

Multiaxial Segmental Orientation of Biaxially Oriented PTMT films.

박수철, 이한섭, 김영호*

인하대학교 섬유공학과, *승실대학교 섬유공학과

INTRODUCTION

Poly (methylene terephthalate) 동족열 고분자는 terephthaloyl unit 사이에 있는 aliphatic moiety 의 길이가 다름으로 인해 분자의 내부 구조와 물리적 성질이 상이하여 서로 다른 용도로 사용되고 있다. 이중에서 Poly (trimethylene terephthalate) (PTMT)는 PET 와 PBT 와 비교하여 외력에 대해 상이한 거동을 나타내는데, 이는 외력에 대해 PTMT 가 PET 와 PBT 와 비교해 상이한 내부 구조를 가지기 때문인 것으로 알려져 있다.^{1,2}

일반적으로 고분자 물질은 기계적, 열적 성질을 향상시키기 위해 연신 공정을 거치게 된다. 이때 고분자 물질은 연신에 의해 연신 방향으로의 분자의 orientation 과 strain-induced crystallization 을 수반하는데, 이와 같은 분자 내부 구조의 변화는 각 방향에 대한 물리적 성질의 변화와 밀접한 연관이 있다.³ 따라서 연신에 의한 분자 구조의 변화에 대한 연구는 물질의 물리적 성질을 이해하고 활용하는데 매우 중요하겠다. 본 연구에서는 Polarized FTIR-ATR spectroscopy 를 이용하여 일축 연신과 이축 연신에 의한 PTMT film 의 x, y, z 방향에 대한 orientation 의 변화 및 conformation 의 변화를 관찰하였다.

EXPERIMENT

실험에 사용된 PTMT sample 은 $T_m(228\text{ }^\circ\text{C})$ 보다 높은 $245\text{ }^\circ\text{C}$ 의 hot-press plate 위에서 압력을 가하여 2 분간 방치하여 sample 내의 결정성과 orientation 을 제거한 후, 찬물에 냉각하여 만든 film 을 사용하였다. 이렇게 만들어진 film 은 각각의 연신비로 일축 및 이축 연신을 하여 45° double cut KRS-5 ATR crystal 을 이용하여 각각의 sample 마다 sample 과 polarizer 를 회전시켜서 4 개의 spectra 를 얻어 film 의 machine direction(MD), transverse direction (TD), normal direction (ND)의 각각의 방향의 orientation 의 변화를 관찰하였다.

RESULTS AND DISCUSSION

IR-transmission spectroscopy는 beam의 진행방향에 수직인 두 성분의 전기장이 존재하지만, Attenuated Total Reflection (ATR) spectroscopy에서는 Internal Reflection Element(IRE)와 rarer medium인 고분자 사이의 계면에 sample의 MD(x), TD(y), ND(z) 세 방향 모두의 전기장 성분이 존재해 3-dimensional orientation analysis가 가능한 장점이 있다.⁴ 그러나 이를 위해서는 sample과 polarizer의 방향을 90°씩 회전시켜서 각각의 4개의 spectra를 얻어야 하는데, sample의 회전에 따른 sample과 polarizer의 contact를 일정하게 유지시키는 것과 polarizer의 회전에 따른 TE와 TM 방향의 effective thickness의 차이로 인한 absorbance의 차이를 보정해야 하는 실험상의 문제점이 있다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 45° double cut crystal과 sample holder를 이용하여 sample의 회전에 따른 contact를 일정하게 유지하였고, polarizer의 회전에 따른 TE와 TM 방향의 effective thickness 차이는 연신하지 않은 isotropic sample의 각 파장마다의 TE와 TM 방향의 absorbance의 비율로 모든 spectra의 TE와 TM 방향의 absorbance를 보정하였다. 이렇게 얻어진 4개의 spectra는 Flournoy와 Schaffers의 식^{5,6}을 이용하여 sample의 MD(x), TD(y), ND(z) 방향의 segmental orientation을 나타내는 spatial attenuation indices (k_x, k_y, k_z)를 계산하였다. 또한 sample마다의 contact 차이를 보정하기 위해서 각 파장마다의 structural factor ($A_o = \frac{1}{3}(k_x + k_y + k_z)$)로 각각의 spatial orientation indices를 나눈 modified structural factor ($k_x/A_o, k_y/A_o, k_z/A_o$)로써 각 방향의 상대적 orientation을 구하였다. 아래의 Table은 orientation analysis에 사용한 IR band assignment^{7,8}를 나타내었다.

Wavenumber (cm ⁻¹)	assignment
1389	CH ₂ wagging (gauche)
1355 +	CH ₂ wagging (trans)
976 +	vibration of trans glycol segments

※ ⊥ : perpendicular vibration to main chain

|| : parallel vibration to main chain

+ : band which increase in intensity on crystallization

아래의 그림은 연신에 의한 각 파장에서 orientation function의 변화와 methylene group 내의 trans와 gauche 함량의 비율로써 conformation의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 일축 및 이축 연신된 sample은 각각의 연신 방향으로 orientation이 증가한다. 연신비가 증가함에 따라 methylene group 내의 CH₂ conformation은 gauche의 함량은 감소하는 반면, trans의 함량이 증가하여 분자 chain이 extended한 방향으로 배열되고 있음을 알 수 있다.

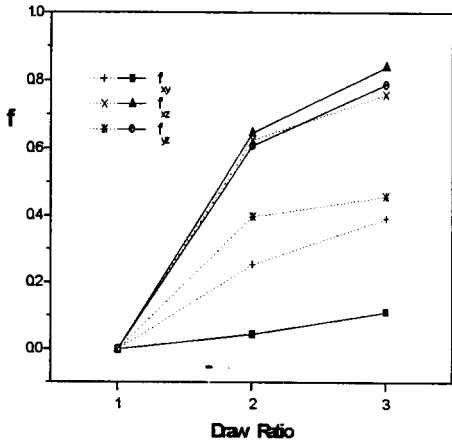


Fig. 1 Orientation function of 1355cm⁻¹ band vs draw ratio.

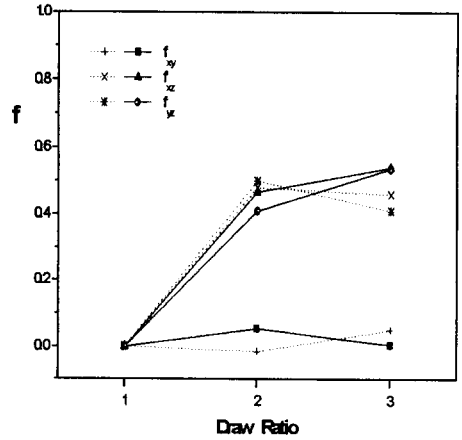


Fig. 2 Orientation function of 1389cm⁻¹ band vs draw ratio.

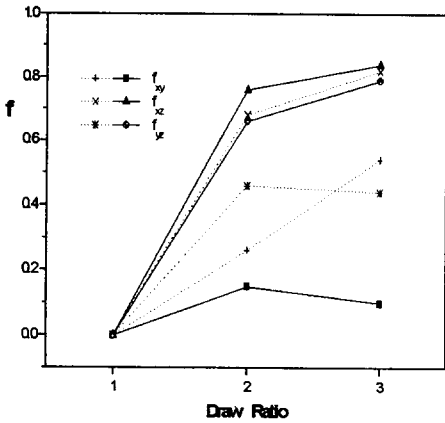


Fig. 3 Orientation function of 976cm⁻¹ band vs draw ratio.

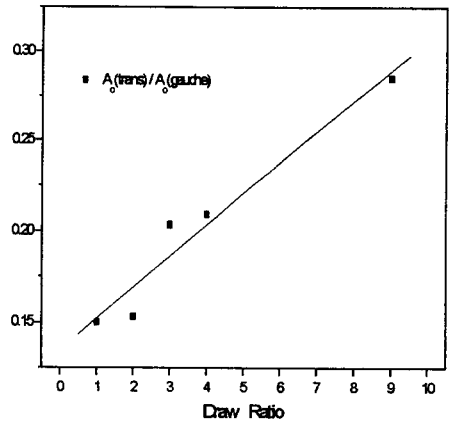


Fig. 4 Conformational change on drawing.

- ※ Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 에서 점선은 일축 연신 sample 을 나타내었고, 실선은 이축 연신 sample (draw ratio: 2x2, 3x3)의 orientation function 을 나타내었다.
- ※ Fig. 4 에서 draw ratio 4, 9 는 각각 이축 연신 sample 2x2, 3x3 을 나타내었다.

REFERENCE

1. I. J. Desborough, I. H. Hall, J. Z. Neisseer, *Polymer*, **20**, 545 (1979).
2. Z. Mencik, *J. Polym. Sci. : Polm. Phys. Ed.*, **13**, 2173 (1975).
3. S. A. Jabarin, *Polym. Eng. Sci.*, **24** (5), 376 (1984).
4. N. J. Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy* (Harrick Scientific Corp., Ossining, New York, 1967).
5. P. A. Flournoy and W. J. Schaffers, *Spectrochim. Acta*, **22**, 5 (1966).
6. C. S. P. Sung and J. P. Hobbs, *Chem. Eng. Commun.*, **30**, 229 (1984).
7. I. M. Ward and M. A. Wilding, *Polymer*, **18**, 327 (1977).
8. I. Ouchi, M. Hosoi, S. Shimotsuma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3445 (1977).