

NMR Spectroscopy의 원리 및 응용 :

고체 상태 NMR 및 Imaging

류 주 환

1. 서 론

NMR의 분석 능력은 일찍부터 주목되었으며 Fourier transform과 높은 자장 등의 기법의 발달에 힘입은 액체 상태 NMR이 그 중심이 되어 2D NMR과 imaging 기법의 발전에까지 이어져 왔다. 다른 한편 magic angle sample spinning(MAS), cross-polarization(CP) 및 high-power proton decoupling(HPPD) 등의 기법의 발달로 고체 상태에서 유용한 고해상 스펙트럼을 얻는 것은 통상적인 작업인 정도까지 되었다. 이러한 고체 상태 NMR은 대부분 고체 상태로 사용되는 고분자 시료의 연구에는 없어서는 안될 아주 중요한 기법들 중 하나로 받아들여지고 있다.

고분자 시료는 통상 저분자량 첨가제들을 포함한 나성분 계로 이루어져 있으며 구조-물성 관계를 고려할 때 미세구조를 포함한 저차구조에서부터 시작하여 결정, domain 등의 구조를 포함한 형태학(morphology)의 고차구조까지 이르는 체계(hierarchy)의 관점에서 파악하면 편리한 경우가 많다. 용액 상태 NMR은 통상 미세구조를 그 주된 분석 대상으로 하는 반면, 고체 상태 NMR은 미세구조 뿐만 아니라 고체 상태에서 가능하게 되는 고차구조도 연구의 대상으로 한다.

고체 상태 NMR을 사용하면 우선 구조연구 측면에서 용액 상태에서 얻을 수 있는 정보를 고체 상태에서 얻을 수 있다. 그 결과로 (i) 가교된 고분자를 비롯한 불용성 고분자들의 확인이 가능하며 (ii) 시료들을 물에 용해시킬 필요가 없어서 감도가 증가하고 (iii) 화학 반응성이 높거나 열적으로 불안정한 시료들을 연구할 수 있다. 한편 고체 상태 NMR을 고체 상태에서의 성질연구에 적용할 수 있음은 물론이다. 이를 통해 고분자의 분자구조와 고체 상태 성질을 직접 연관시킬 수 있으며 구체적으로 다음 사항의 연구에 적용할 수 있다.

1. 완화 현상을 중심으로 한 고체 상태에서의 분자운동 연구

2. 액정 고분자를 포함한 고분자들의 배향 연구
 3. 전이 상태 연구
 4. 결정성 고분자에서의 무정형 영역과 결정 영역의 연구
 5. 고분자-저분자량 화합물 간의 상호작용
 6. 블렌드와 공중합체들의 균일성과 상분리 현상의 규명
- 그리고, 특히 의학 분야에서 눈부신 발전을 하고 있는 NMR Imaging(NMRI) 기법은 재료 연구 분야에서도 적용되고 있다. 이것은 물체의 단면 또는 전체로부터 공간 좌표의 함수로 NMR signal을 얻는 방법이다.

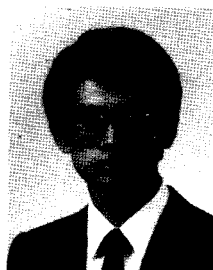
본 고에서는 고체 상태 NMR과 NMRI의 원리 및 이들의 고분자 연구에의 응용에 대하여 기술하기로 한다.

2. 액체와 고체 상태 NMR의 비교^{1,2}

주어진 한 핵 N_i 의 NMR 진동수, 즉 Larmor 진동수 ν_0 는 그 핵이 느끼는 자장 B 에 비례하며

$$\nu_0 = \gamma B / 2\pi, \quad \gamma = \text{magnetogyric ratio} \quad (1)$$

다시 B 는 외부 자장 B_0 와 국부 자장 B_{loc} 의 합으로 주어진다.



류주환

1983 서울대 섬유공학과(공학사)
1986 미국 Case Western Reserve대, 고분자학과(공학석사)
1989 미국 Case Western Reserve대, 고분자학과(공학박사)
1989~ 미국 Case Western Reserve대, 고분자학과(공학박사)
1990 물리학과 Post-Doc
1990~ 럭키고분자연구소 선임연구원 현재

Principles and Application of NMR Spectroscopy : Solid State NMR and Imaging

럭키고분자연구소(Juwhan Liu, R & D Center, Petrochemicals & Polymers, Lucky Ltd., P. O. Box 10, Science Town, Dae Joen 305-343, Korea)

$$B = B_0 + B_{loc} \quad (2)$$

국부 자장은 핵 N_i 의 주위의 전자 밀도의 분포와 다른 핵들에 의한 직접적인 영향에 의해 생성되는 자장과 이들이 외부 자장과 상호작용을 일으켜 생성되는 자장을 총칭한다.

우선 분자들의 수가 많다는 것에 주목을 하자. 그 분자들이 갖는 있는 화학 구조상 동일한 어떤 핵 N_i 를 생각하면, 그들의 국부 자장이 용액 상태에서는 핵들의 빠른 등방성 운동 때문에 평균값을 취하게 된다. 이것을 'motional averaging'이라 부른다. 따라서 각 분자에 있는 개개의 핵 N_i 들은 모두 같은 자장을 느끼게 되며, 이것은 곧 스펙트럼에 같은 NMR 진동수로 나타난다. 즉, NMR 피크의 선평이 좁게 된다. 그런데 만일 고체에서처럼 핵들의 운동이 제한되어서 비등방성(anisotropic) 영향을 받게 되면 핵 N_i 가 느끼는 국부 자장은 그 상태가 어떠한가에 따라서 다르게 된다. 곧 다른 분자에 있는 N_i 는 다른 진동수로 나타나게 되며, 이것은 결과적으로 NMR 피크의 선평을 넓히는 효과를 가져온다. 예로서 그림 1에 PMMA 스펙트럼을 보았는데, 액체 상태 NMR기기의 조건에서 고체 시료의 스펙트럼을 측정하면 그 선평이 관측하는 진동수 또는 ppm의 범위(이를 'spectral width'라 부름)보다 커져서 스펙트럼의 특성이 나타나지 않고 단지 잡음(noise)으로 보인다. 통상 '고분해능 고체 상태 NMR'이라 불리는 기법은 이러한 고체 상태 시료에서 선평을 좁히고 감도(즉, S/N 비)를 높일 수 있는 몇가지 기술들, 대표적으로 CP, MAS 및

HPPD를 종합하여 분석적으로 유의한 스펙트럼을 얻는 것을 지칭한다.

고체 상태와 액체 상태 NMR의 차이를 보다 기술적으로 묘사하면 다음과 같다. 즉, 여러 스핀들로 이루어진 계(multiple spin system)의 자기적 성질은 일반적으로 다음의 Hamiltonian으로 정의된다(여기서 Hamiltonian은 '상호작용의 크기'라고 이해하면 됨).

$$H = H_Z + H_D + H_{CS} + H_{SC} + H_Q \quad (3)$$

여기서, H_Z : 자장과의 상호작용(Zeeman 효과)

H_D : 핵간의 쌍극자 상호작용(dipolar interactions)

H_{CS} : 화학이동 상호작용(chemical shift interactions)

H_{SC} : Scalar 상호작용(spin-spin coupling)

H_Q : Quadrupolar 상호작용

이중 H_Z 는 고체와 액체 상태에서 동일하며 H_{SC} 는 일반적으로 작고, H_Q 는 spin 수 $I > 1/2$ 인 핵(예: 2H , ^{14}N)이 존재하는 경우 중요하다. 각 상호작용들의 고체와 액체 상태에서의 크기와 고체 상태 기법들의 효과를 표 1에 보았다. 이들 중 고분자 고체 상태 NMR에서 흔히 다루게 되는 화학이동과 쌍극자 상호작용만을 설명하기로 한다.

표 1. 용액 상태와 고분해능 고체 상태 NMR 분광법의 비교 및 고체 상태 기법들의 효과

전체 상호작용 = 화학이동 + Scalar + 쌍극자 + Quadrupolar				
(H)	(H _{CS})	(H _{SC})	(H _D)	(H _Q)
H	H _{CS}	H _{SC}	H _D	H _Q
용액상태	등방성의 단일 진동수	10~200Hz	0	0
고체상태	200rpm 범위의 화학이동 비등방성	10~200Hz	5×10 ⁴ Hz	10 ⁵ ~10 ⁶ Hz

Magic Angle Sample Spinning(MAS) :

- 화학적 이동 비등방성의 제거
- 쌍극자 상호작용의 제거(일부)
- Quadrupolar 상호작용의 제거(일부)

High-Power Proton Decoupling(HPPD) :

- 쌍극자 상호작용의 제거
- Scalar 상호작용의 제거
- 감도 증가(NOE)

Cross-Polarization(CP) :

- 감도 증가
- 완화시간 단축

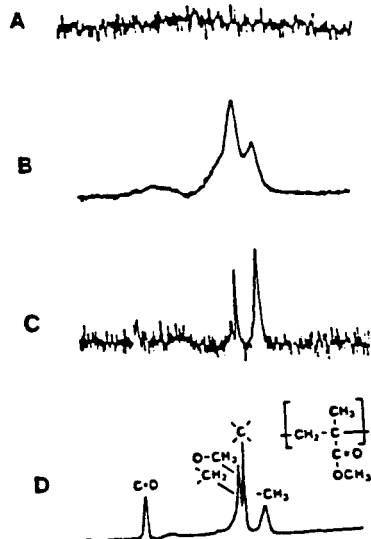


그림 1. PMMA의 ^{13}C NMR 스펙트럼. (a) 저출력 proton decoupling을 행할 경우(용액 상태 NMR 기기조건). (b) CP와 HPPD를 행할 경우. (c) MAS와 HPPD를 행할 경우. (d) CP, MAS, HPPD를 모두 행할 경우.

2.1 화학이동 비등방성(Chemical Shift Anisotropy, CSA)

화학이동의 근본 원인이 되는 핵의 자기차폐(magnetic shielding)는 일반적으로 핵 구조의 특성상 삼차원적으로 비등방성을 보이며 높은 자장에서 대칭이 되는 차폐 텐서(shielding tensor)를 사용하여 기술한다.

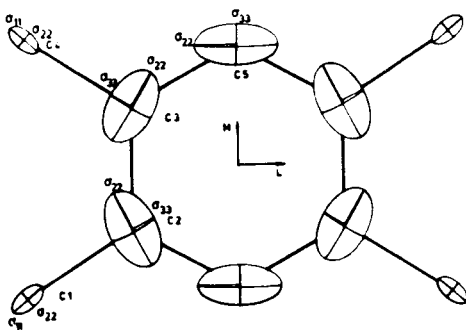


그림 2. Durene[$C_6H_2(CH_3)_4$]의 차폐 텐서들.

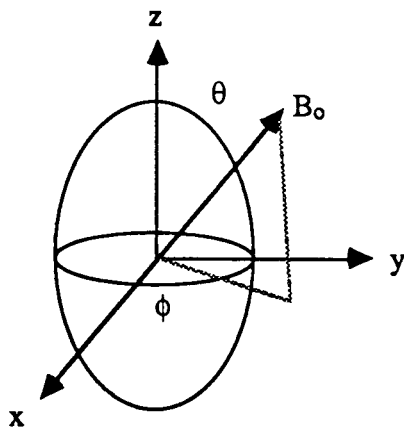


그림 3. 차폐 텐서와 외부 자장의 좌표계.

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (4)$$

그림 2에 화학이동 비등방성의 예를 도식적으로 보였다. 이 텐서가 그림 3에 보인 바와 같이 (ϕ, θ) 의 방향으로 놓인 자장 B_0 와 상호 작용하면 공명 진동수 ω 는 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} \nu &= \nu(\phi, \theta) \\ &= -B_0 [\sigma_{xx} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + \sigma_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \sigma_{zz} \cos^2 \theta + \\ &\quad \sigma_{yx} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \sigma_{zx} \sin^2 \theta \cos \phi + \sigma_{zy} \sin^2 \theta \sin \phi] \end{aligned} \quad (5)$$

이 진동수가 간단히 $\omega = \omega(\theta, \phi)$ 임을 주목하면 화학이동 비등방성(CSA)을 쉽게 이해할 수 있다. 즉, 어떤 시료의 핵들이 랜덤하게 배향되어 있을 경우 각각의 진동수들은 다를 것이고 그들의 중첩(superposition)은 "powder pattern"이라 불리는 특이한 형상의 스펙트럼을 결과한다. 그림 4에 PMMA의 예를 보였다.

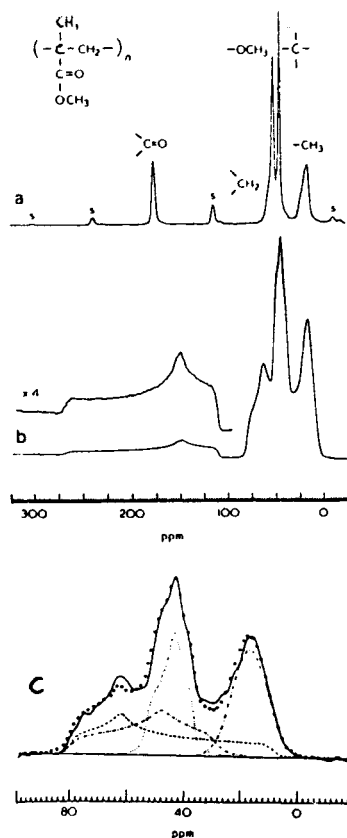


그림 4. PMMA의 ^{13}C NMR 스펙트럼. (a) MAS를 행한 경우. (b) 시료를 회전시키지 않을 경우, CSA 효과를 보인다. (c) (b)를 각각의 powder pattern으로 분해한 것. s: spinning sideband.

2.2 쌍극자 상호작용(Dipolar Interaction)

액체 상태와 고체 상태의 상호작용의 차이를 가져오는 중요한 항이 이 쌍극자 항이다. 그림 5에 ^{13}C - 1H 를 예로 삼아 쌍극자 상호작용을 도식적으로 보였다. 이때 ^{13}C 이 경험하는 쌍극자 상호작용에 의한 B_{loc} 은 근사적으로 다음과 같이 주어진다.

$$B_{loc} = \pm B_z^H = \pm \frac{\mu_z^H}{r_{CH}} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (6)$$

여기서 μ_z^H 는 1H 의 쌍극자 모멘트이고 r_{CH} 는 핵간 거리이다. 그리고 θ 는 C-H 결합과 외부 자장이 이루는 각도이다. 액체 상태에서는 아주 빠른 운동으로 인한 평균화('motional averaging')에 기인하여 $B_{loc} = 0$ 이 된다. 반면 고체 상태에서는 각도 θ 가 배향에 따라 고정되어 각각의 진동수는 그에 의존하여 나타나고, θ 의 분포에 따라 다양한 진동수의 분포를 보이게 된다. 참고로 CSA의 경우에도 역시 $(1 - 3 \cos^2 \theta)$ 의 항을 가지고 있음을 보일 수 있다.

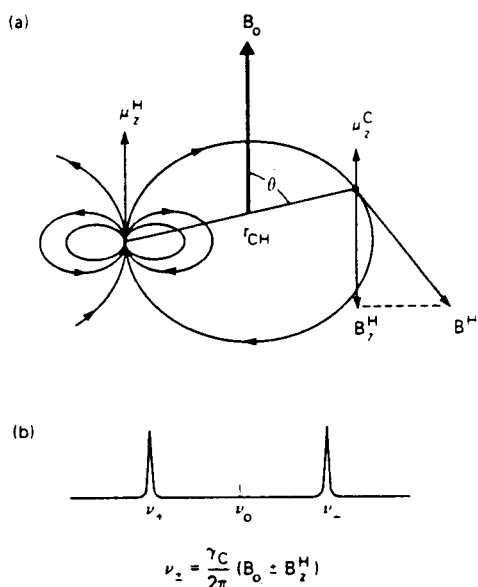


그림 5. 독립된 C-H 결합의 쌍극자 상호작용. (a) 수소가 up 상태인 경우의 역선. (b) 주어진 θ 에 대한 ^{13}C NMR 스펙트럼.

3. 고체 상태 NMR 기법들

3.1 Magic Angle Spinning

고체 상태에 존재하는 상호작용을 제거하려는 첫째 시도는 MAS이다. 이는 시료를 자장의 방향을 기준으로 magic angle이라 불리는 특정한 각도($54^\circ 44'$)에 놓고 kHz 단위의 속도로 돌려주는 기법이다(그림 6).

시료를 축을 중심으로 빠른 속도로 회전시키면(그림 6a) 국부 자장이 시간 평균되어서 회전축 방향을 향하게 되며(그림 6b) 만일 회전축이 외부 자장과 $(1-3 \cos^2\theta)=0$ 로 만드는 각도, 즉 'magic angle' $\theta=54^\circ 44'$ 의 각도를 이룬다면 $(1-3 \cos^2\theta)$ 항에 의존하는 상호작용들의 영향이 제거될 것이다(그림 6c). 실제 시간 평균을 효과적으로 달성하려면 회전속도가 제거하려는 상호작용보다 빨라야 한다. 대개 air bearing 상태하에서 공기를 불어 넣어서 틈을 갖고 있는 시료 holder를 빠르게 회전시키며, 현재 상업적 기기에서 약 10 kHz 정도 수준의 속도까지 얻을 수 있다. 이 정도의 속도 하에서는 약한 상호작용인 CSA는 모두 제거되며 강한 상호작용들인 쌍극자 및 quadrupolar 상호작용들은 일부가 제거되는 것이 보통이다.

시료 회전 속도가 제거하려는 상호작용의 크기보다 작으면 spinning sideband(SSB)라 불리는 부차적인 피크들이 나타나게 된다. 이들은 피크를 중심으로 회전 속도의 정수 배만큼 떨어진 곳에 나타난다. 회전속도를 바꾸어주면 SSB들은 이동을 하기 때문에 실험자가 SSB임을 쉽게 알아보고 표시해 줄 수 있다.

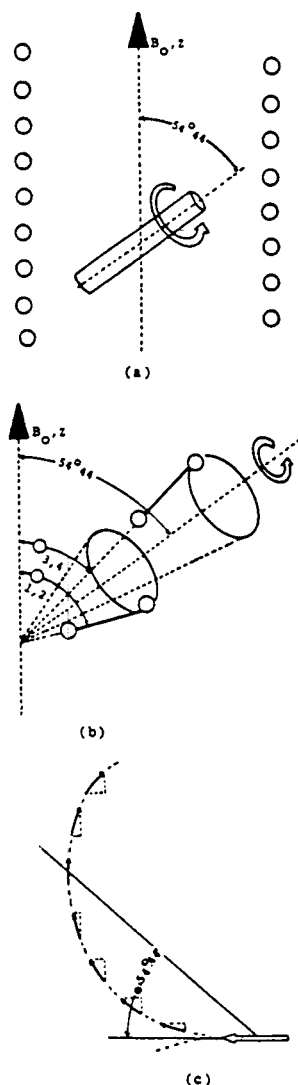


그림 6. MAS의 원리(본문 참조). (a)의 원들은 외부자장 코일의 단면을 표시한다.

3.2 High Power Proton Decoupling

일반적으로 MAS만으로는 dipolar 상호작용을 충분히 제거하지 못한다. 이때 만일 ^1H 진동수의 RF 자장 B_2 를 쌍극자 상호작용을 이길 정도의 강한 출력으로 조사하면 ^1H 이 빠른 속도로 flip-flop 운동을 일으키게 된다(그림 7). 따라서 ^{13}C 이 감지하는 평균 국소 자장은 $B_{\text{loc}}=0$ 이 되어 쌍극자 상호작용이 제거되는 효과를 얻게 된다. 이것을 HPPD 또는 Dipolar Decoupling(DD)이라고 부른다. 이는 scalar 상호작용을 제거하려는 액체 상태의 기법과 같은 원리이지만 액체 상태에서는 자장의 크기가 약 1 Gauss(4 kHz)인 반면 고체 상태에서는 약 10 Gauss(40 kHz) 이상의 자장이 필요한 점이 다르다.

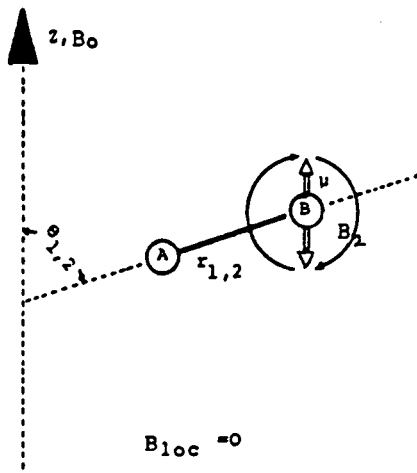


그림 7. High power proton decoupling.

그리고, 참고로 동종 핵끼리(예: ^1H - ^1H)의 쌍극자 상호작용을 제거하는 경우에 특별한 펄스열을 사용하여 스핀을 스핀 공간에서 회전시켜 주는 방법도 있다(예: WAHUHA).

3.3 Cross-Polarization

자연 함량이 낮아서 종종 묶은 핵(dilute species)이라 불리는 ^{13}C 과 같은 핵들은 감도가 낮으며 완화시간이 길기 때문에 signal averaging을 위한 반복 실험에 많은 시간을 요한다. CP는 높은 에너지와 빠른 완화시간을 가진 핵 I(예: ^1H)의 성질을 이용하여 낮은 에너지의 핵 S(예: ^{13}C)의 signal을 증폭시키고 완화시간을 줄이는 방법이다. 흔히 사용되는 spin lock(SL) CP법을 소개한다(그림 8). 보다 기술적으로 표현하면 CP에서는 스핀 polarization이 '정적인 쌍극자 상호작용'을 통하여 I로부터 S로 전달된다. 이를 위해 'spin-locking'과 'Hartmann-Hahn 조건'이 사용된다. CP 실험의 순서는 다음과 같다. 우선 ^1H 에 90° 펄스 $B_{1\text{H}}$ 를 가하여 'polarization'시킨다(그림 8a). 그리고 $B_{1\text{H}}$ 자장의 phase를 90° 바꾸어서 ^1H 스핀들이 계속 정렬된 상태로 남게 한다(그림 8b). 이것을 spin-locking이라 부르는데 이는 ^1H 자화가 $B_{1\text{H}}$ 자장의 방향으로 정렬되어 지속되는 준평형 상태를 이루며 이에 관여하는 완화시간을 '회전좌표계 수소 스핀-격자 완화시간' $T_{1\rho\text{H}}$ 라 부른다. 이 상태에서 다음의 Hartmann-Hahn 조건

$$\omega_{\text{H}} = \gamma_{\text{H}} B_{1\text{H}} = \gamma_{\text{C}} B_{1\text{C}} = \omega_{\text{IC}} \quad (7)$$

에 맞는 자장 $B_{1\text{C}}$ 를 걸면 CP를 통해 ^{13}C 자화가 생성/성장하게 된다(그림 8c). $B_{1\text{C}}$ 가 지속되는 시간, 즉 CP가 일어나는 시간 τ_{CP} 를 접촉시간(contact time, 대개 msec 수준)이라 부르고 이에 관여하는 완화시간을 T_{CH} 로 표기한다. 그 후에 proton decoupling시키면서 ^{13}C 의 FID를

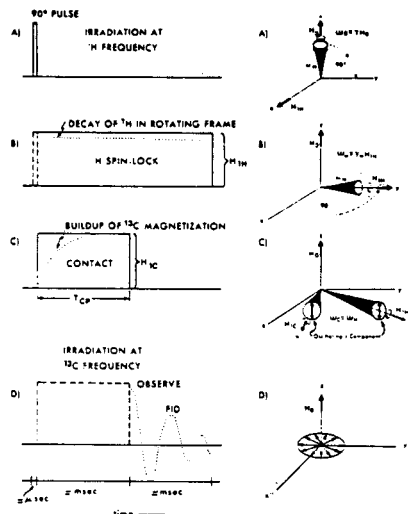


그림 8. CP 실험의 순서(본문 참조).

관측한다(그림 8d). 그런데 Hartmann-Hahn 조건 하에서는 ^1H - ^{13}C 의 상호적인 spin flip이 에너지를 보존하는 상태에서 진행되어서 에너지가 ^1H 에서 ^{13}C 로 전달될 수 있다.

CP 과정을 도식적으로 그림 9처럼 표현할 수 있다. 이때 여러 완화시간이 관여하며 다음과 같은 식에 의해 기술된다:

$$\frac{dM_{\text{C}}}{dt} = \frac{M_{\text{CO}} \exp\left(-\frac{t}{T_{1\rho\text{H}}}\right) - M_{\text{C}}}{T_{\text{CH}}} - \frac{M_{\text{C}}}{T_{1\rho\text{C}}} \quad (8)$$

여기서, M_{CO} : 발산과정 없는 경우의 최대 ^{13}C polarization

$T_{1\rho}$: 회전좌표계 완화시간

T_{CH} : spin-lock 조건에서의 CP 완화시간

t : 접촉시간

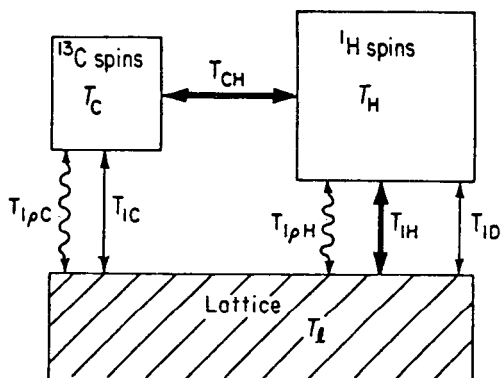


그림 9. CP 과정의 개략도.

수소가 에너지의 무한 reservoir라는 조건하에 잊식을 풀면 다음 결과가 얻어진다.

$$M_C(t) \sim M_{CO} \lambda^{-1} [1 - \exp(-\lambda t/T_{CH}) \exp(-t/T_{1\rho H})] \quad (9)$$

여기서, $\lambda = 1 + T_{CH}/T_{1\rho C} - T_{CH}/T_{1\rho H}$

$^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 의 경우 일반적으로 $T_{1\rho C} \gg T_{CH}$, $T_{1\rho C} > T_{1\rho H} \gg T_{CH}$ 의 관계가 성립하며, 이때 식(9)를 살펴보면 초기($t \sim 0$)에는 T_{CH} 에 의존하며 t 가 큰 경우에는 $T_{1\rho H}$ 에 의존하게 됨을 알 수 있다(그림 10). 즉 $\log(^{13}\text{C} \text{ signal})$ vs. t 의 plot에서 최종 기울기가 $T_{1\rho H}$ 이다. 이런 결과는 실험적으로 접촉 시간을 바꾸어가며 스펙트럼을 얻은 후 주목하는 탄소의 피크의 면적을 구함으로써 얻어진다. 여기서

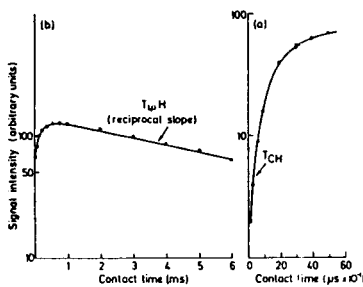


그림 10. 전형적인 CP kinetic 데이터.

표 2. 관능기들의 T_{CH} 값

Functional group	$T_{CH}(\mu\text{sec})$
Methylene	87~149
Aromatic CH	119~218
Isopropyl CH	201
Methyl	150~276
t-Butyl quaternary	769
Nonprotonated aromatic	334~596
Nonprotonated carbonyl	387~410

표 3. CP/MAS NMR 스펙트럼을 좌우하는 요인과 그 응용

Effect on	Information on	
	by	on
Line position	conformation, packing	crystal structure, polymorphism, partial crystallinity
	coordination	catalysis
Relaxation	chemical exchange	molecular dynamics, tautomerism, conformational transformations
	spin dynamics	amorphous components, high-impact modifier, block copolymers and graft content from relaxation time-selective spectra
	spin diffusion	polymer blends, plasticizers, antioxidants, heterogeneous systems
	adjacency	polymer mixtures, glass transitions, mechanical properties
	molecular dynamics	block copolymers, additives, polymer mixtures, glass transitions, mechanical properties

접촉시간이 충분한 경우 ^{13}C 의 signal 크기가 ^1H 의 완화시간에 좌우됨을 알 수 있다. 따라서 ^{13}C 의 완화 과정, 즉 평형으로 돌아가는 시간이 빨라져서 signal averaging을 위한 반복 실험을 용이하게 행할 수 있게 된다. CP의 결과로 또한 강도의 증가가 이루어진다.

표 2에 몇몇 관능기의 전형적인 T_{CH} 값을 보였다. 일반적으로 ^1H 이 붙어있지 않은 탄소의 T_{CH} 는 붙어있는 탄소의 그것보다 크며 이 사실을 밴드 지정에 이용하기도 한다. 표 3에 CP/MAS NMR 스펙트럼을 통해서 얻을 수 있는 정보가 열거되어 있다.

4. 고체 상태 NMR의 응용-구조 해석^{3~5}

고체 상태 NMR 분광법은 불용성 시료의 확인에 중요하다. 액정이나 내열성 고분자, 열경화성 고분자, 가교 고분자, 그리고 몇몇 엔지니어링 플라스틱이 그 대표적인 예이다. 적당한 용매가 존재하는 고분자일지라도 고체 상태에서의 결정형태 등과 관련한 입체형태(conformation)를 확인하고자 할 때에는 고체 상태 NMR은 필수적이다. 최근에 고분자 촉매의 개발로 인해 새로운 형태의 olefin계, ester계, 또는 PS계 고분자들이 등장하는데 이들의 확인에도 고체 상태 NMR이 많이 사용되고 있다. 여기서는 대표적으로 PE와 PP 그리고 가교 system에 대한 응용을 소개하기로 한다.

4.1 PE⁶

회전을 시키지 않고 측정된 polycrystalline PE의 powder pattern을 그림 11에 보였다. 그림 12a, b에서 연선에 따른 배향의 결과로 스펙트럼이 크게 변화하는 사실을 알 수 있다. 화살표 부분의 signal의 존재로부터 배향된 시료 내에 정렬이 되지 않은 채들이 남아있음을 추측할 수 있다.

$-\text{CH}_2-$ Chemical Shift Tensor in Polyethylene

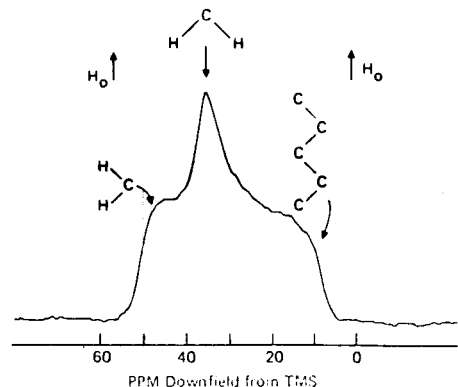


그림 11. Polycrystalline PE의 HPPD/CP ^{13}C 스펙트럼. 탄소의 배향에 따른 지정이 되어 있다.

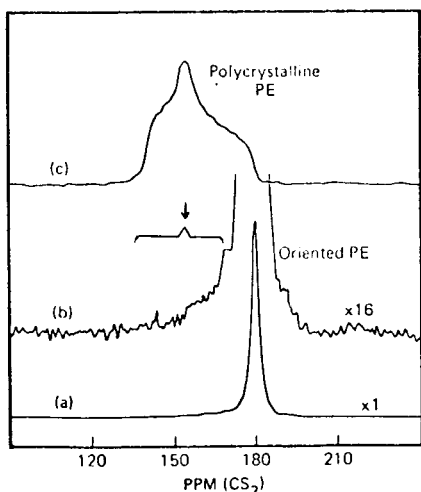


그림 12. PE의 HPPD/CP ^{13}C 스펙트럼. (a) 연신된 PE의 스펙트럼. 연신 방향이 외부 자장의 방향과 평행함. (b) (a)를 확대한 것. (c) Polycrystalline PE의 스펙트럼.

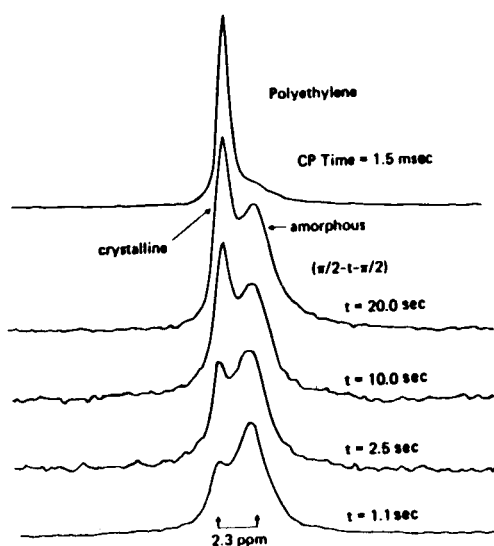


그림 13. PE의 MAS 스펙트럼. 맨 위의 스펙트럼은 CP를 적용한 것이고, 다른 스펙트럼들은 결정 영역과 무정형 영역을 구별하기 위해 90° - t - 90° -의 펄스열을 적용한 것이다.

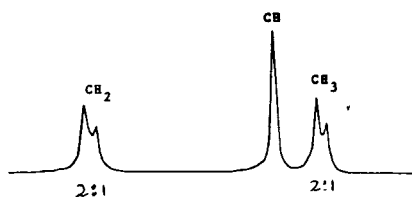
결정화도가 약 65%인 semicrystalline PE에 MAS를 적용한 경우를 그림 13에 보였다. Inversion recovery 펄스열(180° - t - 90° -)이나 변형된 CP 펄스열, 그리고 90° - t - 90° -의 펄스열 등을 사용하면 결정 영역과 무정형 영역을 구별할 수 있다. 후자를 적용한 경우가 역시 그림 13에 보여져 있다. 이로부터 고자장의 피크(무정형 영역에 해당)의 T_1 이 저자장 피크(결정 영역에 해당)에 비해 짧고, 선풍이 넓은($40\sim 50\text{ Hz}$; 결정 피크= 10 Hz) 것을 알 수 있다. 무정형 영역의 T_1 이 짧은 것은 쇠들의 운동이 덜 제한

되기 때문이다. 그리고 무정형 영역에 있는 쇠들은 $10^4\sim 10^5\text{ Hz}$ 의 운동을 하고 있는데 이것은 motional averaging에는 충분치 않고 오히려 쌍극자 상호작용에 의해 선풍을 넓히는 효과를 준다.

4.2 PP

그림 14에 isotactic PP(i-PP)의 두 결정 형태(α 및 β 형태)에 따른 CP-MAS ^{13}C 스펙트럼을 보였다.⁷ i-PP에는 오른손 방향(RH) 및 왼손 방향(LH)의 두 종류의 3_1 helix가 혼합되어 있는데 그 packing에 따라 α 와 β 형태가 존재한다. α 형태의 스펙트럼은 CH_3 및 CH_2 피크가 각각 2:1의 두 피크로 갈라져 있는데 α 형태의 packing에서는 주위 환경이 다른 CH_3 및 CH_2 가 각각 2:1로 존재하고 있다는 사실과 일치하는 결과이다.

α form



β form

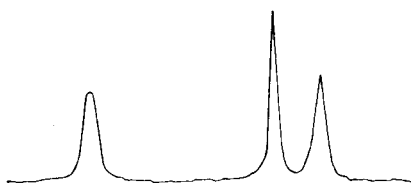


그림 14. 결정 형태에 따른 isotactic PP의 CP-MAS ^{13}C 스펙트럼

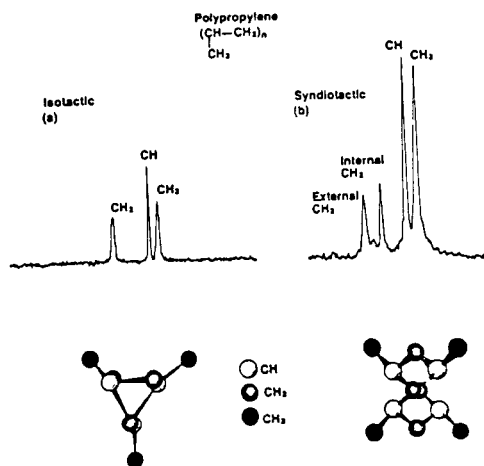


그림 15. Isotactic과 syndiotactic PP의 고체 상태 ^{13}C NMR 스펙트럼.

스펙트럼의 차이와 고체 상태의 입체형태의 차이를 연결시키는 이런 결과를 i-PP와 syndiotactic PP(s-PP) 스펙트럼의 비교에서도 얻을 수 있다(그림 15).⁸ s-PP는 4₂ helix를 이루고 있는데 이때 주쇄의 CH₂가 helix의 내부 및 외부에 존재하게 된다. 이것은 ¹³C 스펙트럼의 두 피크로 반영된다.

이러한 결과는 X-ray 회절에서도 얻을 수 있지만, 결정화도가 낮거나 단결정을 얻을 수 없거나 또는 충분한 감도의 X-ray 데이터를 얻을 수 없을 때 NMR은 고체 상태에서의 고분자 입체 형태를 규명할 수 있는 좋은 도구가 되며, X-ray 데이터를 재확인하는 목적으로도 사용된다.

4.3 가교 System

가교 system은 그 특정한 동력학적 성질 때문에 상업적으로 아주 중요한 역할을 한다. 고체 상태 NMR은 물론 이러한 가교 system의 분석 및 가교 메커니즘 연구에 최적의 도구이다. 이를 가황 천연 고무(vulcanized natural rubber)를 예로 삼아 설명하기로 한다.

고무가 가교될 때 대개 아주 복잡한 양상의 구조를 형성시킨다. 이러한 구조들을 보다 자세히 확인할수록 가교 system에 대한 이해가 커지게 된다. 그림 16에 가황 고무의 가능한 구조들이 제안되어 있다.⁹ 그리고 curing 시간이 다른 시료들을 gated high power decoupling(GHPD) 기법 및 CP 기법을 사용하여 측정한 스펙트럼을 그림 17에 보였다.¹⁰ 이 스펙트럼을 해석하기 위해 (i) cis- 및 trans-1,4-polyisoprene의 스펙트럼 측정, (ii) 예측되는 구조들과 유사한 구조를 갖는 모델 화합물의 스펙트럼 측정, (iii)

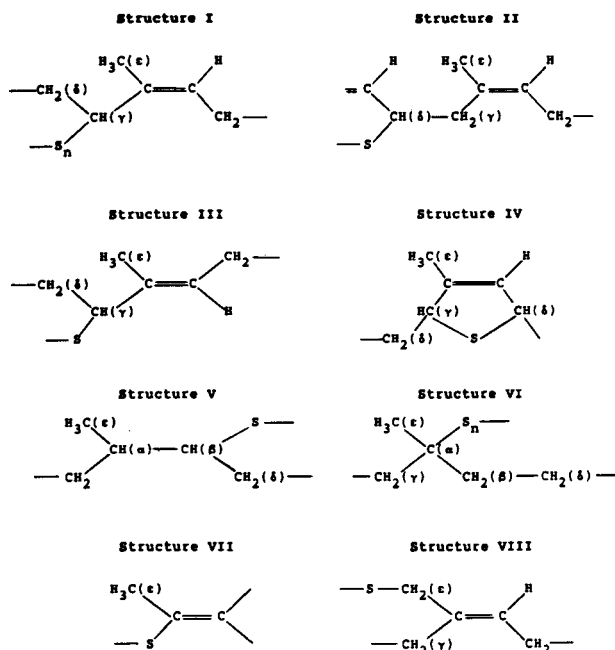


그림 16. 가황 천연 고무에서 가능한 구조들.

화학이동에 대한 additive rule의 사용, (iv) CP를 적용할 때의 signal의 변화와 탄소의 종류의 관계, (v) 겹친 피크들의 완화시간의 차이를 이용한 구별 등등의 방법을 종합하였다.

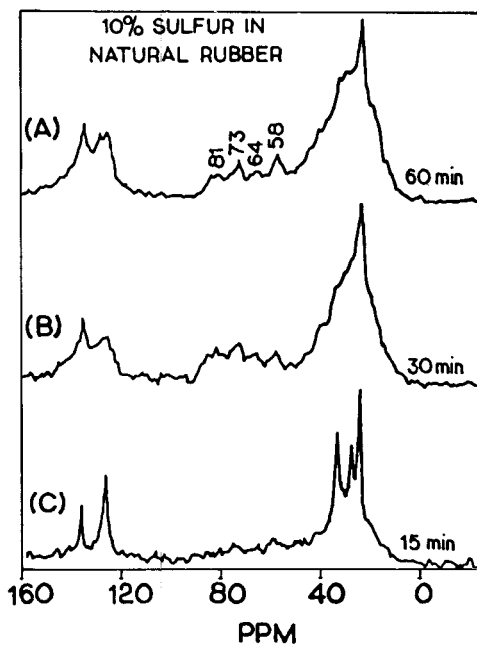
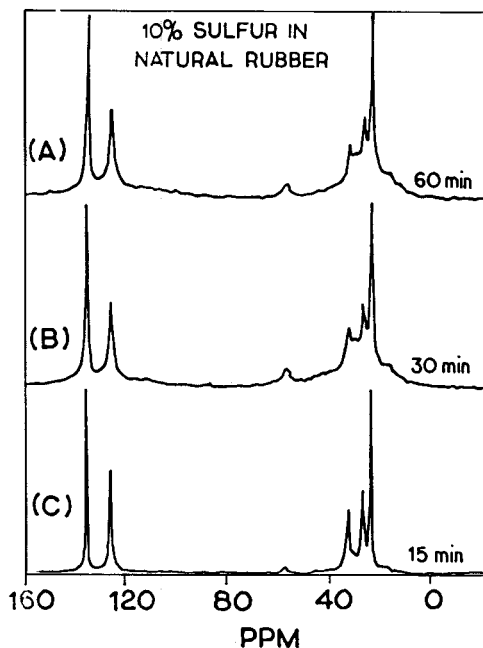


그림 17. 황 함량이 10%인 천연 고무의 curing 시간에 따른 고체 상태 ¹³C NMR 스펙트럼. 위쪽과 아래쪽은 각각 GHPD와 CP를 사용하여 측정했다.

일단 이러한 밴드 지정이 이루어지면 가교시간에 따른 구조변화를 정량적으로 해석할 수 있게 된다.

5. 완화 메커니즘과 분자 운동

5.1 쌍극자-쌍극자 완화

일단 고분자 시료의 고체 상태 NMR이 얻어지면 그 밴드 지정을 통하여 각 핵을 구별하게 된다. 그리고 원하는 핵의 완화거동을 관찰/해석함으로써 그 분자운동을 규명할 수 있다. 주된 관심 대상인 $I=1/2$ 핵들의 완화 메커니즘¹¹은 (i) 쌍극자-쌍극자 완화, (ii) CSA 완화, (iii) scalar완화, 그리고 (iv) 스핀-회전(spin-rotation) 완화이다. ^{13}C -H system에서는 (i)에 의한 완화가 가장 우세하며 다른 완화에 의한 영향은 무시할 수 있다. 따라서 (i)을 중심으로 논의하기로 한다.

용액 상태에서 분자는 활발한 운동을 하고 있다. 또한 고체 상태라고 해도 운동이 정지되어 있는 것은 아니고 다만 제한되어 있을 따름이다. 그림 18에 보인 작은 분자의 한 부분의 ^{13}C -H를 주목하자. 분자가 작기 때문에 주로 회전 운동이 랜덤으로 일어날 것이다. 식 (6)에 기술한 바와 같이 국부 자장은 C-H와 외부 자장이 이루는 각의 함수로 되며 따라서 국부 자장 역시 시간에 따라 랜덤으로 요동할 것이다. 즉, $B_{\text{loc}} = B_{\text{loc}}(t)$ 가 된다. 이때 만일 $B_{\text{loc}}(t)$ 내에 ^{13}C 의 공명 진동수에 해당하는 진동수 성분이 충분히 크게 포함되어 있다면 이는 마치 ^{13}C 이 공명 진동수의 자장을 받고 있는 것과 마찬가지이다. 따라서 그 ^{13}C 은 공명할 것이며(즉 에너지 level간의 천이) 이것은 곧 완화 현상으로 나타난다. 이상은 아주 단순화된 설명이지만 분자 운동과 완화의 관계를 잘 보여준다.

분자 운동을 나타내는 척도는 상관시간(correlation time) τ_c 이다. 시간 t 에서의 분자의 상태와 대략 $t + \tau_c$ 까지의 상태들과는 서로 높은 상관관계가 있다. τ_c 는 예를 들어 병진 운동의 경우에는 충돌 간의 평균 시간으로, 그

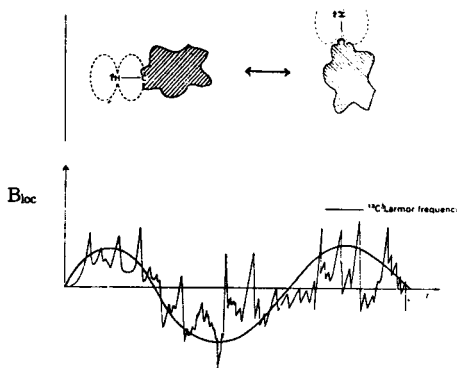


그림 18. 분자 운동의 결과로 국부 자장이 시간에 따라 변한다.

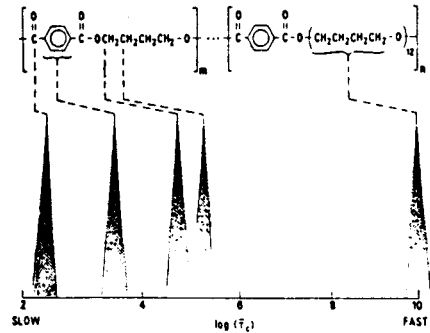


그림 19. Polyester 공중합체의 구조에 따른 상관 관계.

리고 회전 운동의 경우에는 분자가 1 radian($=57.3^\circ$) 회전하는 시간으로 정의해 볼 수도 있다. τ_c 를 단순히 분자 운동의 척도로 생각하면 편리하다. τ_c 는 분자의 크기, 점도, 온도 등에 의존한다. 전형적으로 작은 분자들은 대략 $10^{-13} \sim 10^{-12}$ s, 큰 분자들은 약 10^{-10} s, 그리고 용액 상태에서 제약을 받는 고분자들은 약 10^{-9} s, 그리고 많은 제약을 받는 고분자들과 고체 상태의 경우에는 약 10^{-8} s 보다 크다.

주어진 분자의 내부에도 제약의 정도가 각각 다르며 따라서 그 상관시간들이 다르다. 그림 19에 한 polyester 공중합체의 구조에 따른 상관시간을 보였다.¹² NMR 완화 현상의 해석을 통하여 이렇게 분자 운동의 정도를 알 수 있을 뿐만 아니라 설정된 적당한 분자 운동 모델로의 fitting을 통하여 그 운동 mode까지 알 수 있다.

기술적으로 표현하면 분자 운동은 상관 시간 또는 진동수의 함수인 상관 함수(correlation function)로 기술될 수 있으며, 상관 함수의 Fourier Transform(FT)을 spectral density라고 부르는데, NMR 완화시간 T_1 , T_2 , $T_{1\rho}$ 및 NOE 등은 이들의 함수이다. 따라서 실제 NMR 측정 데이터와 분자 운동을 연결시키려면 분자 운동에 대한 모사가 필요하다.

가장 단순한 분자 운동은 등방성 운동, 즉 구상의 랜덤 배향이다. 이 경우 T_1 과 T_2 는 다음과 같이 주어진다.¹³

$$\frac{1}{nT_1} = \frac{\gamma_H^2 \gamma_C^2 \hbar^2}{10 r^6} \left\{ \frac{\tau_c}{1 + \tau_c^2 (\omega_H - \omega_C)^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \tau_c^2 \omega_C^2} + \frac{6\tau_c}{1 + \tau_c^2 (\omega_H + \omega_C)^2} \right\} \quad (10)$$

$$\frac{1}{nT_2} = \frac{\gamma_H^2 \gamma_C^2 \hbar^2}{20 r^6} \left\{ 4\tau_c + \frac{\tau_c}{1 + \tau_c^2 (\omega_H - \omega_C)^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \tau_c^2 \omega_C^2} + \frac{6\tau_c}{1 + \tau_c^2 \omega_H^2} + \frac{6\tau_c}{1 + \tau_c^2 (\omega_H + \omega_C)^2} \right\} \quad (11)$$

여기서, n : 주목하는 탄소에 붙어있는 수소의 숫자

r : 수소와 탄소 간의 거리($=r_{CH}$)

ω_H, ω_C : 수소와 탄소의 공명 진동수

이 식들을 살펴보면 T_1 에는 위에서 설명한 ω_C 뿐만 아니라 $\omega_H \pm \omega_C$ 성분들도 존재하는데 후자는 일종의 Doppler 효과에 기인한다. 그리고 T_2 에는 진동수가 0인 성분도 존재한다. 이것은 스핀-스핀 완화는 단순한 스핀 상태의 불균일성(inhomogeneity)에 의해서도 일어나기 때문이다. 위의 두 식을 그림 20에 도시하였다. 분자 운동(τ_c)과 완화 시간의 거동이 자장의 세기에 따라 다름에 주목해야 한다.

실제 NMR 실험에서는 τ_c 의 함수로 완화시간을 측정한다. 대개 τ_c 는

$$\tau_c = \tau_{co} \exp(-\Delta E/kT) \quad (12)$$

로 주어진다. 여기서 ΔE 는 활성화 에너지, k 는 Boltzmann 상수, 그리고 T 는 온도이다. 따라서 여러 온도에서 실험을 행함으로써 완화시간 vs. T 의 데이터를 얻는다. 이렇게 얻어진 데이터에 적당한 분자 운동 모델에 기초한 식을 사용하여 fitting 시킴으로써 결국 τ_{co} 와 ΔE 를 얻게 된다. 이로부터 τ_c 가 간단히 얻어진다.

보다 복잡한 분자 운동 모델들도 가능하다.^{13,14} Phenyl

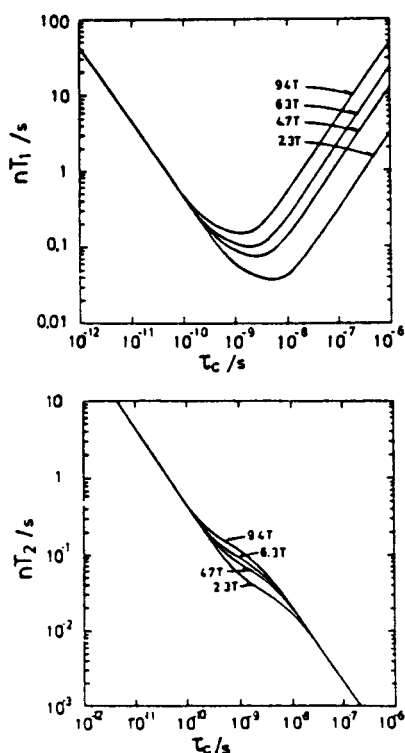


그림 20. 등방성 분자 운동의 경우의 T_1 및 T_2 거동.

ring과 같은 경우에는 ring flip과 ring 회전을 포함하는 모델이 사용되며, 제한된 회전 모델, 둘 또는 그 이상의 site 사이를 랜덤 jump로 회전하는 모델, reptation 이론에 따른 tube 모델, 그리고 Howarth의 3τ 모델 등을 포함한 다양한 모델이 사용되고 있다. 이러한 모델들은 두 종류 또는 그 이상의 상관 시간을 그 파라미터로 사용한다. 완화 거동 데이터를 fitting하는 또 하나의 접근 방법은 상관시간이 한 가지가 아니라 어떤 일정한 분포에 따른다고 가정하는 것이다.¹⁶ 시료의 상태에 대한 타당한 근거를 바탕으로 분자 운동 모델이나 상관시간의 분포를 설정해야만 한다.

5.2 분자 운동¹⁶

분자 운동은 열적 에너지에 의해서 생긴다. 그 대표적인 것이 독립된 입자의 Brown 운동이다. 이것은 좌표계에서 임의의 방향으로 움직일 수 있으므로 자유도 3을 갖는다. 이러한 입자(원자)들이 N 개가 서로 이어져서 하나의 단위(분자)를 이루면 그 자유도는 $3N$ 이 되는데, 그중 3은 병진 운동, 다른 3(선형 분자의 경우 2)은 회전 운동에 해당한다. 그리고 나머지가 '진동'에 해당하는데 이것은 상당히 포괄적인 의미를 포함하며 실제적으로는 모든 가능한 운동을 모두 지칭한다. 그들은 $3N-6$ 개의 정규 모드(normal mode)라는 운동 mode들의 선형 결합으로서 표현될 수 있다. 분자 운동을 그 규모에 따라 나누어 볼 수 있다. 즉, 국부적인 운동으로서 관능기의 진동, 쇠(chain)의 일부분의 accordion 형태의 운동, crank-shaft 운동과 같은 운동 등이 있고, 덜 국부적인 운동으로서 측쇄의 비틀림 또는 회전 운동, 주쇄의 한 세그먼트의 운동 등이 있으며, 마지막으로 쇠의 대부분이나 전체 분자가 관여하는 큰 규모의 운동이 있을 수 있다.

T_1 , $T_{1\rho}$ 및 T_2 의 전형적인 거동을 그림 21에 보였다. T_1 과 $T_{1\rho}$ 는 최소점을 보이는 반면 T_2 는 일정하게 변화한다. 한 예로서 poly(vinyl acetate)의 완화 거동을 그림 22에 보였다.¹⁷

T_2 는 대략 선평의 역수에 비례한다. 즉, 위의 그림 20에 보인 것처럼 T_2 는 분자 운동이 빨라질수록 증가한다. 분자

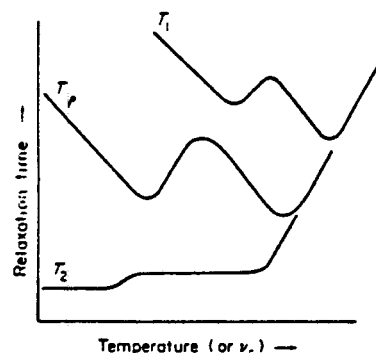


그림 21. 온도 또는 τ_c 에 따른 T_1 , $T_{1\rho}$ 및 T_2 의 이론적인 거동.

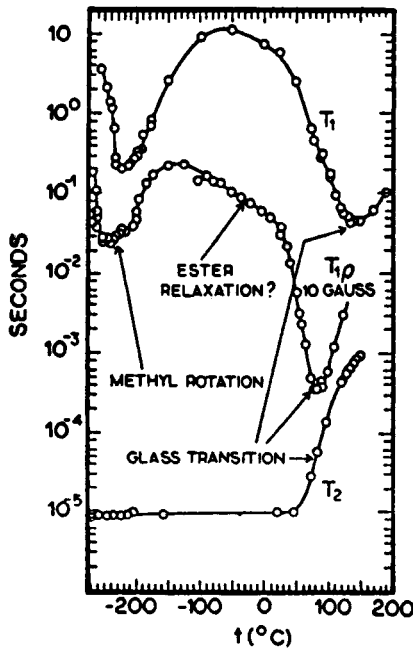


그림 22. Poly(vinyl acetate)의 완화 거동. 유리전이는 T_2 가 급격하게 변하는 지점과 T_1 및 $T_{1\rho}$ 곡선의 오른쪽 최소점에 해당한다. T_1 및 $T_{1\rho}$ 곡선의 왼쪽 최소점은 측쇄의 완화에 기인한다.

운동이 급격하게 변하면 T_2 도 따라서 급격하게 변화한다. 고분자 시료를 아주 저온에서부터 온도를 높여가면서 관찰하면 측쇄의 운동이 시작되는 온도에서와 주쇄의 세그먼트들이 움직이는 유리전이 온도 근처에서 T_2 가 불연속점을 보일 것이다.

반면에 T_1 과 $T_{1\rho}$ 는 분자 운동의 진동수가 NMR 기기의 진동수와 대략 같아지는 부근에서 낮은 값을 보이고 그 양쪽 영역에서 증가하므로 최소점을 보인다. 저온에서부터

온도를 높여가면 우선 측쇄의 운동이 시작되고 다른 운동은 아직 얼어있는 상태에 있다. 온도가 점차 올라가면 측쇄의 운동의 진동수가 커질 것이며 그것이 NMR기기 진동수와 대략 일치할 때 T_1 또는 $T_{1\rho}$ 가 최소점을 보이게 된다. 더 온도가 상승하면 측쇄의 운동이 너무 빨라져서 완화시간이 다시 증가하게 된다. 다음에 주쇄의 세그먼트 운동이 시작된 후 그 세그먼트 운동의 진동수가 커지는데, 그것이 다시 NMR 진동수와 같아질 때 또 최소점이 나타나게 된다. 이러한 방식으로 가능한 전이가 있을 때 그에 해당하는 최소점이 통상 관측된다. T_1 은 MHz 수준의 분자 운동에 민감한 반면 $T_{1\rho}$ 는 kHz 수준의 분자 운동에 민감하다.

표 4에 각각의 NMR 파라미터로부터 얻을 수 있는 상관 시간의 영역을 보였다.

5.3 선형태 분석(Lineshape Analysis)

분자 운동을 규명하는 또 하나의 방법은 NMR 선형태 분석이다. 선형태 분석의 가장 재래적인 적용은 화학적 교환(chemical exchange)이다. 예를 들어 수소가 두 site를 어떤 일정한 교환 속도 $r=1/\tau$ 로 이동하는 경우 $r=0$ 이면 두 종류의 수소가 존재하는 것이므로 두개의 피크로 나타나며, 반면에 r 이 아주 크면 NMR시간 척도를 벗어나서 두 site는 구별이 되지 않기 때문에 하나의 피크로 나타난다. 이 두 양극단 사이에 여러 가능성이 존재하며, 이것을 그림 23에 보였다.

이와 같은 종류의 해석을 CSA에도 적용할 수 있다. 이 경우에는 위 그림 4c에서 살펴보았듯이 여러 CSA 선형태들이 중첩되므로 대개 주목하는 위치의 탄소에 ^{13}C 를 증가시킨 특별한 시료가 사용된다. 그림 24의 예를 보면, ring flip의 선형태가 관측된 것과 가장 유사함을 알 수 있다. 따라서 시료는 ring flip을 하고 있으며, 관측된 선편이 시물레이션 된 선편보다 작으므로 ring flip 이외의 주쇄의 분자 운동이 또한 관여하고 있다고 결론 내려진다.

표 4. NMR 파라미터로부터 얻을 수 있는 상관 시간의 영역

Correlation frequency	T_1			$T_{1\rho}$			Dipolar broadening lineshape, T_2			Spin alignment	Chemical shift anisotropy	Cross relaxation	NOE
Log[ν_c/Hz]	^{13}C	^1H	^2H	^{13}C	^1H	$^1\text{H}(\text{SA})$	^{13}C	^1H	^2H	^2H	^{13}C	$^1\text{H}-^{19}\text{F}$	^{13}C
10	↑	↑	↑										
8													
6													
4													
2													
0													

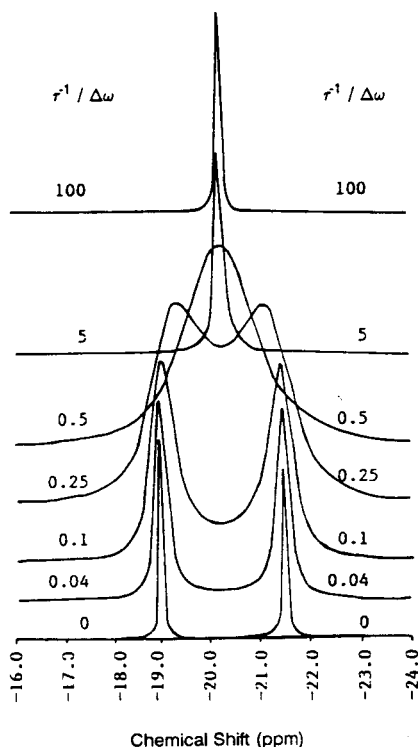


그림 23. 두 site 교환에 대한 시뮬레이션. 표시된 값은 교환 속도(τ^{-1})를 화학이동의 차이로 나눈 것이다.

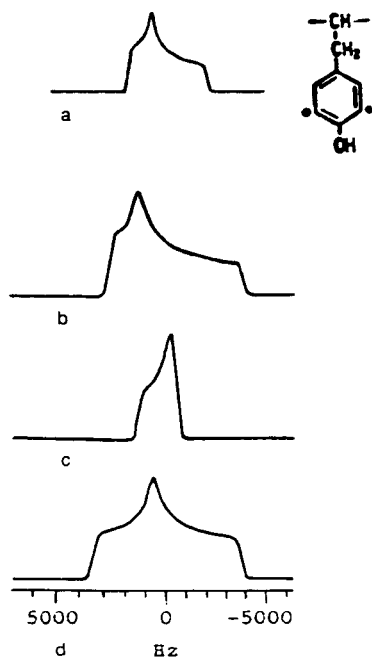


그림 24. 관측된 스펙트럼(a)과 시뮬레이션 스펙트럼들(b~d). b는 ring flip, c는 빠른 회전, 그리고 d는 운동이 없는 경우이다.

참고로 $I=1$ 인 경우 CSA에서처럼 독특한 형태의 powder pattern이 얻어지며 분자 운동이나 배향에 따라 그 선 형태가 민감하게 변한다. 중수소(D 또는 ^2H)가 사용되며 중수소 치환은 비교적 용이하기 때문에 액정의 연구와 phenyl ring 운동을 포함한 분자 운동 형태의 규명 등에 많이 응용된다.^{18,19}

5.4 스핀 확산(Spin Diffusion)

스핀 확산은 쌍극자 상호작용을 매개로 하여 동종의 핵, 즉 ^1H 간에 에너지를 보존하는 상태에서의 flip-flop 전이를 통해서 자화의 확산이 일어나는 것을 말한다(그림 25).²⁰

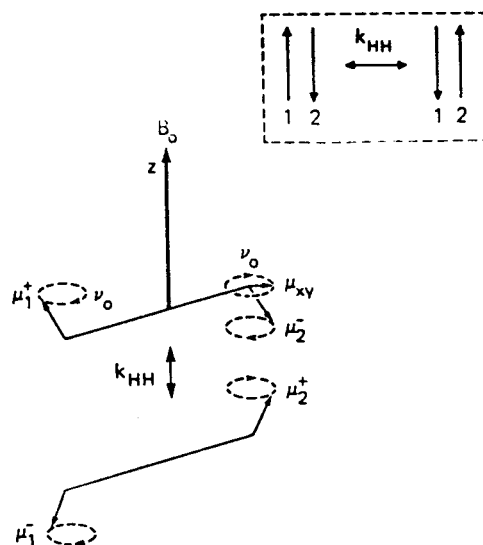


그림 25. 쌍극자 상호작용하는 수소들의 flip-flop 과정. 위에 이 과정에 대한 보다 간단한 표기를 보였다.

이것은 물질의 확산은 아니다.

일단 상자성 불순물, 결합, methyl기와 같은 빠른 운동을 하고 있는 측쇄 또는 말단기 등에 있는 한 ^1H 이 완화되어 flip을 하게 되면 그와 쌍극자 상호작용을 하고 있는 다른 핵이 flop을 하게되어 에너지를 보존시킨다. 이러한 방식으로 flip-flop이 계속되어 짧은 시간 동안(대략 $100\mu\text{sec}$ 수준)에 시료의 ^1H 들이 모두 같은 상태로 존재하게 된다. 이 결과로 스핀 확산이 진행된 전 영역의 ^1H T_1 이 같아진다. 만일 시료의 일부의 ^1H 들만 자화를 띠고 있었을 경우 스핀 확산은 자화를 확산시키는 과정이 되며, 모두 자화를 띠고 있었을 경우에는 ^1H T_1 의 동일화 과정이 된다.

NMR 피크의 강도는 스핀 확산에 영향을 받으며 따라서 T_1 과 $T_{1\rho}$ 는 스핀 확산에 의해 영향을 받는다. 완화시간이 길수록 더욱 영향을 받기 때문에 T_1 이 $T_{1\rho}$ 에 비해 더 영향을 받는다. 확산 경로 길이의 제곱 평균은 대략 다음과 같이 주어진다.

$$\langle L^2 \rangle \sim 6D\tau \quad (13)$$

여기서 D 는 확산 계수이며, τ 는 확산 시간이다. $D \sim 10^{-11} \sim 10^{-12} \text{cm}^2 \text{sec}$ 정도, $T_1 \sim 10^{-1} \text{sec}$ 정도, 그리고 $T_{1\rho} \sim 10^{-3} \text{sec}$ 정도이므로 τ 를 대략 $T_1(T_{1\rho})$ 로 보면, 확산 길이 L 은 대략 수십 nm(수 nm 이하) 수준이다.

스핀 확산을 통하여 도메인 크기(대략 $20 \sim 1000 \text{\AA}$ 정도)와 형태, 그리고 분자간 intermixing의 정도에 관한 정보를 얻을 수 있다. 이것은 대개 다음과 같은 두가지 방식을 통하여 이루어진다.³ 첫째는 CP실험이다. CP실험에서 접촉 시간 t 가 긴 경우 ^{13}C signal이 $T_{1\rho\text{H}}$ 에 의존함을 앞에서 살펴보았다. 따라서 만일 블렌드 등의 시료가 불균일하여 두가지 $T_{1\rho\text{H}}$ 가 존재한다면 $\log(^{13}\text{C} \text{ signal})$ vs. t 의 plot에서 뒷부분의 기울기가 두가지로 나타날 것이다. 그리고 이때 각각의 도메인 크기는 수 nm 이상이 될 것이다. 반면에 시료의 성분들이 대략 수 nm 이하의 수준에서 intermixing 되어 있다면 단일 기울기로 나타날 것이다. 둘째는 한 성분에 있는 ^1H 만을 선택적으로 자화를 만든 다음(이를 '선택적 polarization'이라 함) 그 자화가 다른 성분으로 확산되어가는 속도 및 양상을 직접 측정하여 도메인 크기 및 형태에 관한 정보를 얻는 방법이다. 이를 위해서는 특별한 펄스열을 사용해야 한다.^{3,21}

6. 완화 현상의 응용

NMR 완화 현상을 이용하여 고분자의 재배향, 화학적 교환 현상, MHz 수준의 빠른 분자 운동(예: 측쇄의 운동)과 kHz 수준의 느린 분자 운동(예: 세그먼트 운동), 시료의 균일성 또는 불균일성, 분자간 상호작용 등을 연구할 수 있다. 여기서는 특별히 Bisphenol A-polycarbonate(BPA-PC)(그림 26)의 분자 운동과 블렌드를 예로하여 완화 현상이 어떻게 응용되는지 기술하고자 한다.

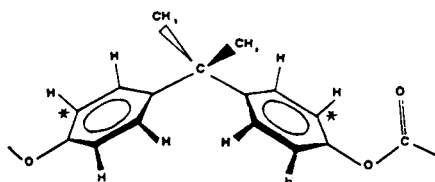


그림 26. BPA-PC의 반복 단위

6.1 BPA-PC의 분자 운동^{22~25}

전이 현상은 분자 운동과 밀접하게 연관되어 있다. 예를 들어 이차전이 현상은 crank-shaft 운동, phenyl ring 회전, 측쇄의 운동 등과 연관이 있다. BPA-PC는 T_g ($\sim 145^\circ\text{C}$)에서 약 250°C 이하의 온도, 즉 약 -105°C 까지 상당한 충격 강도를 나타낸다. 그리고 -100°C 근처에서 특별히 뚜렷한 이차 전이를 보인다. 따라서 물질(높은 충격 강도)

과 glass 상태에서의 빠르고 강한 운동과의 관계를 규명하려는 시도가 오랫동안 계속되어 왔다.

NMR을 사용한 연구는 주로 CSA 선형분해 분석과 중수소를 사용한 선형분해 분석을 중심으로 이루어졌다. 그림 26의 * 위치에 ^{13}C 를 증가시킨 시료의 여러 온도에서의 CSA 선형분해를 그림 27에 보였다. 이를 해석하여 저온에서도 상당한 phenyl ring 운동이 있으며, 그 운동 형태는 180° flip과 약 $30 \sim 40^\circ$ 의 각도 이내에서 진동하는 'wiggling'이 합해진 것으로 결론내릴 수 있었다. 그러나 남은 문제는 bulk 물성을 설명하기 위해서는 국부적인 운동에 대한 증거만으로는 불충분하며, 상당한 정도의 분자간 또는 분자 내의 상호적인 운동에 대한 증거가 필요하다는 것이다. 이를 해결하기 위해 PC에서의 '결합'의 확산에 대한 모델이 제시되어 있으며,²² 여러 종류의 조절된 구조를 갖는 PC 공중합체를 만들어 dynamic mechanical analysis를 통하여 상호적인 운동의 증거를 제시한 연구도 있다.²⁶

최근의 PC에 대한 NMR 연구는 2차원 교환 NMR 분광법(2D Exchange NMR spectroscopy)를 통해서 이루어지고 있다(그림 28).²⁷ 이 방법으로 중수소가 치환된 시료에 대한 PC의 phenyl ring의 운동을 규명한 결과 이전에 '180° flip'이라 생각되었던 것이 실은 120° 이하의 각도로 재배향되는 현상임을 밝혔다. 그리고 stress 하에서는 phenyl ring의 'flip' 운동이 더욱 덜 제한적이 됨을 또한 알아내어서 bulk 물성과 분자 운동과의 관계를 확인할 수 있었다.

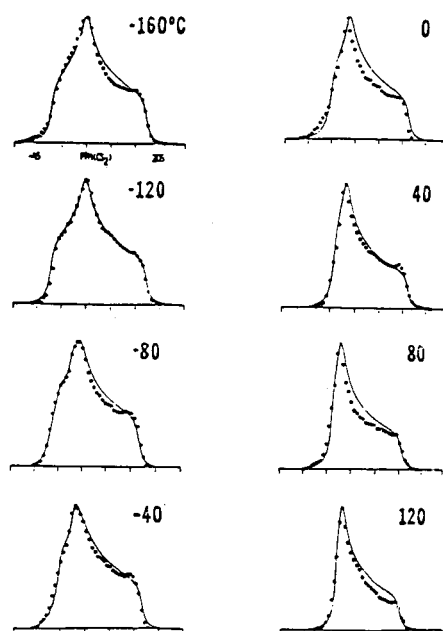


그림 27. 온도에 따른 BPA-PC의 CSA 선형분해. 실선은 fitting 결과임.

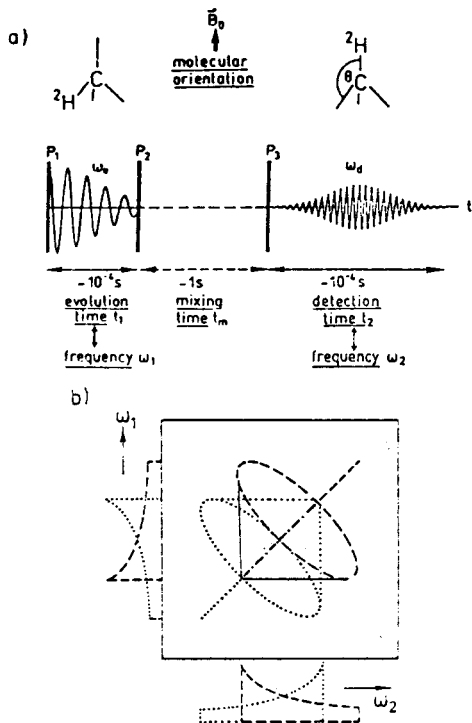


그림 28. 2차원 교환 NMR 분광법. (a) 펄스열. (b) Powder에 대한 ^2H 2차원 교환 스펙트럼.

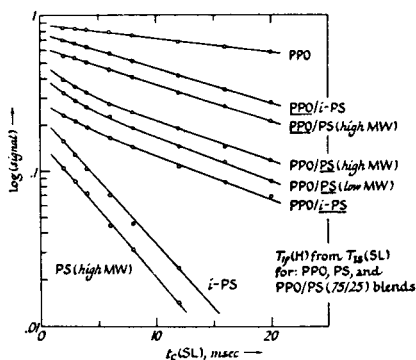


그림 29. PPO/PS 블렌드에 대한 CP 실험 결과. 이 곡선의 기울기로부터 PPO, PS 및 수종의 75 : 25 PPO/PS 블렌드의 주쇄 탄소에 붙어있는 수소들에 대한 $T_{1\rho\text{H}}$ 를 알 수 있다. 블렌드의 경우 밀출친 성분에 대한 데이터가 주어져 있다.

6.2 PPO/PS 블렌드²⁸

PPO/PS 블렌드의 상용성 연구는 주로 선형태 분석과 $T_{1\rho\text{H}}$ 를 중심으로 행해진다. 우선 선형태 분석에서, 블렌드의 각 성분의 선형태와 단일 중합체의 해당 선형태가 다르다는 사실이 발견되었다. 그런데 선형태는 비교적 짧은 범위의 효과에 의해서 변형되므로 일차적으로 PPO와 PS는 개개의 쇠(chain)와 쇠끼리 혼합된다는 결론을 내릴 수 있

다.

$T_{1\rho\text{H}}$ 데이터는 그림 29에 보여져 있다. 여기서 보면 $T_{1\rho\text{H}}$ 는 블렌드에서 스핀 확산에 의해 거의 평균화되어 있으며, 따라서 PPO/PS가 상당한 intermixing을 하고 있음을 알 수 있다. 그러나 PS를 관측할 때 약간의 변곡이 존재하며 PPO/i-PS(isotactic)에서보다 PPO/PS(amorphous)에서 더 심하다. 따라서 intermixing이 완전하지는 않고 특히 PPO/PS에서 작은 PS 도메인들이 존재할 가능성이 있다는 결론을 내릴 수 있다.

7. NMR Imaging

여러 방향에서 얻어진 여러개의 1차원 투영(projection) 함수에서 원래의 2차원 함수를 얻어내는 것을 수학적으로 Radon Transform 또는 '투영으로부터의 재구성(reconstruction from projections)'이라 한다. 이것은 X-ray에 적용이 되어서 X-ray CT(computed tomography) 또는 CAT(computer assisted tomography)라고 불리는 아주 중요한 기법을 가능하게 하였다. NMR을 사용해서도 같은 결과를 얻을 수 있음을 Lauterbur가 실험적으로 증명했 것이 1972년의 일이다.²⁹ 이 새로운 방법의 의학에의 적용 가능성을 발견한 많은 학자들이 이론, 기기, 기법 등의 다 방면에서 대단한 발전을 이룩해 놓았다. 참고로 의학 분야에서는 MRI(Magnetic Resonance Imaging)이라는 명칭이 일반적으로 사용된다.

재료 분야에서는 주로 보통의 NMR 기기에 몇가지 장비를 부착하여 사용하는 micro-imaging 또는 mini-imaging 기법을 사용한다. NMRI는 재료의 비파괴 분석 및 검사에 이용할 수 있다. 물질의 내부의 각 지점에 관한 즉 '공간 분해능(spatial resolution)'을 가진 -NMR 파라미터 형태의 정보를 비파괴적으로 얻을 수 있다는 사실은 다음을 포함한 여러 재료 연구에서의 응용 가능성을 암시한다.^{30~33}

- 액체의 흡수와 확산
- 열적 경사(thermal gradient)에 의한 구조 변화
- 결함 및 틈새
- 비균질 혼합물
- 물질간의 상호작용
- 화학적 분해에서의 불균일
- 조성 변화
- 분자 이동성의 차이

7.1 NMRI의 원리^{34~37}

보통의 NMR 분광법과 비교해서 NMRI에서 가장 중요한 개념은 경사 자장(gradient field)이다.

NMR 분광법에서는 시료 전체에 균일한 외부 자장을 가한다. 따라서 관측되는 signal의 진동수는 시료 내부의 국소 자장의 함수로 나타나며(식 1과 2 참조), 그들이 화학

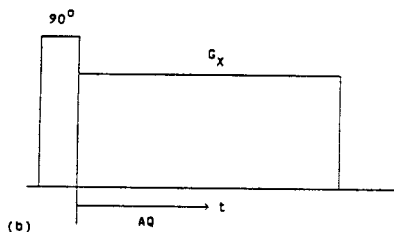
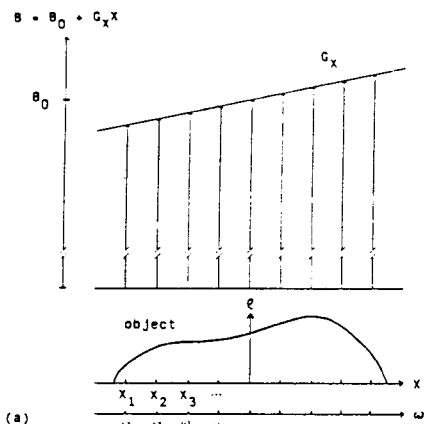


그림 30. 1D NMR 실험. 경사 자장 G_X 를 적용함으로써 공명 주파수가 거리의 함수가 된다. (b)에 해당하는 펄스열을 보였다. 90° 펄스 후에 경사 자장이 걸리며 signal이 관측된다.

이동을 포함한 화학적·물리적 구조에 대한 정보를 함유하고 있기 때문에 분광법으로서의 유용성이 부여된다.

반면에 NMR에서는 signal이 거리의 함수로 나타나야만 한다. 여기서는 화학이동이 한가지 뿐인 경우를 고려하면 편리하다. 따라서 지금부터 H_2O 를 관측한다고 가정하기로 하자. 만일 균일한 자장을 사용하여 1H 를 관측하면 단일 피크만 나타날 것이다. 그림 30에 가상의 1차원(1D) NMR 실험을 보였다. 가상의 1D 물체(정확히는 내부의 H_2O)가 거리에 따라 그림에 보인 밀도 분포를 갖고 있다고 하자. 외부 자장의 방향을 Z방향이라 하고, 그에 수직인 방향을 각각 X 및 Y 방향이라고 정의한다. NMR기에는 외부 자장의 중심에서 +X 방향으로 갈수록 자장의 세기가 커지도록 design된 코일('X 경사 코일')이 설치되어 있다. 따라서 전체 자장은

$$B = B_0 + G_X Y \quad (14)$$

으로 주어진다. G_X 는 비례 상수이지만 '경사 자장 G_X ' 또는 ' G_X 자장'에서처럼 경사 자장의 이름으로 사용된다. 이렇게 하면 각 지점 $X=X_i$ 에 있는 H_2O 의 진동수가 X에 비례하게 된다. 각 진동수 성분의 세기는 물론 X_i 위치의 H_2O 밀도(엄밀하게는 1H 의 밀도)에 비례한다. 이러한 시

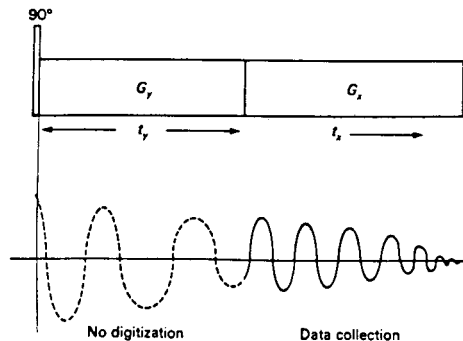


그림 31. 2D NMR 실험. 이런 실험을 2D fourier zeugmatography라고 부른다.

간의 함수인 signal을 F.T.를 통하여 각 진동수 성분으로 분해하면 일종의 스펙트럼이 얻어지며, 진동수가 곧 X에 비례한다는 사실을 상기하면 거리에 따른 H_2O 밀도의 분포를 mapping 해낸 것이 된다. 이것이 곧 NMR image가 된다.

NMR 기기에는 X 경사 코일 뿐만 아니라 Y 및 Z 경사 코일도 설치되어 있다. 경사 자장 $G_{i(i=X,Y,Z)}$ 란 외부 자장의 중심에서 +i 방향으로 갈수록 자장이 G_i 에 비례하여 커진다는 것에 주목해야 한다.

2D NMR의 경우에는(역시 가상의 2D 물체를 가정하자) G_X 와 함께 G_Y 가 사용된다. 그림 31에 2D NMR 펄스열의 한 예를 보였다. 이것은 위의 설명한 1D의 경우의 단순한 2D 확장으로 볼 수 있다. t_Y 를 바꾸어 가면서 t_X 의 함수로 signal(FID)을 얻은 후 2D FT를 통해서 image를 얻는다. G_Y 자장이 걸린 동안 각 1H 이 Y 위치에 대한 정보를 기억하게 되며 이를 'phase encoding' 또는 단순히 'encoding'이라 부른다. 그리고 G_X 자장이 걸린 동안 FID를 측정하며 이를 'frequency encoding' 또는 'reading'이라 부른다.

여기서 실제적인 삼차원의 물체에 주목해 보자. 이와같은 2D NMR image를 얻으려면 시료의 특정한 Z평면('slice')에서만 signal이 정의되어야 한다. Z 경사 자장 G_Z 을 걸면 1H Larmor 진동수가 Z에 의존하게 된다. 이때 좁은 진동수 영역(중앙 진동수: ν_p , 폭: $\Delta\omega_p$)의 성분만을 함유하고 있는 소위 선택적 펄스(selective pulse 또는 soft pulse)를 가하면 Larmor 진동수가 그 영역에 해당하는 핵들만이 공명현상을 일으키게 된다. $\Delta\omega_p$ 가 충분히 작으면 평면이 정의되며, 이러한 과정을 평면 선택(slice selection)이라 한다. 여기서 $\Delta\omega_p$ 가 작지만 유한하기 때문에 평면의 두께 방향으로 진동수의 분포, 환언하면 phase의 분포가 발생하여 signal들이 서로 상쇄된다. 따라서 phase를 맞추기 위하여('rephasing')같은 진폭을 가졌으나 부호가 반대인 역(inverse) 경사 자장을 적용한다.

그런데 그림 31의 방법은 signal이 t_Y 시간 이후에 이루어

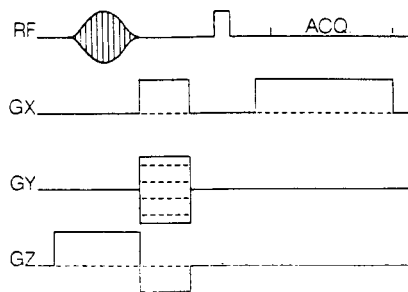


그림 32. Spin-echo imaging의 펄스열.

여기므로 T_2 decay에 의해 잡음 수준으로 감소될 가능성이 있다. 따라서 이 문제를 극복하기 위해 잡음 수준으로 감소될 가능성이 있다. 따라서 이 문제를 극복하기 위하여 어느 정도 시간 후에도 signal이 echo 형태로 다시 나타나는 방법인 spin-echo 펄스열을 도입한다(그림 32). 이를 spin-echo imaging이라 부른다. 여기서 encoding시 G_y 경사 자장을 적용하는 시간을 변수로 하는 대신 같은 효과를 그 진폭을 변수로 하여 얻는다. 실제 실험에서는 G_y 를 정해진 횟수(대개 256번) 바꾸어가면서 각 경우에 대해서 그림 32에 보인 펄스열을 적용한다. 관여하는 대표적인 실험 변수로는 펄스열 간의 시간 TR 및 spin echo 시간 TE가 있으며 이들과 T_1 및 T_2 와의 상대적인 크기가 signal의 최종 크기를 결정해 준다.

현재 실험적으로 얻어지는 slice의 두께는 mm 수준이고, 공간 분해능은 대개 수십 μm 수준이며 수 μm 수준을 달성하려고 시도 중이다. NMR 분광법에서와 마찬가지로 펄스열에 따라 다양한 종류의 NMRI 기법이 가능하다. 그리고 ^{13}C , ^{19}F 등의 다른 종류의 핵을 이용하여 image를 얻거나,^{38,39} 고무를 위시한 고체 상태 시료에서 MAS나 동핵 decoupling 펄스열 등을 사용하여 유용한 image를 얻고자 하는 시도가 계속되고 있으며,^{40,41} 통상 수분 내지 수십분 걸리는 NMRI 측정 시간을 단축시키고자 기계적으로 진동 또는 회전하는 경사 자장을 사용하거나 새로운 펄스열을 사용하는 방법들이 제안, 사용되고 있다.^{42,43}

3차원 물체의 전체 image는 평면의 위치를 바꾸어가면서 2D NMRI를 반복하는 방식으로 얻을 수도 있고, 한꺼번에 3D NMRI를 행하여 얻을 수도 있다.⁴⁴

7.2 NMRI에서 얻을 수 있는 정보

위에서는 단지 핵의 밀도(이를 spin density라 부름)만을 언급했으나 NMR signal의 크기에는 당연히 다음과 같은 NMR 파라미터가 관여한다: (i) spin density, (ii) T_1 , (iii) T_2 , (iv) 핵의 확산/이동 속도, 그리고 (v) 화학이동. 이 파라미터들은 시료 내의 온도, stress, 유동성(mobility) 등의 물성의 함수로 나타나므로 결국 NMRI를 통해서 이들의 공간적 분포까지도 측정할 수 있게 된다.

NMRI는 TE와 TR 등의 실험 변수를 조정함으로써 얻

어지는 image의 모양이 달라지므로 원하는 정보를 강조시킬 수 있는 장점을 갖고 있다. 구체적으로, signal은 TR/T_1 및 TE/T_2 에 의존한다. 따라서 두가지 이상의 T_1 (또는 T_2)를 가진 핵들이 있을 경우 TR이나 TE를 조절하여 signal의 강도를 변경시킬 수 있다. 이렇게 하여 spin density, T_1 또는 T_2 를 강조하는 image를 각각 얻을 수 있다. 이런 image들을 각각 spin density-weighted image, ... 등과 같이 부른다.

공간 분해능을 가진 화학이동의 정보를 얻을 수 있는 화학이동 imaging도 가능하지만 대개의 경우 그 정보가 충분치 못하고 오히려 화학이동이 보통의 image에 일종의 artefact로 나타나므로 그다지 유용하지 못하다.

Image가 얻어지면 그로부터 효과적으로 정보를 얻어내고 발표하기 위해서 통상의 스펙트럼 처리 기법들 뿐만 아니라 image 데이터 처리 기법을 또한 적용하여야 한다.⁴⁵ 주로 image 강화(enhancement) 기법, 기하학적인 처리, segmentation 기법, 그리고 Fourier 분석 등이 사용된다.

7.3 NMRI의 응용 예

확산 연구와 elastomer 연구를 예로 하여 NMRI의 응용에 대해 살펴보기로 한다.



그림 33. Methanol에 담긴 3 cm 지름의 PMMA의 NMR Image(30 $^{\circ}\text{C}$). 왼쪽은 담근 직후에, 그리고 오른쪽은 48시간 이후에 측정된 것이다. 밖의 흰 부분이 순수 methanol이며, 안의 검은 부분이 PMMA에 해당되며 고체 상태이기 때문에 signal이 0이다. 사이의 옅은 부분이 PMMA 내부의 methanol이다(오른쪽 그림).

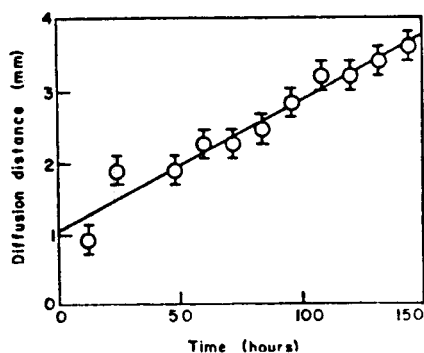


그림 34. 시간에 따른 methanol의 흡수 길이.

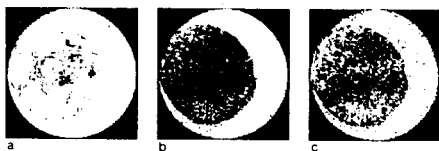


그림 35. 1,4-dioxane에 침지된 가황 polybutadiene 고무의 spin-echo image. (a) TE=30 ms. (b) TE=70 ms. (c) (a)와 (b)를 포함한 데이터를 사용하여 계산한 T_2 image : 각 pixel의 강도는 T_2 에 비례함.

NMRI는 물체 내에 존재하는 액체의 분포 뿐만 아니라 그의 물리적인 상태를 mapping하는 이상적인 방법이다. 따라서 특히 고체 내의 액체의 확산과 흡착 등의 과정 연구에 적합하다.⁴⁶ 다른 확산 연구 기법들에 비해서 NMRI는 측정을 위해서 확산 과정을 방해하지 않아도 된다는 중요한 장점을 가지고 있다.

PMMA/methanol system⁴⁷은 전형적인 Case II 확산 과정에 따른다고 알려져 있다. 그림 33에 PMMA를 methanol에 담근 직후와 48시간 이후에 측정한 NMR image를 보였다. 그림 34는 측정된 methanol의 흡수 길이를 시간의 함수로 plot한 결과이다. Case II 확산 과정의 한 특징인 직선 관계가 얻어졌다. 그리고 접선이 0가 아닌 사실로부터 초기에는 Fickian 확산이 진행된다는 결론을 내릴 수 있다.

Elastomer들은 분자 운동이 활발하여 고체 상태에서도 비교적 쉽게 균질성을 얻을 수 있다. 따라서 NMRI의 좋은 연구 대상이 된다.^{48~52} 특히 porosity나 mixing, ageing 또는 상분리에 미치는 불균일성 문제를 다룰 수 있으며, 나아가서는 가교 밀도 분포의 문제에까지 접근해 볼 수 있다. 한 예로서 1,4-dioxane에 이들 동안 침지시킨 가황 polybutadiene 고무의 NMR image를 그림 35에 보였다.⁵¹ a와 b는 TE를 변화시킨 효과를 보인다. 여기서 검은 점들은 artefact로서 공기 방울에 의한 것이다. 충분히 평온된 상태에서 이와 같은 signal의 변화가 관찰되는 것은 명백히 시료의 불균일성 때문이다. 이 불균일성은 불충분한 mixing, 열적 경사, 또는 가교 구조의 차이 등과 연관시킬 수 있다.

8. 결 론

고체 상태 NMR은 가교 system 연구, 기타 불용성 시료들의 분석 등의 관점에서 상업 고분자 연구 및 개발에 유용하게 사용될 수 있으며, 고분자의 고체 상태에서의 분자 운동과 전이 현상과의 관계 연구, 신규 고분자 분석, 블렌드 및 블럭 공중합체들의 상분리 및 분자간 상호작용 연구, 계면 연구 등의 측면에서 고분자 과학 분야에 필수

적인 도구라 할 수 있다. NMR Imaging을 재료 연구에 사용하는 것은 아직 그다지 알려져 있지 않지만 비파괴 검사 방법이며 그 signal이 갖는 물리화학적 정보가 우수하기 때문에 특히 유기물질의 내부에서 일어나는 현상을 규명하는데 아주 유용하다. 본 연재를 계기로 이러한 분야에서의 연구가 활발해졌으면 하는 바램이다.

참 고 문 헌

1. M. Mehring, "Principles of High Resolution NMR in Solid", 2nd Ed., Springer-Verlag, Berlin, 1983.
2. C. A. Fyfe, "Solid State NMR for Chemists", C. F. C. Press, Guelph, Ontario, Canada, 1983.
3. R. A. Komoroski, "High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk", VCH Publ., Deerfield Beach, Florida, 1986.
4. R. Voelkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 1468 (1988).
5. M. Andreis and J. L. Koenig, *Adv. Polym. Sci.*, **89**, 69 (1989).
6. J. R. Lyerla, in "Methods in Experimental Physics", Vol. 16A, 1980, Ch. 4.
7. M. A. Gomez, H. Tanaka, and A. E. Tonelli, *Polymer*, **28**, 2227 (1987).
8. J. W. Jelinski, *Chem. Tech.*, **1986**, 312 (1986).
9. M. Andreis, J. Liu, and J. L. Koenig, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **27**, 1389 (1989).
10. A. M. Zaper and J. L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 252 (1987).
11. R. E. Wasylshen, in "NMR Spectroscopy Techniques", C. Dybowski and R. L. Lichter, eds., Marcel Dekker, New York, 1987, Ch. 2.
12. L. W. Jelinski, J. J. Dumais, and A. K. Engel, *Macromolecules*, **16**, 403 (1983).
13. R. Kitamura, in "Methods in Stereochemical Analysis", Vol. 6, T. Yoshito and A. P. Marchand, eds., VCH, Weinheim, 1986.
14. F. Noack, *NMR-Basic Principles and Progress*, **6**, 83, 1971.
15. F. A. Bovey and L. W. Jelinsky, *J. Phys. Chem.*, **89**, 571 (1985).
16. R. T. Bailey, A. M. North, and R. A. Pethrick, "Molecular Motion in High Polymers", Oxford Univ. Press, Oxford, 1981.
17. D. W. McCall, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 223 (1971).
18. H. W. Spiess, *Adv. Polym. Sci.*, **66**, 23 (1985).
19. R. Hentschel, H. Sillescu, and H. W. Spiess, *Polymer*, **22**, 1516 (1981).
20. C. S. Yannoni, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 201 (1982).
21. J. Clauss, K. Schmidt-Rohr, and H. W. Spiess, *Acta Polymer*, **44**, 1 (1993).
22. A. A. Jones, *Macromolecules*, **18**, 902 (1985).
23. J. F. O'Gara, et al., *Macromolecules*, **18**, 1117 (1985).
24. K. K. Ngai, et al., *Macromolecules*, **24**, 61 (1991).
25. J. J. Connolly, P. T. Inglefield, and A. A. Jones, *J. Chem. Phys.*, **86**(12), 6602 (1987).
26. J. Y. Jho and A. F. Yee, 고분자학회 1992 추계 초록집, p. 60.
27. H. W. Spiess, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **21**, 131 (1991).
28. E. O. Stejskal, J. Shaefer, M. D. Sefcik, and R. A. McKay, *Macromolecules*, **14**, 275 (1981).
29. P. C. Lauterbur, *Nature*, **242**, 190 (1973).

30. J. M. Listerud, S. W. Sinton, and G. P. Drobny, *Anal. Chem.*, **61**(1), 23A (1989).
31. W. P. Rothwell, D. R. Holecck, and J. A. Kershaw, *J. Polm. Sci., Polm. Lett. Ed.*, **22**, 241 (1984).
32. W. P. Rothwell and P. P. Gentempo, *Bruker Report*, **1**, 46 (1985).
33. A. O. K. Nieminen, J. Liu, and J. L. Koenig, *J. Adhesion Sci. Tech.*, **2**(6), 407 (1988).
34. S. L. Smith, *Anal. Chem.*, **57**(4), 595A (1985).
35. J. L. Koenig, "Spectroscopy of Polymers", American Chemical Society, 1992.
36. W. P. Rothwell, *Applied Optics*, **24**(23), 3958 (1985).
37. W. S. Hinshaw and A. H. Lent, *Proc. IEEE*, **71**(3), 338 (1983).
38. N. M. Szeverenyi and G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.*, **60**, 460 (1984).
39. D. W. Kormos, H. N. Yeung, and R. C. Gauss, *J. Magn. Reson.*, **71**, 159 (1987).
40. F. De Luca and B. Maraviglia, *J. Magn. Reson.*, **67**, 169 (1986).
41. G. C. Chingas, J. B. Miller, and A. N. Garroway, *J. Magn. Reson.*, **66**, 530 (1986).
42. W. Hanicke, K.-D. Merboldt, and J. Frahm, *J. Magn. Reson.*, **77**, 64 (1988).
43. K. Sekihara, *IEEE Trans. Medical Imaging*, **MI-6**(2), 157 (1987).
44. A. Maudsley, *J. Magn. Res. Med.*, **2**, 1985.
45. J. Liu, "Data Processing Techniques in Nuclear NMR Resonance Imaging of Polymeric Materials", Ph. D. Dissertation, Case Western Reserve University, 1989.
46. T. Asakura, et al., *Macromolecules*, **24**, 620 (1991).
47. L. A. Weisenberger and J. L. Koenig, *J. Polym. Sci.*, **C27**, 55 (1989).
48. C. Chang and R. A. Komoroski, *Macromolecules*, **22**, 600 (1989).
49. P. Blumler and B. Blumich, *Macromolecules*, **24**, 2183 (1991).
50. L. Garrido, et al., *Macromolecules*, **24**, 4067 (1991).
51. R. S. Clough and J. L. Koenig, *J. Polym. Sci., Lett. Ed.*, **27**, 451 (1989).
52. M. Krejsa and J. L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 635 (1991).

“다음호에는 열분석관련 기술강좌가 연재됩니다.”

○한국 피엔지(주) 사원모집○

1. 모집부문 및 응시자격

부 문	부 서	직 종	전 공 분 야	인 원	자 격
신입 및 경력사원	과 학 기 술 부	환경기술 및 환경정책	화학공학 환경공학 및 이와 관련학과	○명	· 석·박사 학위 소지한 분 · 군필 및 면제된 분 · 해외여행에 결격사유 없는 분

* P&G 일본지사 연수기회 부여(약 2년)

2. 전형방법

- 1차 : 서류전형
- 2차 : 적성검사 및 영어시험
- 3차 : 면접 ※ 각 단계별 합격자는 개별통보함

3. 제출서류

- 국문자필 이력서(이력서 우측상단에 응시부서/전화번호 명기)
- 자기소개서(경력사원은 경력중심으로 기술)
- 최종학교 전학년 성적증명서

4. 접수마감일 및 접수처

- 접수마감일 : 1993년 10월 15일(금)
- 접 수 처 : 서울특별시 서대문구 충정로 3가 368
 종근당빌딩 9층 우편번호 120-013
 과학기술부 공학박사 안중우(Tel : 393-9821)