

라만 분광법을 이용한 고분자 분석

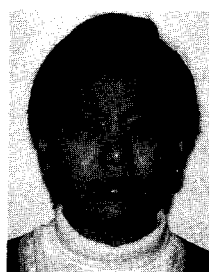
이 수 노 · 주 재 범

1. 서 론

라만 분광법은 고분자의 구조와 물성을 연구하기 위한 효과적인 분석 방법이라고 인식되어 왔으나 값비싼 분광기 가격과 스펙트럼 해석 등의 문제로 인하여 적외선 분광법처럼 일반화되는데 큰 어려움이 있었다. 그러나 최근에 값이 싼 레이저, 다이오드 어레이 검출기(diode-array detector), 모노크로미터(monochromator)의 등장과 FT-IR의 기본 구성요소인 interferometer를 이용한 FT(Fourier Transform) 라만 분광기의 등장으로 라만 분광법은 이제 보다 일반화된 분석 방법으로 널리 이용되고 있다.¹ 또한, 라만 분광법을 이용하면 고분자 골격의 C-C와 C=C 결합에 대한 다양한 정보를 얻을 수 있기 때문에 고분자 분석에도 이용이 확대되어 가는 추세이다. 이러한 최근 경향은 세계적인 라만 분광학회인 International Conference on Raman Spectroscopy(ICORS)에서 고분자와 거대분자의 라만 분광 연구에 대한 새로운 분과가 탄생하였다는 점을 보아도 잘 알 수 있다.²

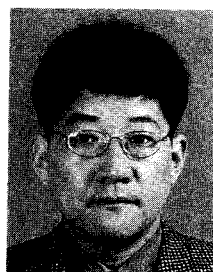
진동 분광법은 적외선 분광법(IR)과 라만 분광법으로 구분될 수 있는데, 이 두가지 방법 모두 분자의 고유한 진동 운동을 측정한다는 점에서는 공통점을 가지고 있다. 그러나 기본적인 원리면에서는 큰 차이를 보여 주는데, 적외선 분광법은 분자내 화학결합의 쌍극자 모멘트(dipole moment)의 변화에

의한 흡수를 측정하는 반면, 라만 분광법은 분자내의 유도 쌍극자(induced dipole moment)에 의한 편극(polarization)의 변화로 인한 산란을 측정함으로써 분자의 구조적 특성을 규명한다(이론 및 원리 참조). 따라서 고분자 분석에서 일반적으로 널리 이용되고 있는 적외선 분광법과 더불어 라만 분광법을 상호보완적으로 이용하면 더욱 효과적으로 고분자의



이수노

1987 연세대학교 화학과(학사)
1989 연세대학교 화학과(석사)
1997 미국 Texas A & M Univ.
화학과(박사)
1997~ 미국 Texas A & M Univ.
2000 화학과(Post-Doc.)
2000~ 삼성종합화학연구소 분석팀
현재 선임연구원



주재범

1984 한양대학교 화학과(학사)
1986 한양대학교 화학과(석사)
1994 미국 Texas A & M Univ.
화학과(박사)
1994~ 미국 Texas A & M Univ.
1995 화학과(Post-Doc.)
1995~ 한양대학교 과학기술대학
현재 응용화학과 조교수

Polymer Analysis Using Raman Spectroscopy

삼성종합화학(Soo No Lee, Samsung General Chemicals Co., Ltd. 103-6, Moonji-Dong, Yusong-Gu, Taejeon 305-714, Korea)

한양대학교 응용화학과(Jaebum Choo, Department of Applied Chemistry, Hanyang University, Sa-Idong 1271, Ansan 425-791, Korea)

구조와 반응성을 분석할 수 있다. 본 해설에서는 라만 분광법의 기본 원리와 라만 분광법을 이용하여 고분자의 구조와 반응성을 연구한 예를 설명하기로 한다.

라만 분광법의 가장 큰 장점은 시료의 전처리가 적외선 분광법에 비해서 간단하다는 점이다. 적외선 분광법을 측정하기 위해서는 KBr 디스크를 만들거나 고분자 필름을 만드는 시료 전처리 과정이 필요하다. 이러한 전 처리과정을 거치는 동안 열과 압력에 의해서 물질의 성질이 변화될 수 있다. 그러나 라만 분광법의 경우에는 시료의 전처리가 거의 필요 없으므로 물질 고유의 특성을 잘 관찰할 수 있다는 장점이 있다.

2. 이론 및 원리

분자에 빛을 쏘이면 분자는 빛을 흡수하거나 산란시키는데, 적외선 분광법은 빛의 흡수 현상을, 라만 분광법은 빛의 산란 현상을 이용한 것이다. 분자에 입사된 대부분의 빛은 탄성 산란을 하게 되므로 산란된 빛의 진동수는 입사된 빛의 진동수와 동일한 진동수로 관측된다. 그러나 분자에 입사된 빛의 일부가 분자의 편극성을 변화시키면, 변화된 편극성의 진동수(ν)와 분자내의 진동수(ν_{vib})간에 공명이 일어나게 되며, 이때 비탄성 라만 산란 현상이 일어난다. 이러한 현상을 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi\nu t + 1/2\beta E_0 \{\cos 2\pi(\nu - \nu_{\text{vib}})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{\text{vib}})t\} \quad (1)$$

μ : 유도쌍극자(induced dipole moment)

α : 편극성(polarizability)

β : 편극성이 변하는 속도

E : 전자기장 세기

식 (1)에서 첫번째 항은 입사된 빛의 진동수와 분자에서 산란된 빛의 진동수가 같은 탄성 산란 효과에 관한 항이며, 이러한 산란 현상을 레일리 산란(Rayleigh scattering)이라고 한다. 하늘이 파랗게 보이는 현상을 레일리 산란으로 설명할 수 있는데, 공기중의 먼지 입자에 햇빛이 비추었을 때 빛은 짧은 파장에서 산란이 더욱 효과적으로 일어나게 되어 하늘이 파랗게 보이는 것이다. 두번째 항은 산란

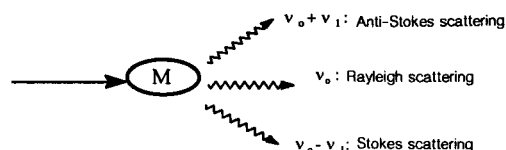


그림 1. Rayleigh Scattering and Raman Effect.

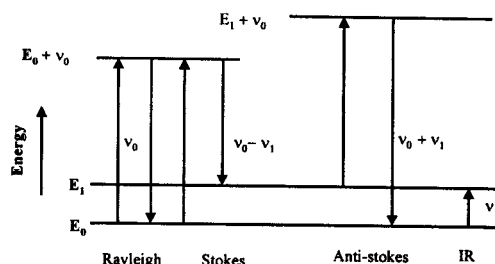


그림 2. The energy levels of the Raman spectroscopic experiment showing the Stokes and Anti-Stokes lines and the IR energy levels.

된 빛의 진동수가 입사된 빛의 진동수 보다 분자의 진동수 만큼 작아진($\nu - \nu_{\text{vib}}$) 경우이다. 이러한 산란에 의하여 관찰된 라만 이동 현상을 스토크스 라인(Stokes line)이라고 한다. 세번째 항은 입사광의 진동수 보다 산란광의 진동수가 커진 경우에($\nu + \nu_{\text{vib}}$) 해당하며, 이러한 현상에 의해서 관찰된 라만 이동 현상을 안티 스토크스 라인(Anti-Stokes line)이라고 한다. 여기서 입사광과 다른 진동수를 가진 스토크스 라인과 안티 스토크스 라인에 대한 스펙트럼을 측정할 것을 라만 스펙트럼이라 한다(그림 1).

그림 2에 라만 현상과 적외선 흡수에 의한 분자의 진동 에너지 준위 변화를 각각 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 적외선 스펙트럼의 경우에 분자가 진동 에너지를 흡수하여 직접 높은 진동 에너지 준위로 이동하지만, 라만 분광법의 경우에는 분자가 레이저 진동수에 해당하는 높은 에너지 준위(quasi-excited state)로 전이되었다가 다시 낮은 에너지 준위로 떨어지는 현상을 볼 수 있다. 이러한 차이를 이용하면 라만 분광법에 의하여 적외선 분광법과는 구별되는 분자 구조와 운동에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있다.

3. 기기 및 장치

라만 분광기는 UV-VIS 영역의 레이저와 모노크

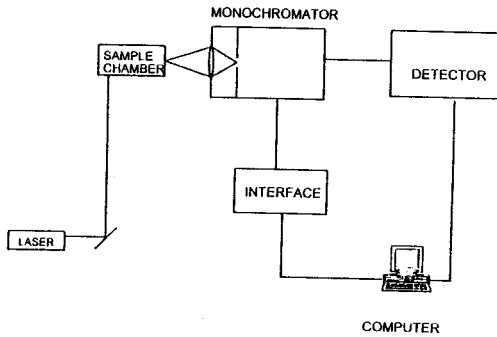


그림 3. Block diagram of dispersive Raman system.

로미터로 구성된 분산형 라만 분광기(Dispersive Raman Spectrometer)가 주로 사용되어 왔으나 최근에 FT-interferometer를 이용한 FT-Raman 분광기가 개발되어 널리 보급되고 있다. 여기서는 분산형 라만 분광기와 FT-Raman 분광기의 기기 구성과 장단점을 비교하여 설명하기로 한다.

3.1 분산형 라만 분광기(Dispersive Raman Spectrometer)

일반적인 분산형 라만 분광기의 구조를 그림 3에 나타냈다. 분산형 라만 분광기는 (1)UV-VIS 광선 영역의 파장을 가진 레이저, (2)시료 챔버, (3)약한 라만 신호를 강한 탄성 산란(Rayleigh scattering)으로부터 분리할 수 있는 분산 장치(monochromator), (4)검출기와 증폭기, (5)컴퓨터 등으로 구성된다. 라만 분광기가 발전하던 초기 단계에는 햇빛을 광원으로 사용하였으나 햇빛은 여러 약한 진동수의 빛이 합쳐진 다진동수 광원이므로 라만 분광기의 광원으로는 부적당하였다. 레이저가 개발된 이후에 라만 분광법은 급격히 발전하게 되었는데, 레이저 광의 방향성(directionality), 일관성(coherency), 강도(intensity), 단색성(monochromaticity), 편광성(polarization) 등의 특성들 때문에 레이저는 가장 적합한 라만 분광기의 광원으로 사용될 수 있기 때문이다. 분산형 라만 분광기에는 아르곤 이온(Ar Ion : 514 nm) 레이저가 가장 널리 사용되며, 헬륨-네온(He-Ne : 632 nm) 레이저나 크립톤(Kr Ion : 350 nm) 레이저 등이 사용되기도 한다.

분산형 라만 분광기에서는 모노크로미터를 이용해서 강력한 레이리이(Rayleigh) 산란으로부터 약한 분자 고유의 라만 신호를 검출한다. 레이리이 신호는 라만 신호에 비해서 10^9 - 10^6 만큼 강하기 때문에 약한 라만 신호를 레이리이 신호로부터 분리하기 위하여 두-세 개의 grating을 사용하기도 한다. 여러

개의 grating을 사용하여 focal length를 증진시킬수록 고분해능의 스펙트럼을 얻을 수 있다.

검출기로 이제까지 가장 많이 사용되어왔던 것은 광전 증배관(photo-multiplier Tube, PMT)이지만, 최근에는 CCD(cooled charged-coupled device) 검출기가 널리 사용되고 있는데 그 이유는 CCD 검출기를 이용하면 원하는 진동수 영역의 스펙트럼을 사진을 찍는 것과 같이 단 한번의 scanning으로 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이 방법은 시간을 절약하고 간편하다는 점에서 많이 이용되고 있다.

시료 챔버는 시료에 레이저의 초점을 잘 맞출 수 있게 디자인되어 있다. 레이저가 시료를 통과한 후에 검출되는 라만 신호는 여러 개의 초점 렌즈에 의해서 증폭되며, 이렇게 증폭된 신호는 슬릿을 통해서 모노크로미터에 들어간다.

분산형 라만 분광기의 가장 큰 단점 중 한가지는 UV-VIS 영역의 파장을 가지는 레이저를 광원으로 사용하기 때문에 이 영역에서 형광을 내는 시료에 대해서는 형광 간섭 현상이 나타나는 단점이 있다.

3.2 FT 라만 분광기(Fourier Transform Raman Spectrometer)

FT 라만 분광기는 분산형 라만 분광기의 단점인 형광 간섭의 영향으로 인한 문제점을 보완한 장비로서 최근 고분자의 구조 분석에 널리 사용되고 있다. FT 라만 분광기의 경우에는 레이저 광원으로 근적외 영역의 장파장 레이저인 Nd : YAG 레이저(1,064 nm)를 사용하기 때문에 UV-VIS 영역의 레이저를 사용하였을 때 관측되는 형광 현상을 방지할 수 있다. FT 라만에서는 분산형 라만 분광기에서 사용되는 모노크로미터 대신에 FT-IR에 사용되는 간섭 장치와 레이리이 산란을 제거하도록 고안된 광필터를 사용한다. FT 라만 기기의 구성요소는 다음과 같다. (1) 레이저 광원(Nd : YAG laser), (2) Fourier transform 간섭장치와 근적외선 검출기, (3) 시료 챔버, (4) 레이리이 산란 빛을 제거할 수 있는 광필터 등이다. FT 라만 분광기의 구조를 그림 4에 나타내었다.³ FT-IR과 마찬가지로 헬륨-네온(He : Ne) 레이저가 Nd : YAG 레이저의 alignment와 modulation을 위하여 사용된다.

FT 라만 분광기의 장점은 근적외선 레이저를 광원으로 사용하여 분산형 라만에서 발생하는 형광 현상을 방지할 수 있다는 점이다. 이 기술은 특히 형광성을 많이 나타내는 염료를 분석할 때 효과적이다. 그림 5의 예에서 보는 바와 형광성을 나타내는

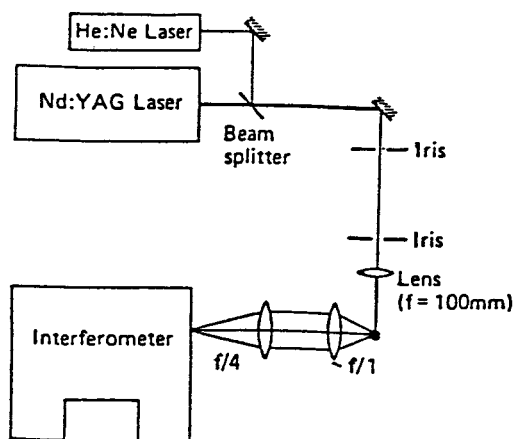


그림 4. Schematic diagram of FT-Raman system.

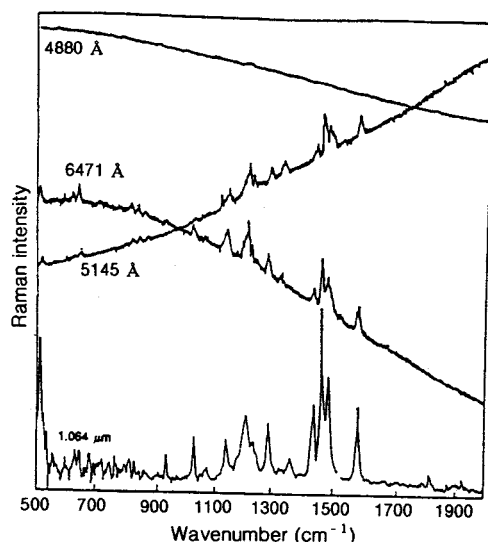


그림 5. Raman spectra of a cyanine dye, 3,3'-diotadecyl-2,2'-methylenebis(benzothiazole) perchlorate, recorded at different wavelengths throughout the visible and into the near-IR region.

시료를 측정하고자 할 때는 UV-Vis 영역의 레이저를 광원으로 한 분산형 라만 분광기를 사용했을 때보다 장파장(1,064 nm)의 YAG 레이저를 광원으로 이용한 FT 라만 분광기를 사용하였을 때 형광의 영향을 받지 않아 스펙트럼의 background가 훨씬 안정화되는 현상을 볼 수 있다.⁴

3.3 라만 현미경 분광기(Raman Microscope)

최근에 라만 분광기에 현미경을 부착한 라만 현미경 분광기가 미량의 시료 분석에 널리 이용되고 있다. 이러한 라만 현미경 분광 기술은 광섬유를 이용

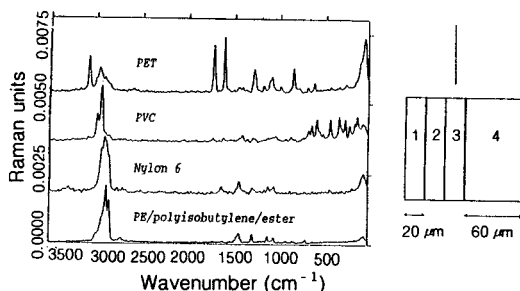


그림 6. Characterization of a 4-layer laminate by FT-Raman microscopy (laserpower : 90 mW, resolution : 8.0 cm⁻¹, objective : 100×).

하여 레이저 빔을 작은 spot에 초점을 맞추어 스펙트럼을 관찰하는 기술로 이러한 기술을 이용하면 1-5 μm 크기의 아주 미세한 영역에 관한 자료를 얻을 수 있다. 그림 6은 이러한 라만 현미경 분광 기술을 이용한 예로써 마이크로미터 스케일의 서로 다른 4가지의 고분자 물질로 구성된 라미네이트 필름을 라만 현미경 분광기로 분석한 결과이다. 즉, 3개의 20 μm 두께 시료와 1개의 60 μm 두께의 시료로 구성된 물질을 라만 현미경 분광 기술을 이용하여 미세 구간씩 변화시키면서(depth profiling) 측정한 라만 스펙트럼이다. 이와 같이, 라만 현미경 분광 기술을 이용하면 미량의 시료에 대한 분석이 가능하며 경우에 따라서는 시료의 균일성을 조사하기 위한 2차원 표면 분석도 가능하다.

3.4 라만 분광법과 적외선 분광법의 비교

앞에서 언급한 바와 같이 라만 분광법과 적외선 분광법은 분자의 진동 운동으로 인하여 나타나는 진동 밴드들을 측정한다는 점에서는 공통점을 가지고 있으나, 두 진동 스펙트럼은 원리적으로 서로 다른 과정을 통해서 얻어진다. N개의 원자들로 구성된 비선형 분자는 3개의 병진 운동 mode와 3개의 회전 운동 mode를 제외한 3N-6개의 진동 mode를 가지며, 각 진동 mode가 적외선 또는 라만 스펙트럼에 나타나는 선택성은 분자의 대칭성(symmetry)에 의하여 결정된다. 한 예로써, 대칭점(center of symmetry, *i*)을 가지는 분자의 경우에는 적외선 스펙트럼에서 나타나는 진동 밴드가 라만 스펙트럼에 나타나지 않고, 라만 스펙트럼에서 관측된 피크가 적외선 스펙트럼에서는 관측되지 않는 상호 배타 원칙(mutual exclusion principle)이 관측된다. 대부분의 대칭성이 없는 고분자의 경우에는 어떤 진동 mode는 라만 스펙트럼에만 나타나고, 어떤 진동 모드는 IR 스펙트럼에만 나타나는 경우가 대부분이다.

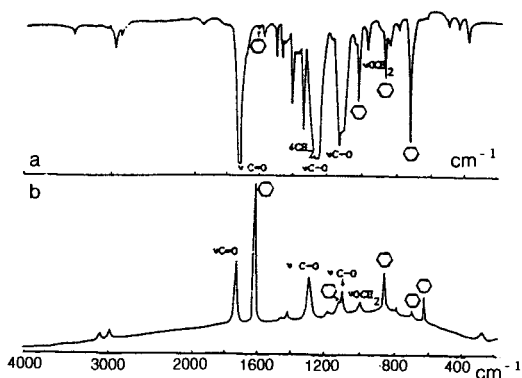


그림 7. IR (a) and Raman (b) spectra of poly(ethylene terephthalate).

로 시료의 라만 스펙트럼과 IR 스펙트럼을 상호보완적으로 비교, 분석하여 고분자의 구조와 특성을 더욱 명확하게 규명할 수 있다. 즉, 분자의 비극성 골격 구조는 라만 스펙트럼에서 잘 관찰되는 반면, 극성 치환기는 IR 스펙트럼에서 잘 관측되므로 사슬모양의 고분자를 연구하는데 있어서 탄소 사슬에 붙어 있는 치환기의 구조는 IR 분광법을 이용하여, 탄소 사슬 자체의 구조와 운동은 라만 분광법에 의하여 효과적으로 분석할 수 있다.⁵ 한 예로써, 그림 7에 poly(ethylene terephthalate) (PET)의 라만 스펙트럼과 IR 스펙트럼을 서로 비교하였다. 그림에서 보는 바와 같이 라만 스펙트럼의 주된 피크는 벤젠 고리(분자 골격)의 C-C 신축 진동 모드인 반면, IR 스펙트럼의 주된 밴드는 치환기인 C-O의 진동 모드이다.⁶

반면, 고분자를 분석하는데 있어서 라만 분광법이 적외선 분광법에 대하여 가질 수 있는 장점들은 다음과 같다.

1) 라만 분광법의 경우에는 시료의 크기나 모양에 대한 제약을 받지 않는다. 적외선 스펙트럼의 경우에는 시료의 전처리가 필요하지만 라만 분광법의 경우에는 전처리 없이 스펙트럼을 측정할 수 있다. 표 1에 라만 분광법과 적외선 분광법의 시료 처리 방법과 분석 방법을 비교하였다.³

2) 미량의 시료도 측정이 가능하다. 라만 현미경 분광법 등을 이용하면 micrometer 스케일의 시료에 대한 측정도 가능하다.

3) 수용액의 분석이 가능하다. 적외선 분광법의 경우에는 물 분자의 큰 극성 변화로 인하여 강한 흡수 밴드가 나타나며 이러한 물 분자의 흡수 밴드는 시료의 흡수 밴드에 대한 관측을 어렵게 한다. 반면,

표 1. 적외선 분광법과 라만 분광법의 시료 처리 방법에 대한 비교

특 징	라 만	IR
일반적인 응용성	95%	99%
시료한계	색깔; 형광성	싱글 크리스탈; 금속; 수용액
시료 전처리의 용이성	쉬움	다양함
액체	쉬움	매우 쉬움
파우더	쉬움	어려움
싱글 크리스탈	쉬움	매우 어려움
고분자	쉬움	어려움
싱글 파이버	가능	어려움
기체	가능	간단
용기	매우 쉬움 (유리)	복잡함 (알카리 할라이드)
미량 분석	좋음 (<1 μg)	좋음 (<1 μg)
미세분석	때때로	때때로
높고 낮은 온도	상당히 쉬움	상당히 쉬움

라만 스펙트럼의 경우 물 분자의 피크는 매우 작은 세기로 관측되므로 수용성 시료의 측정이 필수적인 생물체의 실험에 라만 분광법이 적합하다.

4) 적외선 분광기의 경우는 검출기와 살 분할기 (beam splitter)의 검출 한계 때문에 500 cm⁻¹ 이하의 에너지 영역에 대한 스펙트럼을 얻기 위해서는 빔스플리터, 검출기 등을 교체하여야 실험이 가능하지만 라만 분광기는 별도의 부품 교체 없이 파수 10-4000 cm⁻¹의 에너지 영역에 대한 스펙트럼을 얻을 수 있으므로 매우 편리하다. 특히, 낮은 파수에서 나타나는 고분자 물질의 acoustic 모드를 관찰하기 위해서는 별도의 검출기를 교체하지 않고 스펙트럼을 얻을 수 있는 라만 분광법이 편리하다.

5) 라만 분광법에서는 선풍이 작은 레이저를 광원으로 이용하기 때문에 상대적으로 진동 피크의 폭이 적외선 밴드보다 훨씬 작은 로렌저안 형태의 피크를 얻을 수 있어 밴드의 중첩 현상을 배제시킬 수 있으므로 각 진동 밴드의 지정이 용이하다.

그러나, 앞에서 언급한 바와 같이 적외선 분광법과 라만 분광법을 상호보완적으로 이용하면 보다 효율적인 분석이 가능한데, 고분자 분석에 관심이 있는 분광학자들은 이미 일반적인 보급이 보편화되어 있어 쉽게 얻을 수 있는 적외선 분광 정보와 점차적으로 보급이 확산되고 있는 라만 분광법에 의한 정보를 이용하면 보다 정확하고 효율적인 고분자 구조와 반응성에 관한 분석이 가능할 것으로 생각된다.

4. 라만 분광법을 이용한 고분자의 구조와 반응성을 연구한 예

여기서는 라만 분광법을 이용하여 몇 가지 대표적인 고분자의 구조와 반응성을 연구한 예를 알아보기로 한다.

4.1 고분자의 구조 분석

라만 스펙트럼에서 나타나는 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 의 신축 진동 피크는 polydiene과 같은 불포화 작용기를 가진 고분자 구조 분석에 이용된다. $\nu(\text{C}=\text{C})$ 신축 진동 피크는 적외선 분광법에서는 잘 관측되지 않지만 라만 분광법에서는 확실한 관측이 가능하기 때문에 이 피크의 frequency 위치와 피크의 세기를 조사하면 고분자의 구조를 규명하고 정량적인 분석을 수행하는 것이 가능하다. 예를 들어서 polybutadiene의 구조 이성질체, cis-1,4-isomer, trans-1,4-isomer, vinyl-1,2-isomer의 경우에 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 신축진동 피크는 각각 1650, 1664, 1639 cm^{-1} 에서 관측되므로, 이 진동 피크의 서로 다른 위치를 이용하여 각 이성질체를 구분할 수 있다. 반면, IR 스펙트럼에서 이러한 신축 진동 밴드가 관측되지 않으므로 이러한 미세구조의 구별이 불가능하다.⁷ 또한 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 신축 진동의 피크 높이나 피크 면적을 계산하여 서로 비교, 분석하면 여러 가지 불포화기를 포함한 고분자의 정량적인 분석이 가능하다. 최근에는 다양한 소프트웨어의 발달로 매우 작은 농도의 불포화 고분자의 정량적인 분석도 가능하게 되었다.

결정 구조가 서로 다른 고분자 또한 라만 분광법에 의하여 구분될 수 있다. 예를 들어, polyisoprene는 α 와 β 의 두가지 결정 구조로 존재할 수 있는데, 이들은 라만 스펙트럼에서 쉽게 구별된다. 그림 8에 두 결정 구조에 대한 라만 스펙트럼을 서로 비교하였다. 스펙트럼을 자세히 관찰하여 보면, 이 두 결정 구조의 라만 스펙트럼은 확실한 차이를 보여주는데, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 신축 진동의 경우 피크가 4 cm^{-1} 정도 위치 차이를 보여주며, 2881과 2910 cm^{-1} 피크들의 경우에는 피크 세기의 차이를, 1325 cm^{-1} 피크의 경우 β -form에서 1329와 1319 cm^{-1} 로 피크가 분리(splitting)되는 현상을 보여준다.⁸

폴리올레핀인 polyethylene, polypropylene과 같은 고분자들도 라만 분광법에 의하여 많은 연구가 진행되었는데, 결정화도,⁹ 낮은 진동수의 LAM 진동,¹⁰ strain의 영향,¹¹ 배향성¹² 등의 물리적 특성에 관한 많은 결과들이 보고되었다. 특히, LAM의 진동

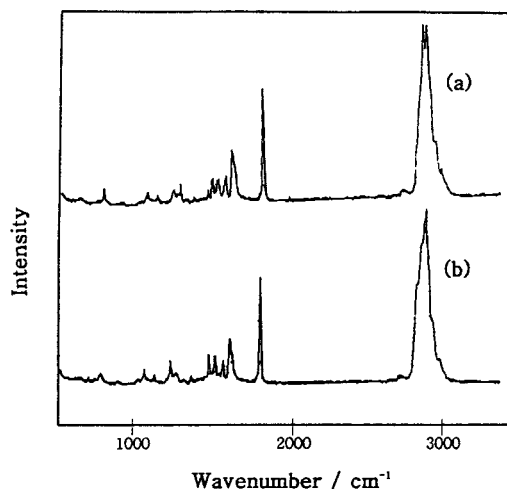


그림 8. Raman spectra of α - and β -trans-1,4-polyisoprene. (a) α -trans-1,4- and (b) β -trans-1,4- in the range $\nu=150\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$.

에 관한 연구는¹⁰ polyethylene의 사슬 길이, 라멜라 두께 등을 측정하는데 이용될 수 있다는 사실도 보고되었다. 공중합체의 구조와 정량적인 분석도 라만 분광법에 의하여 가능한데, 공중합체에서는 구별되기 어려우나 단일중합체 고분자에서는 구별이 가능한 특정 피크를 이용하여 각 고분자의 함량을 결정하는 것이 가능하며, acrylonitrile-butadiene-styrene, styrene-butadiene-methyl methacrylate 등과 같이 단량체로부터 제조된 공중합체의 라만 분광법을 이용한 연구도 보고된 바 있다.¹³

4.2 고분자의 반응성 연구

라만 분광법은 또한 고분자 반응성과 반응 메커니즘을 규명하는데 효과적으로 이용될 수 있다. 라만 스펙트럼에서 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 신축 진동 피크의 세기는 일반적으로 매우 크게 관측되므로, 이 피크의 세기 변화를 추적하여 불포화기 단량체의 고분자 반응을 연구하는 것이 가능하다. 즉, 고분자 반응에서 단량체의 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 신축 진동 피크의 세기는 반응이 진행됨에 따라 감소하므로, 반응의 진행에 따른 피크의 세기 변화를 추적하여 시간에 따른 전환율 정보를 얻을 수 있다. 예를 들면, 그림 9와 같이 styrene의 고분자 반응에 대한 속도 상수와 활성화 에너지를 라만 분광법에 의하여 결정한 다음, 이로부터 이 고분자 반응을 속도론적으로 이해할 수 있다.¹⁴

Styrene과 polystyrene의 라만 스펙트럼을 그림 10과 11에 나타내었다. 이 그림에서 1631 cm^{-1} 에서 나타나는 styrene의 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 신축 진동 피크(그림

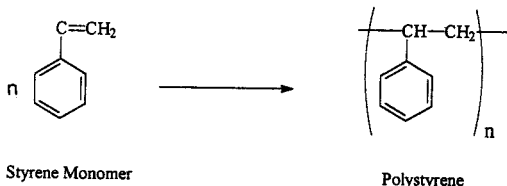


그림 9. Polymerization of styrene monomer.

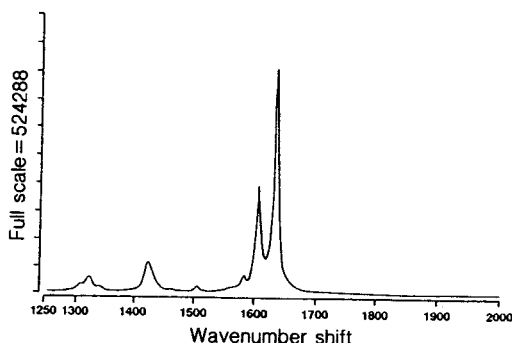


그림 10. Raman spectrum of styrene monomer.

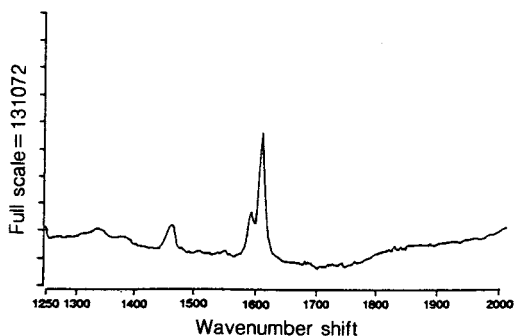


그림 11. Raman spectrum of polystyrene.

10)는 polystyrene의 라만 스펙트럼(그림 11)에서 전혀 관측되지 않는다. 따라서 styrene의 고분자 반응이 진행됨에 따라 C=C 피크가 감소되는 정도를 측정함으로써 styrene의 고분자 반응에 대한 속도 상수를 계산할 수 있다.

그림 12는 initiator-azobisisobutyronitrile(AIBN)을 사용하여 styrene의 고분자 반응을 진행시킨 다음, 라만 스펙트럼의 C=C 피크 감소를 측정하여 plot하고 그 기울기로부터 1차 속도 상수를 얻는 방법을 나타낸 그림이다. 이 경우에 약 80% 정도 반응이 진행되었을 때 아주 좋은 1차 직선이 그려졌다. 이와 같이 라만 분광법을 이용하여 특정 진동 피크의 변화를 추적함으로써 고분자 반응의 속도 상

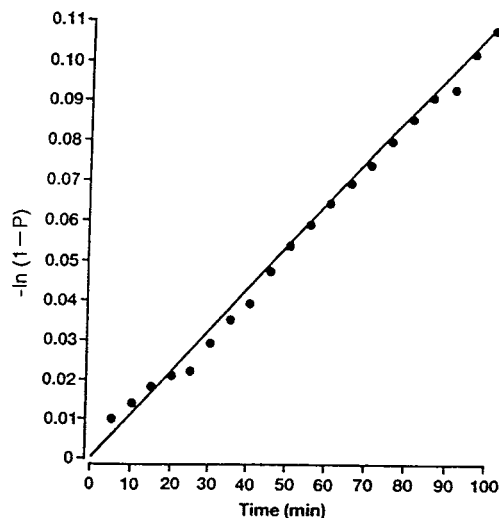
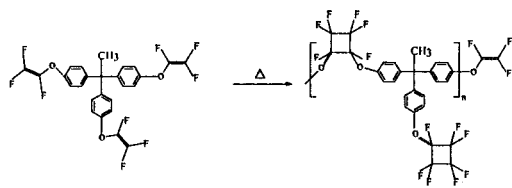


그림 12. First order rate plot for the polymerization of styrene (P: the extent of reaction).

수를 구할 수 있으며, 반응 활성화 에너지, 엔탈피와 같은 열역학적 정보도 여러 온도에서 실험을 수행하여 얻을 수 있다. 과거에 고분자에 대한 열역학 정보는 열량계 측정을 통하여 결정하였는데, 이 방법은 여러 가지 실험적인 제한점을 가지고 있다. 예를 들어 전환율이 높은 반응은 측정이 어려우며, 측정 가능한 온도와 압력도 제한된다. 반면, 라만 분광법은 온도, 압력, 전환율 등의 제한을 받지 않으므로 이러한 고분자 반응을 연구하기에 편리한 실험 방법이라고 생각된다.

고분자의 반응성에 관한 또 다른 예로서 최근 다우 케미칼에서 개발된 polyfluorocyclobutane (PFCB) 고분자에 대한 라만 실험 결과를 소개하고자 한다. 정보통신 분야에서 더욱 빠른 광통신 시스템을 구축하기 위한 새로운 고분자 재료들이 개발되고 있는데, PFCB는 이러한 광통신 재료로 이용될 수 있는 고분자들 중 하나이다. 여기서는 라만 분광법을 이용하여 PFCB 고분자의 반응을 속도론적으로 연구한 예를 소개한다.¹⁵

그림 13은 최근 다우 케미칼에서 개발된 PFCB 고분자이며, trifluorovinyl ether 작용기를 가지고 있는 단량체를 140 °C 이상에서 가열하였을 때 고분자 반응이 진행된다. 이 반응에서 단량체 (1)의 C=C 결합은 고분자 반응이 진행됨에 따라 단일 결합으로 변환되므로 F₂-C=C-F 신축 진동 피크(1831 cm⁻¹)의 세기는 반응이 진행할수록 점차 감소할 것으로 예상할 수 있다. 따라서 시간에 따른 C=C 신축 진



Trifluorovinylether Monomer (1)

PFCB Polymer (2)

그림 13. Polymerization of tris (trifluorovinyloxyphenyl) ethane (TVE).

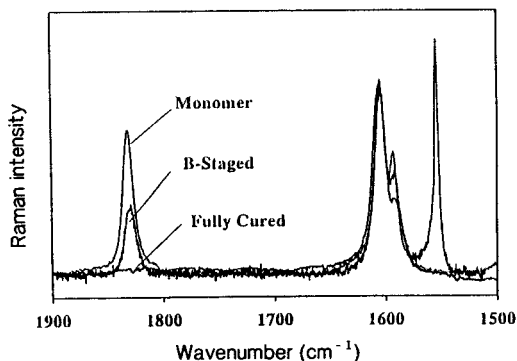


그림 14. Raman spectra showing loss of the 1831 cm^{-1} band with extent of cure.

동 피크의 세기 변화를 추적함으로써 반응의 정도를 정량적으로 계산 할 수 있다. **그림 14**에 반응의 진행에 따른 라만 피크의 변화를 나타내었다. 이 그림에서 단량체의 피크 세기가 가장 크고, 그 다음 큰 것은 B-staged 시료인데 이것은 고분자 반응이 반쯤 진행된 상태이며, 고분자 반응이 완전히 진행된 시료는 fully cured 시료로써 C=C 신축 진동 피크 (1831 cm^{-1})가 전혀 관측되지 않았다. 여러 온도에서의 측정된 반응 전환율을 **그림 15**에 나타내었는데, 이 전환율로부터 반응 속도 상수를 계산할 수 있다. 또한 여러 온도에서의 속도 상수 값들로부터 결정된 반응의 활성화 에너지는 103 kJmol^{-1} 이었다.¹⁵

4.3 SERS에 의한 고분자 분석

최근 SERS(Surface-Enhanced Raman Scattering) 방법을 이용한 고분자 분석도 널리 이용되고 있는데, 이러한 SERS 분석법은 SERS 효과가 있는 금속(Ag, Au, Cu) 표면 위에 고분자를 흡착시킨 후 라만 스펙트럼을 측정하는 방법으로, 일반적 라만 분광법보다 10^3 - 10^5 정도 산란 효과가 증가되므로, 농도가 낮은 고분자 물질을 분석하는데 아

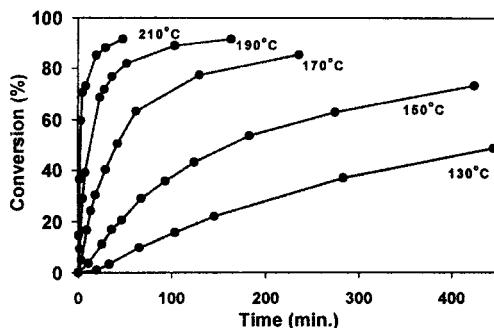


그림 15. Conversion versus time at various cure temperatures.

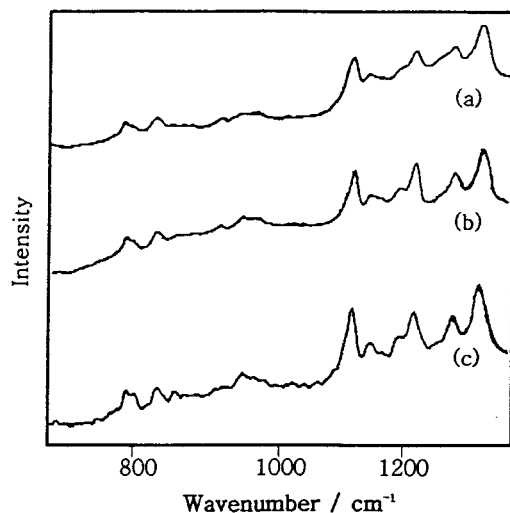


그림 16. SERS spectrum of polyaniline coated on gold recorded with the FT-Raman microprobe in the range $\Delta\nu=150$ - 1700 cm^{-1} . (a) bulk area, (b) thin area, and (c) thinnest area.

주 유용한 방법이다. 이 SERS 방법에 이용되는 금속이 거칠수록 라만 산란 현상이 증배 되는 것으로 알려져 있으나 이에 관하여 정확히 정립된 이론은 없다. 이 방법은 고분자-금속 계면의 연구,¹⁶ 흡착된 고분자의 배향,¹⁷ acrylamide와 pyrrole¹⁸ 같은 선택된 단량체의 고분자 반응 등을 연구하는데 널리 이용되고 있다. **그림 16**은 Au에 흡착된 polyaniline의 SERS 스펙트럼을 나타낸 것이다. 흡착된 polyaniline의 두께가 일정치 않으므로, 시료의 서로 다른 세 부분에 대한 각각의 SERS스펙트럼을 관찰하였다.

5. 결 론

이제까지 라만 분광법의 기본 원리와 이를 이용한 고분자 분석 방법에 대하여 알아 보았다. 라만 분광법은 적외선 분광법에 비하여 시료의 전처리가 간단하고 수용액이나 미량의 시료 분석이 가능하다는 장점을 가지고 있으며, 최근 고분자의 미세구조 분석, 반응성, 금속 표면에 흡착된 고분자 거동 등의 연구 등에 폭넓게 응용되고 있다. 또한, 전문가만이 사용 가능하였던 분산형 라만 기기에 비하여 최근에는 사용이 간편한 FT 라만 분광기가 소개됨으로써 적외선 분광기와 더불어 점차 사용이 확장되는 추세에 있다. 라만 분광법은 본 해설에서 설명한 고분자 분석 분야 뿐만 아니라, 반도체, 촉매, 유기 및 무기 소재, 생물공학 분야 등에서 폭넓게 이용되고 있으며, 앞으로 더욱 응용 분야가 확대될 것으로 전망한다.

참 고 문 헌

1. H. G. M. Edwards, A. F. Johnson, and I. R. Lewis, *J. Raman Spectrosc.*, **24**, 475 (1993).
2. W. Keifer, M. Cardona, G. Schaack, F. W. Schneider, and H. W. Schrotter, in "Proceedings of the International Conference on Raman Spectroscopy", eds. by J. R. Durig and J. F. Sullivan, Wiley-Interscience, New York, 1992.
3. J. L. Koenig, "Spectroscopy of Polymers", p. 129, American Chemical Society, Washington, 1992.
4. T. Hirschfeld and B. Chase, *Appl. Spectrosc.*, **40**, 133 (1986).
5. J. L. Koenig and A. C. Angood, *J. Polym. Sci.*, **A8**, 1787 (1987).
6. H. A. Willis, "Proceeding of the 5th European Symposium on Polymer Spectroscopy", ed. by D. O. Hummel, p. 15, Verlag Chemie, Weinheim, 1979.
7. S. W. Cornell and J. L. Koenig, *J. Appl. Phys.*, **39**, 4883 (1968).
8. R. J. Peteacivh and M. M. Coleman, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 2097 (1980).
9. S. L. Hsu and S. Krimm, *J. Appl. Phys.*, **47**, 4265 (1976).
10. S. L. Hsu and S. Krimm, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 2105 (1978).
11. A. Neppel, I. S. Butler, and A. Eisenberg, *J. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 2154 (1979).
12. S. L. Hsu, G. W. Ford, and S. Krimm, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1769 (1977).
13. H. G. M. Edwards, A. F. Johnson, I. R. Lewis, and J. M. G. Cowie, *Polym. Int.*, **31**, 391 (1993).
14. D. L. Gerard, "Analytical Raman Spectroscopy", eds. by J. G. Grasselli and B. J. Bulkin, vol. 114, p. 309, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.
15. C. M. Cheatham, S.-N. Lee, J. Laane, D. A. Babb, and D. W. Smith, Jr., *Polym. Int.*, **46**, 320 (1998).
16. F. J. Boerio, J. T. Young, W. H. Teai, and S. J. Clerson, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **31**, 554 (1990).
17. G. Xue, J. Dong, and J. Zheng, *Macromolecules*, **24**, 4195 (1991).
18. J. S. Suh and K. H. Michaelian, *J. Raman Spectrosc.*, **18**, 409 (1987).