

3. 실험방법

본 연구실에서 제작한 연신기를 이용하여 relaxation 거동을 살펴보았다. 연신기로 연신속도, 연신비와 연신시의 온도등의 조절이 가능하며 stress, strain, 온도의 실시간 data collection 이 가능하다. Relaxation 거동을 관찰하기 위해서는 연신중에 relaxation 이 가능한 없도록 하여야 하므로 빠른 속도의 연신이 필수적이다. 본 연구에서는 연신 속도를 0.8cm/s 정도로 하여 연신시 relaxation 을 최소화 하였다. FTIR 을 이용하여 각 segment 들의 relaxation 거동을 살펴보기 위해 dichroic ratio 와 orientation function 을 구하였다. Relaxation 거동은 상당히 빨리 일어나므로 빠른 시간에 data 얻어야 한다. Dichroic ratio 나 orientation function 을 구하기 위하여서는 연신축에 수평, 수직방향의 IR spectrum 이 필요하다. 두 방향의 spectrum 을 동시에 측정해야 가장 정확한 결과를 얻을 수 있으나 실험상으로 불가능하여 가능한 한 이들 사이의 시간간격이 짧게 하였다. 따라서 pneumatically rotatable wire grid polarizer 를 사용하여 편광방향을 빠르게 바꾸었으며 resolution 은 4cm^{-1} , 총 10 회의 scans 을 하여 IR spectrum 을 얻었다.

4. 결과 및 고찰

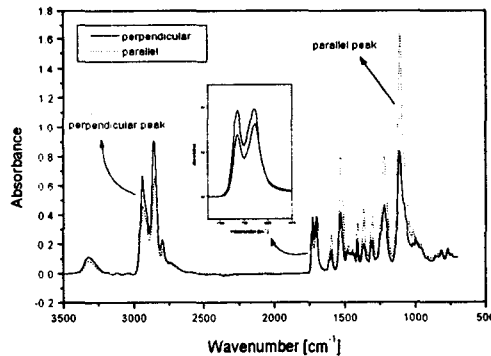


그림 2. 연신비 5 에서의 연신축에 수직, 수평 방향의 ir spectrum

그림 2 에 상온에서 연신비 5 로 연신시킨 직후의 IR spectrum 을 나타내었다. 점선은 연신축과 편광자의 편광방향이 나란한 경우이고 실선은 서로 수직인 spectrum 이다. 이중 실선이 점선보다 큰 peak 를 perpendicular peak, 점선이 큰 경우를 parallel peak 라 한다. 특정 방향으로의 배향이 없다면 두 방향의 spectrum 은 일치하다. 그러나 그림 2 에는 두 방향의 peak 의 세기가 서로 다를 수 있다. 이는 연신에 의해 배향이 되어있기 때문이다. Relaxation 과정 중의 dichroic ratio 의 변화를 그림 3 에 나타내었다. 그림 3 의 (a)는

parallel peak 인 1100cm^{-1} 부근의 C-O stretching peak 의 dichroic ratio 를 나타낸 것이고 (b)는 perpendicular peak 인 C-H stretching peak 의 dichroic ratio 를 나타낸 것이다. 그림 3 의 (a)에 서 보듯이 연신비 5 로 연신 후 시간에 따른 parallel peak 의 dichroic ratio 의 값은 점차 감소함을 보이는 반면에 (b)는 증가함을 알 수 있다. 이는 연신 후 relaxation 과정 중에서 chain 들이 초기 빠른 연신시에 의해 연신축에 배향이 되어있다가 점차 시간에 따라 random 하게 relaxation 되어감을 의미한다.

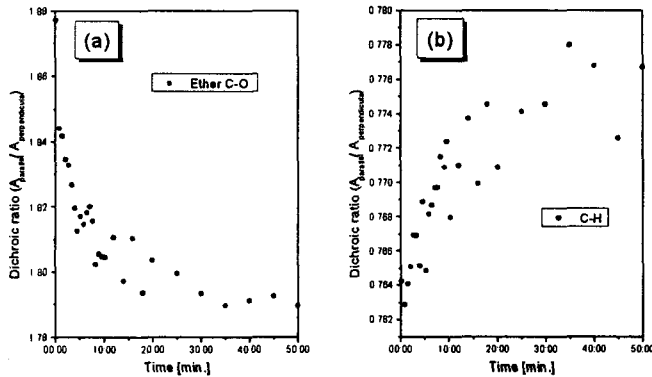


그림 3. 연신축에 수평과(a) 수직 성분(b)의 relaxation 동안의 dichroic ratio 의 변화

Polyurethane 과 같이 상분리 되어있는 구조에 일축연신 같은 외력을 가할 경우 그 변형 거동은 다양하게 나타난다. 상분리가 되어 domain 구조를 이루어 domain 자체가 움직여 배향이 바뀌는 경우와 상분리에 포함되지 못하고 있어 하나의 segment 단위로 배향을 하는 경우가 그 대표적인 예가 될 수 있다. 초기 연신이 진행됨에 따라 segment 단위의 배향은 꾸준히 증가하는 현상을 보이는 반면 domain 구조를 이루어 domain 이 배향을 하는 현상이 여러 경우에 관찰되었다.² 이렇듯 상분리된 구조를 갖는 경우 각각의 domain 과 segment 들은 어떻게 relaxation 이 진행되는지를 살펴보기 위해 그림 2 에 박스로 확대되어 있는 carbonyl stretching peak 를 사용하였다. 그림 1 에서 볼 수 있듯이 carbonyl 기는 HS 에만 존재하는 특성기이다. 하지만 그림 2 에서 보면 peak 가 두개로 갈라져 있음 확인할 수 있는데 이는 상분리에 의해 domain 구조를 이루어 HS 가 domain 내에 포함되어 수소 결합을 이룬 경우와 soft matrix 에 분산되어 수소결합을 이루지 못한 두 경우 때문이다. 따라서 수소 결합된 peak 의 변화로부터 hard domain 의 배향 거동을 알 수 있고 수소 결합을 이루지 못한 peak 의 변화로부터 soft segment 의 거동을 선택적으로 확인할 수 있다. 그림 4 는 relaxation 동안의 carbonyl stretching peak 의 orientation function 을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 soft segment 거동을 나타내는 수소결합을 이루지 않은 carbonyl 기의 배향함수는 시간에 따라 초기에 급격한 감소를 보인다. 그러나 hard domain 의 거동을 나타내는

수소결합을 이룬 carbonyl 기의 배향함수는 오히려 relaxation 중에 증가하는 즉 연신방향으로 배향을 하는 형태를 보인다. 이는 다른 material 에서는 흔히 볼 수 없는 현상으로³ 두 segment 의 T_g 차이로 인한 현상으로 해석할 수 있다. 상온보다 낮은 T_g 를 갖는 soft segment 는 실험온도에서 rubbery 한 성격을 띤다. 따라서 초기 급격한 연신에 의해 배향이 되어있었다고 시간이 지남에 따라 점차 random 하게 relaxation 가능하다. 반면에 HS 의 T_g 가 상온보다 높아 glassy 상태로 존재하므로 relaxation 이 어려울 것이다. 그러나 본 연구에서는 더욱더 연신축으로 배향을 하려는 현상이 관찰되는데 이는 상온에서 분자 움직임이 가능한 SS 가 relaxation 중에 화학적결합으로 같이 묶여있는 hard domain 의 회전을 유발하여 나타난 결과로 생각되어진다.

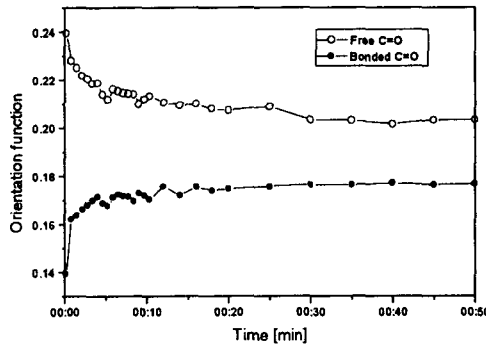


그림 4. Relaxation 시간에 따른 배향함수의 변화

Polyurethane 은 두 segment 의 열역학적 불친화성으로 인해 미세 상분리 현상을 일으켜 domain 구조를 갖는다. 따라서 연신시나 relaxation 시 domain 단위 혹은 segment 단위로 각각 다른 변형 거동을 나타내고 있음을 지난 연구결과와⁴ 이번을 연구를 통해 확인할 수 있었다. Relaxation 시 SS 는 상온에서 충분한 mobility 를 갖고있어 초기 연신축으로 배향이 되었다가 배향이 무질서 해짐을 관찰할 수 있었다. SS 의 이런 움직임은 hard domain 의 회전을 유발하여 relaxation 시 hard domain 은 오히려 연신축으로 배향을 하는 결과를 유발하는 것으로 해석되어진다.

5. References

1. C.Hepburn, "Polyurethane Elastomers", Elsevier Science, New York (1992)
2. S.B.Lin, K.S.Hwang, S.Y.Tsay, S.L.Cooper, *Colloid & Polymer Sci.* **263**, 128, (1985)
3. A.K.Kalkar, F.Pfeifer, H.W.Siesler, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 667, (1998)
4. 도문석, 이한섭, 서승원, *한국섬유공학회 추계 학술발표회 논문집*, 131, (1997)