

## Structural Deformation of PBT-co-PTMO copolymer

백광현, 이한섭

인하대학교 섬유공학과

PEE(Poly(ether ester))계의 열가소성 탄성체인 PBT-co-PTMO는 hard segment인 PBT와 soft segment인 PTMO의 두 개의 서로 다른 segment로 구성되어 있는 block copolymer이다. 이 고분자는 서로 다른 segment들 간의 열동력학적 불친화성 때문에 고체상의 상분리 구조를 가지고 있다. 이런 상분리 구조에서는 hard segment들이 모인 hard domain이 물리적 가교점 역할을 하며, 유연한 soft segment들로 구성된 soft domain과 더불어 탄성적인 성질을 나타내게 된다. 따라서, 상분리 구조는 곧 물리적 성질과 깊은 관련을 갖게 되며 이러한 내부 구조의 연구를 통해 물리적 성질을 예측하고 조절할 수 있게 된다.

본 실험에서는, 서로 다른 상분리 구조를 가지는 시료에 미치는 외부장력의 영향을 관찰하였다. 이 변화과정 중 두드러진 현상은 lamella의 orientation에 의한 negative orientation 현상과 lamella 깨짐에 의한 long period 감소 현상이다.

Drawing 초기에는 분자 chain축이 drawing direction으로 배향하려 하기 보다는, chain 축에 수직하게 놓인 lamella의 장축이 먼저 배향하려 하기 때문에, 결과적으로 분자 chain축은 drawing direction과 수직으로 배향하게 된다. 이와같은 negative orientation 현상은 IR dichroism 방법을 통해 관찰된 바 있으며, 이 거동이 lamella의 orientation에 의한 현상임을 SAXS로부터 확인하였다. 그림 1. 은 100% drawing 시킨 후 relaxation시킨 sample을 가지고 drawing direction에 대해 0°, 45°, 90° 각도로 SAXS spectrum을 얻은 것이다. 0° 방향 spectrum의 peak maximum이 사라지는 것으로부터 negative orientation 현상을 확인할 수 있었다.

Draw ratio를 증가시키면, hard segment에 장력이 작용되어 lamella (특히, negative oriented lamella)가 강한 stress를 받게 되며, 결국 lamella breaking 현상이 나타난다. 이 high stressed drawn sample은 relaxation 후 undrawn sample보다 더 작은 long period 값을 갖는데 이는 interlamella space내에 녹아 있는 hard segment의 길이분포 변화와 soft segment가 interlamella space 밖으로 나가려는 driving force의 상대적 증가 효과에 의한 것으로 생각된다. (그림 2.)

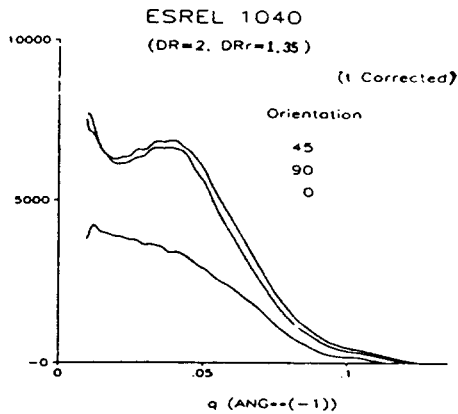


그림 1. SAXS spectrum of 100 % drawn & relaxed 1040

### Long Period Variation (SAXS) ( 0 degree scanning )

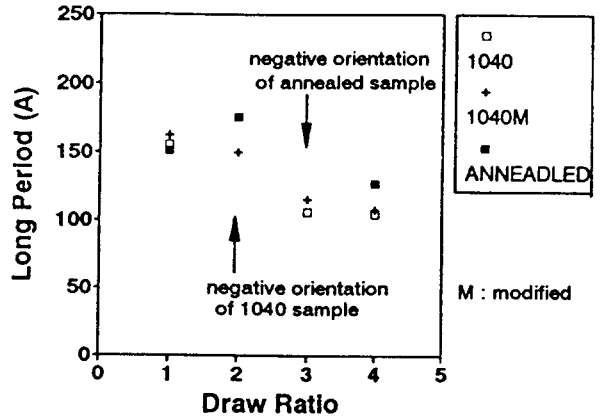


그림 2. Long period variation of undrawn & drawn each sample

앞서 말한 deformation 과정이 상분리도(DPS) 변화에 따라 어떻게 달라지는지를 관찰하기 위해, aliphatic chain extender에 수 %의 aromatic chain extender를 첨가하여 DPS 및 결정화도 등을 감소시킨 modified sample과 annealing에 의해 DPS를 향상시킨 annealed sample의 거동을 관찰하였다. Modified sample은 비록, unmodified sample과 같은 量의 hard segment를 가졌다해도, DPS 및 lamella stability 등이 떨어지기 때문에 negative orientation을 나타내지 못하였으며, annealing에 의해 lamella stability를 증가시킨 annealed sample의 거동 관찰은, long period 변화에 있어서 interlamella space內的 hard segment들이 상당히 중요한 영향을 끼치고 있다는 사실을 확인시켜 주었다.

위와 같은 과정들을 거친 sample들은, DPS 등에 따라 그 정도의 차이는 있지만, 결국에는 초기 isotropic state 때 보다는 상당히 안정된 fibrillar structure를 갖게 되며, 이 안정된 구조에서는 additional drawing에 의한 long period의 변화는 없을 것으로 예상된다.