)의 CMR spectrum²⁶이며 여기에는 分子內에 含有된 各 炭素原子의 conformation 이 分析되어 있다. 그림 9에는 poly(vinyl chloride)에 對한 比較化合物인 2,4-dichloropentane 과 poly(vinyl chloride)의 spectrum²⁷⁻²⁸을 보였다. 그림 9(c)를 보면 60 ppm 附近에

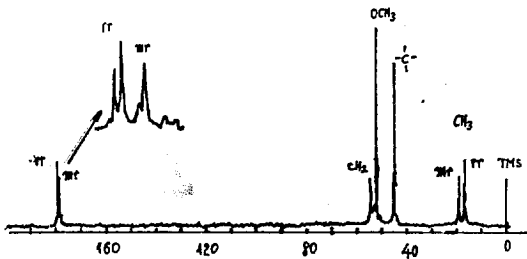


Figure 8. CMR spectrum of predominantly syndiotactic poly(methyl methacrylate)

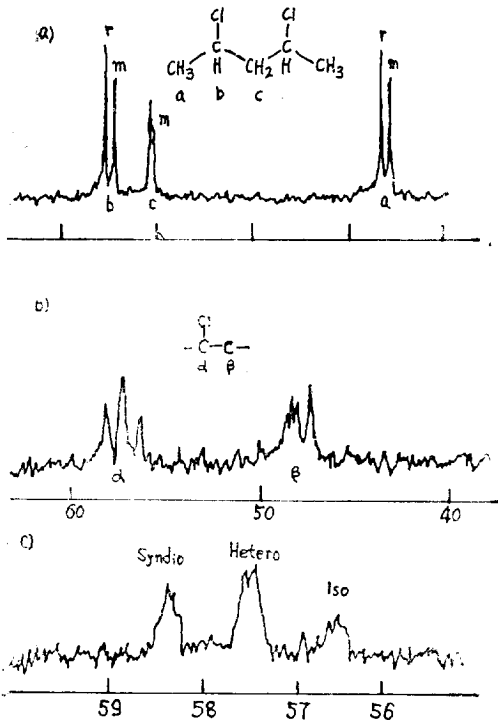


Figure 9. CMR spectra
a) 2,4-dichloropentane b) poly(vinyl chloride)
c) fine structure of $-\text{CH}-$

syndio-, hetero-, isotactic 部分이 잘 分離되어 나타나 있다.

4.4.3 configuration 研究

butadiene 이나 isoprene 같은 單位體는 여러 가지의 configuration 을 가지는 重合體를 이룬다. CMR 을 利用하면 한 重合方法에서 어떤 configuration 이 생기는지를 쉽게 알아볼 수가 있으며 定量할 수가 있다. 그림 10에는 그 한 例로서 poly(isoprene)의 두 가지 configuration 을 보였다.

4.4.4 Bulk 및 gel 研究

PFT CMR 에서는 短時間內에 많은 回數의 time-averaging 이 可能하므로 HMR 에서 보다 훨씬 分離能이 좋은 spectrum 을 架橋重合體가 溶媒에 녹아 있는 gel 狀態의 試料나 固體試料에

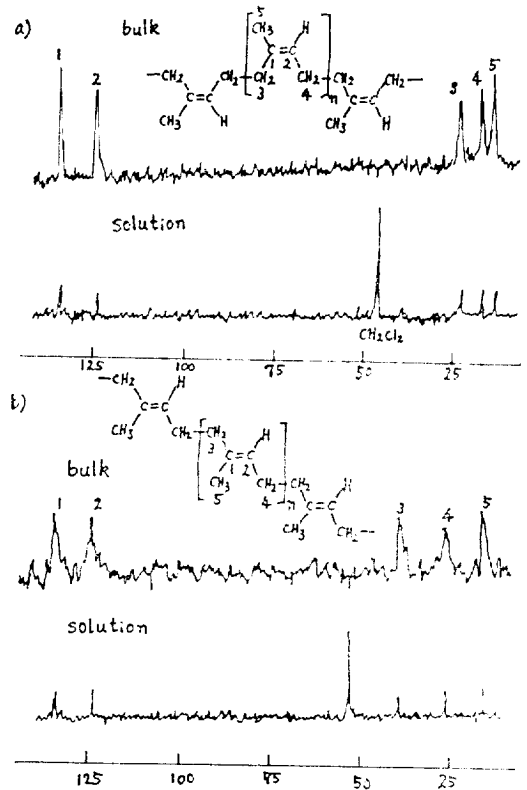


Figure 10. CMR spectra
a) cis-1,4-poly(isoprene)
b) trans-1,4-poly(isoprene)

서도 얻을 수 있다. schaefer²⁹는 架橋된 PVC 와 ethylene-maleic anhydride 共重合體의 gel 試料에서 微細構造를 밝힐 수 있는 CMR spectra 를 얻은 바 있으며 그림 10에는 poly(isoprene)의 두 構造異性體에 對한 固體 및 溶液狀態에서의 spectra²⁸를 比較하였다. 그림 10에서 固體試料를 그대로 利用하여도 상당히 分離能이 좋은 spectra 를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 이와 關聯하여 興味로운 것은 液體結晶에 對한 CMR spectrum 이다. 液體結晶狀態에서는 溶液狀態에서와는 달리 化學的인 氛圍氣가 같은 C 原子라 할지라도 溶液內에서의 分子配列이 달라지므로 같은 C 原子에서 두 개 以上の 信號가 생길 수 있기 때문이다.

4.4.5 其他의 應用可能性

지금까지 論及한 몇 가지의 應用外에도 CMR 은 例를 들어 網狀構造內에서의 特定 原子團의 制限된 活動을 觀測하는 데에 利用될 수 있을 것이며, thermoplastic elastomer 研究, 高分子物質의 熱崩壞研究, 高分子鎖와 可塑劑와의 相互作用, 交互共重合反應의 中間體로 나타나는 電荷移動錯體의 認知 等, 高分子物質研究에 緊要하게 利用될 것이다.

引用 文 獻

1. F. Bloch, *Phys. Rev.* **69**, 127 (1946)
2. E. M. Purcell, et al., *Phys. Rev.*, **69**, 37 (1946)
3. J. T. Arnold, *J. Chem. Phys.*, **19**, 507 (1951)
4. P. C. Lauterbuhr, *ibid.*, **26**, 217 (1957)
5. C. H. Holm, *ibid.*, **26**, 707 (1957)
6. R. R. Ernst, *ibid.*, **45**, 3845 (1966)
7. W. von philipsborn, *Angew. Chem.*, **83**, 470 (1971)
8. R. A. Hoffmann & S. Forsen, *Progr. in NMR-Spectroscopy*, **1**, 82 (1966)
9. E. Wenkert, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6879 (1969)
10. H. J. Reich, et al., *ibid.*, **91**, 7445 (1969)
11. R. R. Ernst & W. A. Anderson, *Rev. Sci. Inst.*, **37**, 93 (1966)
12. J. J. Lowe & R. E. Norberg, *Phys. Rev.*, **107**, 46 (1957)
13. W. Bremser, H. D. Hill & R. Freeman, *Meßtechnik*, **78**, 14 (1970)
14. J. Mason, *J. Chem. Soc. A*, 1038 (1971)
15. G. C. Levy & J. D. Cargioli, *J. Magnet. Resonance*, **6**, 143 (1972)
16. G. C. Levy & G. L. Nelson, *C¹³ NMR for Organic Chemists*, Wiley-Interscience, New York. London. Sydney. Toronto 1972, p. 19
17. L. P. Lindeman & J. Q. Adams, *Anal. Chem.*, **43**, 1245 (1971)
18. D. M. Grant & E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2984 (1964)
19. M. Yamazaki, et al. *Kogyo Kagaku Zasshi*, **74**, 656 (1971)
20. D. E. Dorman, J. D. Roberts & M. Joutelat, *J. Org. Chem.*, **36**, 2757 (1971)
21. R. A. Friedel & H. L. Retcovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1300 (1963)
22. G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1947 (1965)
23. K. Hatada, K. Nagata & H. Yuki, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **43**, 3195, 3267 (1970)
24. D. M. White, *Polymer Preprints*, **13** (1), 373 (1972)
25. W. O. Crain, Jr., A. Zambelli, & J. D. Roberts, *Macromolecules*, **4**, 330 (1971)
26. L. F. Johnson, F. Heatley & F. A. Bouey, *ibid.*, **3**, 175 (1970)
27. C. J. Carman, A. R. Tarpley, Jr., & J. H. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2864 (1971)
28. C. J. Carman, A. R. Tarpley, Jr., & J. H. Goldstein, *Macromolecules*, **4**, 445 (1971)
29. J. Schaefer, *ibid.*, **4**, 110 (1971)

플리머 技術 뉴스

Hoechst社의 새로운 難焰性 폴리에스텔 纖維

西獨 Hoechst 社의 美國投資會社인 Hoechst Fibers Industries 는 最近에 Trevira 271 라고 불리는 難焰性 폴리에스텔 纖維의 市場化를 發表하였다.

難焰劑를 後處理 過程에서 導入하는 方法이 아니고 重合過程에서 重合體의 構造에 永久的으로 難焰性 化合物이 導入된 이 섬유는 現在 美國內에서는 오직 하나의 市場化되어 있는 永久難焰性 폴리에스텔 纖維이다. Du Pont 이 얼마 前에 市場化한 製品은 價格面에 있는 不科하여 市場에서 철수한 바 있다.

Trevira 271 은 現在 市場에 나와 있는 어느 폴리에스텔 纖維보다도 좋은 難焰性을 나타내며 標準 政府試驗, FF3-71 과 FF5-74 에 이미 通過되었고 추출시험에서도 Ames 試驗에 通過하여 發癌性的 위험을 除去하고 있다. 所謂 انسان계의 Tris 는 이미 市販製品에서 락락되었으며 Stauffer 의 Fyrol FR-2 또한 試驗이 계속되고 있는 形便이다.

이 새로운 Trevira 271 은 從來의 polyethylene terephthalate 를 기초로 한 폴리에스텔인데 어떠한 難燃性化合物과 어떠한 方式으로 反應시키지는 알려져 있지 않다.

于先 staple fiber (1.5 denier by 1.5 inch)로 市販이 되는 데 主로 兒童級市場에의 침투를 노리고 있다. 現在 國際市場에서 폴리에스텔 staple 은 60 cents/lb 로 거래되는데 이 새로운 폴리에스텔은 85cents/lb 로 市販이 可能하다고 主張하고 있다.

Trevira 271 직물은 主로 美國의 M. Lowenstein & Sons 에 依하여 製造 販賣될 豫定인데 이 會社는 이미 難焰性 폴리에스텔 纖維開發에 많은 投資를 하였다.

(*Chem. and Enr. News*, Nov 21, 1977)