

Temperature-controlled polarized FTIR-ATR를 이용한 배향된 PTN필름의 열에 의한 3차원적 배향구조 변화

양영일, 김영호*, 이한섭

인하대학교 섬유공학과, *숭실대학교 섬유공학과

Thermally induced three dimensional orientation change of oriented PTN films by temperature-controlled polarized FTIR-ATR

Yongri Liang, Young Ho Kim*, Han Sup Lee

Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

*Department of Textile Engineering, Soongsil University, Seoul, Korea

1. 서 론

일반적으로 결정성 고분자에 공정에 있어서 배향 및 결정화 거동은 두 가지 중요한 공정 프로세스로서 고분자의 모폴로지 및 결정구조형성에 매우 큰 영향을 미치며 최종적으로 고분자의 거시적인 물성에 영향을 준다. 고분자 물질의 물리적 특성을 정확하게 이해하여 최적의 물성을 나타내는 내부 구조를 제시하기 위하여서는 고분자 물질의 배향분석에 있어서 분자의 2차원적 배향 상태뿐만 아니라 전체적인 3차원 배향 상태에 관한 정보가 필수적이다.

고분자를 구성하는 각 segment의 3차원 배향 상태를 분석하는 방법으로는 polarized FTIR-Attenuated Total Reflection(ATR) 방법이 유일하다. FTIR-ATR 방법을 이용하면 고분자 물질의 machine direction(MD)과 transverse direction(TD)의 2차원의 배향 상태에 대한 정보뿐만 아니라 이들 두 방향에 수직인 방향인 normal direction(ND)의 배향 상태를 관찰할 수 있으므로, 고분자 물질의 물리적 성질에 큰 영향을 미치는 요소인 분자의 3차원 배향 상태를 완전하게 이해하기 위해서는 polarized FTIR-ATR 방법이 필수적이다.

Poly(trimethylene 2,6-naphthalate) (PTN)은 1,3-propanediol(PD) 과 dimethyl 2,6-naphthalene dicarboxylate(DNC)로 합성된 결정성 고분자이다. 최근에 PTN 등은 우수한 가스 배리어성을 지니고 있어 기존 포장 재료의 대용으로 기대되는 물질이라고 발표되었다. 그러나 PTN의 결정화 및 배향에 관한 연구는 거의 이루어지지 않은 상황이다.

본 연구에서는 temperature controlled polarized FTIR-ATR을 이용하여 열처리과정에서 배향된 PTN시료의 MD, TD 및 ND 방향의 3차원적 배향상태를 관찰하였으며 비슷한 화학적 구조를 가지며 naphthalene ring 대신에 benzene ring으로 치환된 PTT와 비교분석을 진행하였다.

2. 실험

2.1. 시료준비

본 연구에서는 1,3-propanediol(PD) 과 dimethyl 2,6-naphthalene dicarboxylate(DNC)로 합성된 PTN칩(IV=0.52g/dl)을 사용하였다. Melt-pressing 방법으로 amorphous PTN필름 만들었으며 온도조절이 가능한 Instron을 사용하여 95°C에서 연신된 시료를(연신비=4.0) 준비하였다.

2.2. Temperature-controlled polarized FTIR measurement

Bruker IFS66v/s spectrometer를 사용하였으며 해상도는 2cm^{-1} , scan수는 32로 하였다. Variable angle ATR attachment (Nicolet Corp.)와 본 실험에서 제작한 온도 controller를 사용하여 온도 변화에

다른 스펙트럼을 얻었다.

3. ATR 스펙트럼 분석

시료와 적외선 beam의 편광 방향을 각각 90°씩 회전하여 $A_{TE,x}$, $A_{TE,y}$, $A_{TM,x}$, $A_{TM,y}$ 등 4개의 ATR 스펙트럼을 얻을 수 있다. 이와 같은 4개의 spectra에서 고분자의 배향 특성을 나타내는 IR band의 absorbance를 각각 구하게 되면 고분자의 MD(x), TD(y), ND(z) 방향의 spatial attenuation indices(k_x, k_y, k_z)를 계산할 수 있다.¹⁻² 또한 상대적 배향분포를 나타내는 orientation parameter($A_x=k_x/A_0$, $A_y=k_y/A_0$, $A_z=k_z/A_0$) 값을 구할 수 있어 고분자 사슬을 형성하는 각 segment들의 3차원 배향 상태에 관한 독립적인 정보를 얻을 수 있다.

4. 결과 및 고찰

Fig 1에 연신비에 따른 MD, TD, ND방향의 굴절률과 밀도변화를 나타내었다. 연신비 약 4에서 굴절률과 밀도가 거의 포화상태에 도달한 것을 알 수 있다. 따라서 연신비 4에서 PTN의 사슬은 연신에 의하여 결정화가 진행되고 chain의 배향이 포화상태에 도달한다는 것을 알 수 있다. 연신된 시료의 열에 의한 구조적 변화를 관찰하기 위하여 본 연구에서는 연신비 4인 시료를 heating 하면서 ATR스펙트럼을 얻었다. PTN의 FTIR 스펙트럼 결과에 의하면 1602cm^{-1} band는 naphthalene ring의 C-C vibration에 의한 parallel band 이며 917cm^{-1} band는 naphthalene ring의 C-H out of plane vibration에 의한 perpendicular band이다. 본 연구에서는 이 두 band를 이용하여 열 유도에 의한 연신된 PTN의 naphthalene ring conformation을 분석하였다. Fig 2에 ATR스펙트럼 분석결과인 orientation parameter와 attenuation indices의 변화를 나타내었다. 상온에서 parallel 1602cm^{-1} band의 k_x 의 값이 k_y 와 k_z 값보다 큰 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 연신에 의하여 naphthalene ring이 연신축 방향으로 배향되지만 TD와 ND방향에서의 segment 분포 함량이 비슷하다는 것을 알 수 있다. 그러나 온도의 증가에 따라 약 80°C 이상에서부터 k_y 값이 증가되고 k_z 값은 감소되는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 연신에 의하여 연신축으로 배향되었던 naphthalene ring은 열에 의하여 rotation 되면서 naphthalene ring plane이 연신축 표면에 배향하려는 경향이 있다는 것을 알 수 있다. 1602cm^{-1} band의 orientation parameter의 변화도 attenuation indices변화와 비슷한 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 917cm^{-1} band에서도 관찰 할 수 있다. 하지만 비슷한 화학적 구조를 가지는 PTT에서는 열에 의하여 ring plane이 연신면에 orientation되려는 경향을 관찰할 수 없었다.

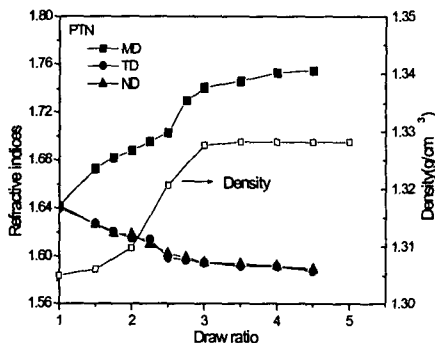


Fig 1. Refractive indices and density vs. Draw ratio

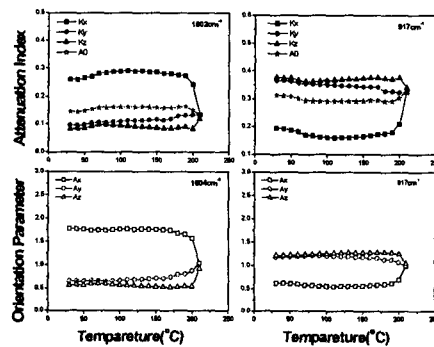


Fig 2. Attenuation index and Orientation parameter vs. Temp.

5. 참고문헌

1. Flournoy, P. A.; Schaffers, W. J. *Spectrochim Acta*, **1966**, *22*, 5
2. Lee, H. S.; Park, S. C.; Kim, Y. H. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 7994