

편광 적외선 스펙트럼을 이용한 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 필름 연신과정에서의 분자쇄 배향거동 분석

김갑진, 배준형, 김영호*, 윤기종**

경희대학교 섬유공학과, *충실대학교 섬유공학과, **단국대학교 섬유공학과

1. 서론

고분자를 필름이나 섬유로 만들어 연신시키면 분자쇄가 배향을 하게 되며, 이러한 배향도는 그 시료의 강도와 같은 물성에 큰 영향을 주기 때문에 연신에 따른 분자쇄의 배향도 변화를 알아야 한다. 이렇게 연신에 따른 분자쇄의 배향도의 변화를 관찰함으로써 연신 과정 중에 발생하는 분자쇄의 연신 방향으로의 배열기구를 보다 잘 이해할 수 있다. 연신에 따른 배향도의 변화를 연신과 동시에 측정하는 방법으로는 편광현미경에 의한 복굴절 측정법[1]이 있으나 이 방법은 결정영역과 비결정영역의 분자의 배향의 차이를 알 수 없고 시료 전체의 평균적인 분자쇄의 배향에 대한 정보만을 얻는 단점이 있다. X-ray 회절을 통하여서도 시료의 분자배향을 구할 수 있지만[2], 이 경우에는 결정의 배향밖에 구할 수 없고 연신과 동시에 측정이 어렵다는 단점이 있고, laser 산란의 H_v 와 V_v pattern 변화의 측정을 통하여서도 분자의 배향의 변화를 측정할 수 있지만[3] 이 경우에도 구상의 결정의 변형에 대한 정보밖에 알 수 없는 단점이 있다. Sonic modulus의 측정을 통하여서는 시료의 비결정영역의 분자배향에 대한 정보를 알 수는 있지만[4] 연신과 동시에 측정이 어렵다는 단점이 있다. 하지만 특정 피크를 잘 선정하여 편광 적외선 스펙트럼을 측정하는 경우 결정과 비결정영역 또는 특정 화학결합의 연신에 따른 분자배향 거동을 독립적으로 관찰할 수 있고, 연신과 동시에 측정이 가능하다는 장점이 있다[5]. 본 연구에서는 연신에 따른 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)(PTMT) 분자쇄의 배향거동을 편광 적외선 스펙트럼의 측정으로 관찰하였다.

2. 실험

2.1 시료

PTMT chip을 용융온도 이상에서 용융압착한 후, 얼음물에서 급랭시켜 만든 무정형 필름시료를 사용하였다. 이때 사용한 PTMT chip의 고유 점도는 0.85 dl/g, 유리전이온도(T_g)는 41°C, 냉결정화온도(T_c)는 68°C이었으며 용융온도(T_m)는 228°C이었다.

2.2 적외선 분광스펙트럼의 측정

위의 과정을 거쳐 준비된 PTMT 필름 시료를 Bruker사의 IFS-66V FT-IR spectrometer를 사용하여 resolution 2cm⁻¹, scan수 32로 4000~600cm⁻¹ 영역의 흡광도 스펙트럼을 얻어 분석에 이용하였다. 시료의 연신과 동시에 흡광도 스펙트럼을 얻기 위하여 소형 extensometer를 제작하여 사용하였다. 또한 연신과정중의 MD(machine direction)와 수평, 수직방향의 편광 적외선 흡수스펙트럼을 얻기 위해 Perkin-Elmer사의 gold-wire grid polarizer를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

알려져 있는 PTMT의 적외선 흡수스펙트럼의 특성밴드[6]중 대표적인 σ 밴드[2965cm⁻¹(CH₂의 비대칭 신축진동), 2901cm⁻¹(CH₂의 대칭 신축진동), 1724cm⁻¹(C=O 신축진동), 948cm⁻¹(CH₂ rocking)]와 π 밴드[1357cm⁻¹(CH₂ wagging A_g mode), 1034cm⁻¹(glycol unit의 C-C 신축진동), 938cm⁻¹(CH₂ rocking)]의 광이색성(dichroism)의 변화를 Fig.1과 Fig.2에 각각 나타내었다. Fig.1에 나타난 CH₂의 비대칭 신축진동(σ 밴드, 2965cm⁻¹)과 신축진동(σ 밴드, 2901cm⁻¹)의 두 피크는 다른 진동모드와의 coupling이 없이 거의 순수하게 신축진동에만 관여하므로 분자쇄의 입체배좌 변화에 거의 무관하고 결정영역이나 비결정영역에서의 피크의 위치나 흡광도의 차이가 없기 때문에 시료의 평균 배향도를 구하는데 유용하게 쓰인다. 일축

연신한 시료의 연신 방향에 대한 분자쇄의 평균 배향도를 구하기 위하여 이 특성 밴드를 사용하는 경우에 CH₂의 transition moment가 연신 방향과 수직방향으로는 random하게 배열한다는 가정을 하여야 한다. 만일 그렇지 않고 transition moment가 필름표면에 대해 선택적인 배향을 갖는 경우에는, CH₂의 비대칭 신축진동과 대칭 신축진동의 광이색성의 변화는 연신에 따른 분자쇄의 배향거동 이외에 transition moment의 연신 방향과 수직방향으로의 배향도에도 의존하기 때문에 정확한 분자쇄의 배향도를 구할 수 없다[7]. 또한 Fig.1에 연신에 따른 C=O carbonyl (σ 밴드, 1724cm⁻¹) 밴드의 광이색성 변화와 CH₂의 rocking 밴드중 하나인 948cm⁻¹ 피크의 광이색성 변화를 나타내었는데, 신도가 약 80%부터 170%까지는 신장에 따라 이색성이 급격히 감소하다가 그 이후로 감소 폭이 급격히 줄어들음을 알 수 있다.

Fig.2에는 π 특성을 갖는 1357cm⁻¹ 밴드와 glycol C-C stretch (1034cm⁻¹) 밴드, 그리고 σ 특성의 948cm⁻¹ 피크와는 달리 π 특성을 갖는 CH₂의 rocking 밴드중 하나인 938cm⁻¹ 피크의 광이색성 변화를 연신비에 대하여 나타내었다. 연신의 초기에는 거의 변화를 보이지 않다가 약 90%정도부터 180%까지는 급격한 증가를 보여주고 그 이후로는 다시 거의 변화가 없음을 보여주고 있다.

한편, 적외선으로부터 측정된 광이색성은 분자의 구조나 고분자의 배향을 분석하는데 매우 중요하며 다음과 같이 정의된다[8,9].

이상적인 완전한 일축 연신을 하여 그 고분자의 분자쇄가 연신 방향에 대해 평행하다고 가정하였을 때, 어떤 진동수 ν 에서 흡수기의 진동에 대한 transition moment가 분자축과 어떤 각(α_ν)을 이루고 있다고 하면, 이 때의 광이색비(dichroic ratio) D_ν 는 다음 식 (1)과 같이 표시된다.

$$D_\nu = 2 \cot^2 \alpha_\nu \quad (1)$$

이때 α_ν 는 0°에서 90°까지의 값을 가질 수 있으므로 D_ν 는 ∞ 에서 0까지의 값을 가지게 되고, $D_\nu=1$ 이라면 즉, 광이색성이 없다면 $\alpha_\nu=54.44^\circ$ 의 값을 가지게 된다. 그러나 실제로 분자쇄의 배향은 연신 방향과 완전히 평행할 수 없고, 분자쇄가 일축으로 완전히 배향된 부분(f)과 나머지는 완전히 random하게 되어 있는 부분($1-f$)으로 되어 있다고 생각할 수 있으므로, 측정 광이색비 D 는 다음 식 (2)와 같이 구해진다.

$$D = \frac{1 + (1/3)(D_\nu - 1)(1 + 2f)}{1 + (1/3)(D_\nu - 1)(1 - f)} \quad (2)$$

위의 식 (2)는 다음과 같이 식 (3)으로 바꾸어 쓸 수 있는데,

$$f = \frac{(D - 1)(D_\nu + 2)}{(D + 2)(D_\nu - 1)} \quad (3)$$

여기서 D 는 원하는 흡수밴드의 광이색비의 측정값이다.

이때 f 는 Frasier의 배향함수(orientation function)[10]로, X-ray 회절을 이용하여 구할 수 있는 Hermans의 배향함수[11]와 같다. 분자쇄가 연신 방향과 평행한 배향을 하면 f 는 1의 값을 갖고, 수직인 배향을 하면 -1/2의 값을, 그리고 임의 배향을 가지면 f 는 0의 값을 가진다.

주어진 일축 연신된 시료에 대해 f 는 상수 값을 가지는데, D_ν 의 값을 알지 못하면 f 를 구할 수가 없다. D_ν 는 이론적인 분자모델에 의해 계산하여 구하거나, X-ray 회절, sonic velocity, 복굴절률 등으로부터 구한 f 값과 측정된 D 값으로부터 식 (3)을 이용해 구할 수 있다.

C=O의 신축진동은 다른 진동 모드와의 coupling이 거의 없기 때문에 carbonyl기의 C=O를 잇는 벡터와 PTMT의 주쇄와 이루는 각과 C=O 진동에 의한 transition moment angle이 고분자축과 이루는 각이 동일하다. 따라서 X-ray 회절의 연구 결과로부터 PTMT의 결정격자 파라미터와 단위결정내의 각 원자들의 fractional coordinate가 알려져 있는데[12], C=O carbonyl기의 C원자와 O원자의 fractional coordinate를 cartesian coordinate로 변경하고 이들 각각의 좌표로부터 C원자와 O원자를 잇는 벡터의 좌표를 구하였다. 이 벡터와 분자쇄 즉 c 축의 단위벡터와 이루는 각, $\alpha_{c=O}$ 를 구하고 이 값을 식 (1)에 대입하여 $D_{c=O}$ 를 구하면 된다. PTMT는 결정 단위격자 내에 두개의 단량체 반복단위로 구성되기 때문에 4개의

C=O carbonyl기가 존재하며 서로 다른 배열을 하고 있지만, 대칭성이 있기 때문에 한 쌍의 C=O에 대하여만 조사하여 그의 평균값을 구하면 되는데, 이렇게 구한 $\alpha_{c=O}$ 는 74.80°로 구해졌고, 이 값을 식 (1)에 대입하여 $D_{o,c=O}$ 의 값(0.1476)을 구하였다. 이 $D_{o,c=O}$ 값과 실제 연신하면서 측정한 광이색비 $D_{c=O}$ 를 식 (3)에 대입하여 PTMT 주쇄의 연신 방향에 대한 배향도를 구한 결과를 Fig.3에 연신비에 따라 플롯하여 나타냈다. 그런데 C=O의 편광성(polarizability)이 매우 크기 때문에 연신 배율이 낮은 시료에서는 C=O의 흡수강도가 2이상으로 크게 나타나서 정확한 광이색비를 구할 수 없었기 때문에 초기의 연신에 따른 분자쇄의 배향거동을 볼 수 없었다. 신장률이 160% 이후로는 배향도의 증가가 매우 완만하였는데, 최대의 배향도가 0.62 정도밖에 나타나지 않은 것은 연신 온도가 유리전이온도보다 훨씬 높은 온도에서 할 수 없는데 기인한다고 본다.

CH₂의 신축진동 피크도 다른 진동모드와 coupling이 없고, 분자쇄의 입체배좌의 변화에 따라 예민하게 반응하는 성향이 없기 때문에 섬유축과 이루는 CH₂ 신축진동의 transition moment angle을 알 수 으면 연신에 따른 시료 전체의 평균 배향도의 변화를 쉽게 구할 수 있다. 그런데 C=O의 transition moment는 C=O를 잇는 벡터와 나란하기 때문에 transition moment angle을 단위 결정 격자 내에 존재하는 PTMT의 분자쇄로 쉽게 구할 수 있지만, CH₂는 반복 단위당 3개가 있고, 각각의 입체배좌도 동일하지 않고, CH₂의 대칭 신축진동과 비대칭 신축진동의 transition moment가 C-H를 연결하는 벡터와도 나란하지 않기 때문에 기하학적으로 CH₂의 transition moment angle을 구하는 것이 용이하지 않다. 그러나 연신에 따라 변하는 C=O 신축진동의 광이색비로부터 계산된 분자쇄의 평균 배향도를 이용하면 PTMT 분자 내에 존재하는 CH₂의 transition moment angle을 구할 수 있다. 단 C=O의 transition moment가 연신 방향과 수직방향으로는 random하게 배열하고 있다는 가정을 전제로 하여야 한다.

Fig.4는 Y축을 각 연신비에서 측정된 C=O 신축진동 피크의 광이색비로부터 계산된 시료의 평균 배향도로 하고, X축을 $-(D-1)/(D+2)$ (예로서, 여기서 D 는 CH₂의 비대칭 신축진동 피크(2965cm⁻¹)의 동일 연신비에서의 광이색비이다) 로 한 플롯을 보인 것이다. 그러면 이 플롯은 식 (3)을 고려하면 원점을 통과하는 직선이 되어야 하고 기울기는 $-(D_o+2)/(D_o-1)$ 이 되므로, D_o (이상적으로 완전배향이 되었을 때의 CH₂의 비대칭신축진동의 광이색비) 를 구할 수 있다. 그러면 이로부터 식 (1)을 사용하면 CH₂의 transition moment angle(α)을 구할 수 있는데, 이렇게 구한 D_{o,v,CH_2} =0.3286이고 α_{v,CH_2} =67.93°로 나타났다. 이 결과를 이용하여 연신비에 따른 PTMT의 평균 분자배향도의 변화를 Fig.5에 나타내었다. Fig.5에서 보듯이 일단 전 연신 영역에서의 평균 배향도의 변화가 얻어졌으므로, 이 결과를 이용하여 다른 σ 밴드의 특성 피크인 CH₂의 대칭 신축진동(2901cm⁻¹)과 948cm⁻¹의 CH₂ rocking 밴드의 transition moment angle을 구할 수 있다. 그 결과를 Fig.6에 나타내었다. 두 피크 모두 전 영역에서 좋은 직선적인 관계를 보이고 있다. CH₂의 대칭 신축진동에 대한 D_{o,v,CH_2} =0.4569이고 α_{v,CH_2} =64.45°로, 948cm⁻¹의 CH₂ rocking 밴드는 $D_{o,\rho,CH_2,948cm^{-1}}$ =0.5691이고 $\alpha_{\rho,CH_2,948cm^{-1}}$ =61.92°로 나타났다.

한편 π 밴드의 transition moment angle은 X축을 $(D-1)/(D+2)$ 로 하고 Y축은 평균 배향도로 하는 직선적인 플롯(Fig.7)에서 기울기인 $(D_o+2)/(D_o-1)$ 로부터 D_o 를 구할 수 있다. Fig.6에서와는 달리 분자의 배향도가 낮은 영역에서는 직선성이 상당히 떨어졌다. 이는 아마도 1034cm⁻¹는 주로 비결정성의 특성을 나타내고, 938cm⁻¹는 주로 결정성의 특성을 나타내기 때문에 비결정성과 결정성의 기여도가 모두 포함되어있는 2965cm⁻¹ 밴드로부터 구한 평균 분자배향도를 Y축으로 잡아서 플롯하였기 때문으로 생각된다. 다른 한편으로는 σ 밴드를 사용하여 구한 일축 연신 시료의 분자 배향도는 σ 밴드의 transition moment가 연신 방향과 수직한 평면상으로 random 배향이 되어있다는 가정 하에서 출발하였는데, 실제로는 연신 과정 중에 transition moment가 어떤 특정방향 (시료가 필름인 경우에는 필름의 표면방향이나 표면에 수직한 방향) 으로 선택적인 배향을 할 수 있는 가능성도 있기 때문이기도 하다. 특히 시료가 원통형 섬유가 아니고 필름상인 경우에는 더욱 그럴 가능성을 배제할 수는 없다. Fig.7에서 구한 1034cm⁻¹ 밴드의 transition moment angle은 42.38°이고, 938cm⁻¹ 밴드의 transition moment angle은 32.41°로

나타났다. 또 같은 결과를 이용하여 다른 π 밴드의 특성 피크인 1357cm^{-1} 의 CH_2 wagging 밴드의 transition moment angle을 구해서 Fig.8에 나타내었고 그 값은 38.97° 로 계산되었다.

참고 문헌

1. J.H.Dumbleton, *J.Polymer Sci.*, A-2, **6**, 795(1968).
2. R.J.Samuels, *J.Polymer Sci.*, **A3**, 1741(1965).
3. R.J.Samuels, *J.Polymer Sci.*, **C13**, 37(1966).
4. I.M.Ward, *Proc.Phys.Soc.London*, **80**, 1176(1962).
5. R.D.B.Fraser, *J.Chem.Phys.*, **29**, 1428(1958).
6. J.H.Bae, Ph.D. Dissertation, KyungHee University, 1997.
7. K.J.Kim and S.L.Hsu, *Polymer*, **35**, 3612(1994).
8. R.J.Samuels, "Structured Polymer Properties", pp.63-82, Wiley, New York, 1973.
9. H.W.Siesler, "Advances in Polymer Science 65", pp.9-14, Springer-Verlag, Heidelberg, 1985.
10. R.D.B.Fraser, *J.Chem.Phys.*, **24**, 89(1956).
11. J.J.Hermans, P.H.Hermans, D.Vermaas and A. Weidinger, *Rec. Trav. Chim.*, **65**, 427(1946).
12. I.J.Desbrough, I.H.Hall, J.Z.Neisser, *Polymer*, **20**, 545(1979).

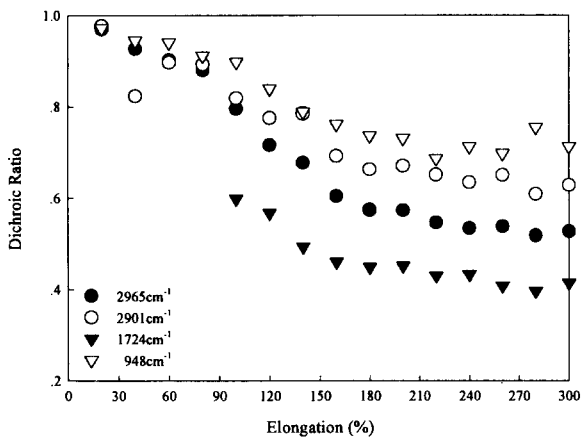


Fig.1. The variation of the dichroic ratio of the σ bands during elongation.

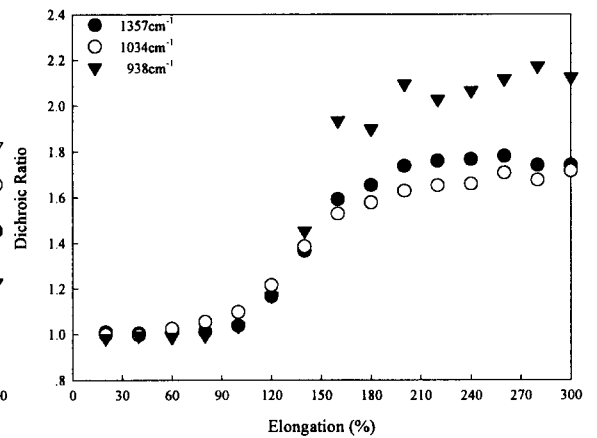


Fig.2. The variation of the dichroic ratio of the π bands during elongation.

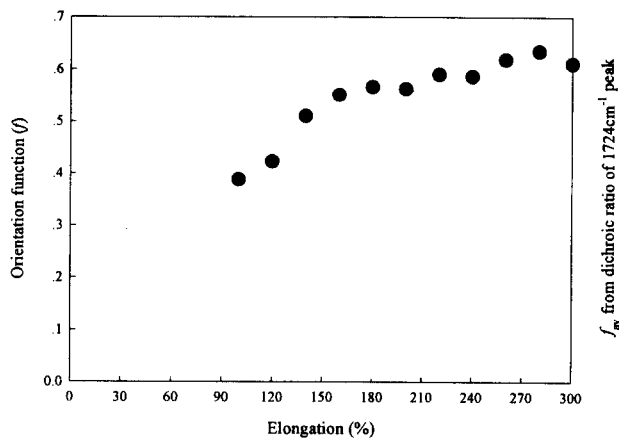


Fig. 3. The variation of the orientation function calculated based on the peak at 1724cm^{-1} during elongation.

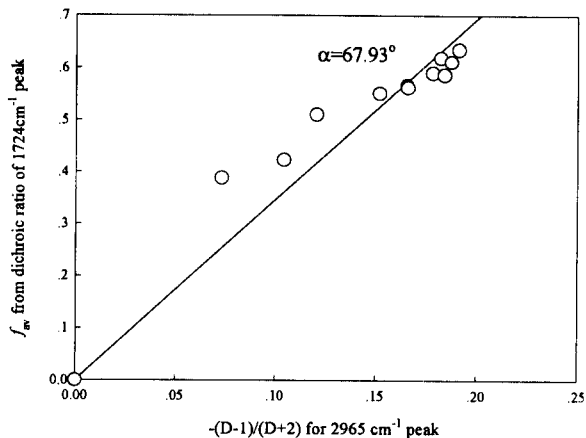


Fig. 4. Determination of the transition moment angle α for the 2965cm^{-1} band.

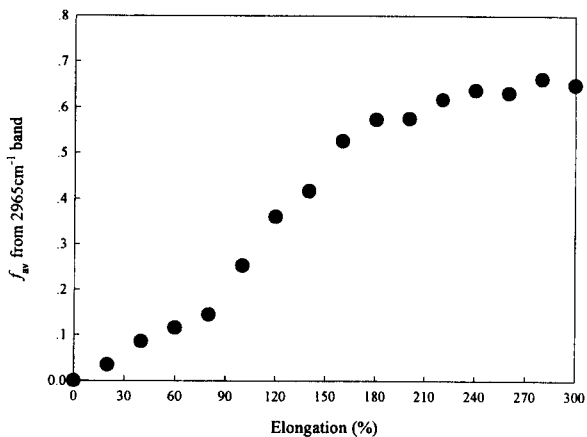


Fig. 5. The variation of the average orientation function calculated from 2965cm^{-1} band during elongation.

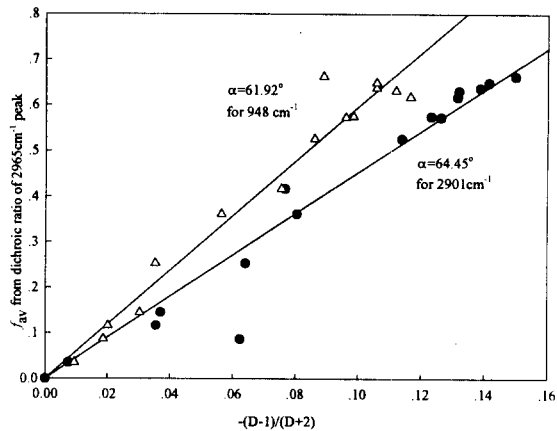


Fig. 6. Determination of the transition moment angle α for the 2901cm^{-1} and 948cm^{-1} bands.

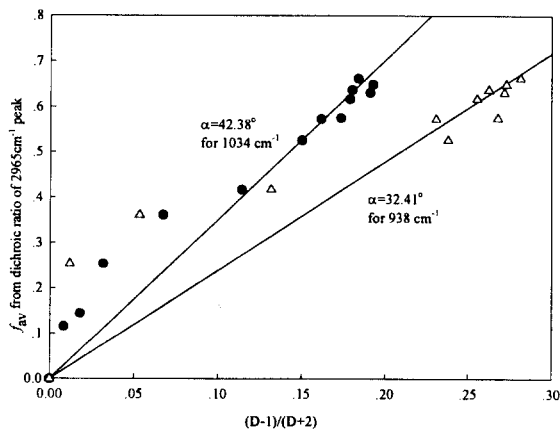


Fig. 7. Determination of the transition moment angle α for the 1034cm^{-1} and 938cm^{-1} bands.

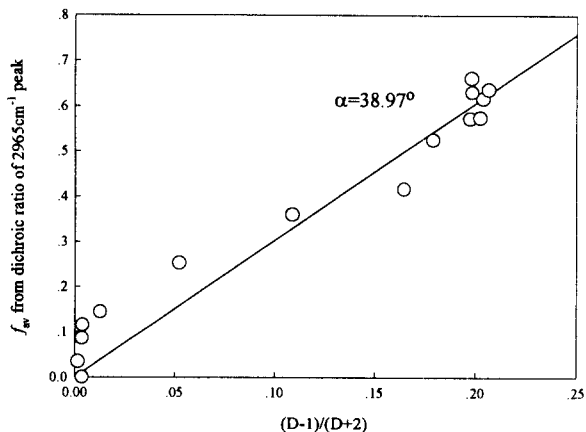


Fig. 8. Determination of the transition moment angle α for the 1357cm^{-1} band.