

편광 Raman 분광법을 이용한 Syndiotactic Polypropylene 에 관한 연구

진정희 · 임현주 · 김성수 · 송기국[†]
경희대학교 화학공학과, 영상정보소재연구센터
(2002년 9월 4일 접수, 2002년 11월 12일 채택)

Polarized Raman Spectroscopic Studies of Syndiotactic Polypropylene

Junghee Jin, Hyunju Lim, Sung Soo Kim, and Kigook Song[†]

Department of Chemical Engineering and Materials Research Center for Information Display,
Kyung Hee University, Yongin 449-701, Korea

[†]e-mail: ksong@khu.ac.kr

(Received September 4, 2002; accepted November 12, 2002)

요약 : 본 연구에서는 시료의 형광문제를 제거한 FT-Raman spectrometer를 이용하여 연신된 syndiotactic polypropylene의 비등방적 Raman 산란 특성을 측정하였다. 관찰된 Raman 피크를 해석하여 해당 symmetry species 분류를 목적으로, 입사 및 산란 복사선의 편광방향이 서로 다른 4 가지 편광실험을 수행하여 스펙트럼을 얻었다. 이 편광 Raman 실험 결과를 편광 infrared 실험에 의한 dichroism 결과 및 진동운동의 이론적 계산인 normal coordinate analysis 결과와 비교 분석하였다.

ABSTRACT : The anisotropic Raman scattering properties of oriented syndiotactic polypropylene have been investigated using FT-Raman spectrometer in which the fluorescent problem of polymer samples can be removed. To assign the observed Raman bands to their respective symmetry species, the anisotropic scattering results for four different combinations of incident and scattered polarization were compared with those predicted by normal coordinate analysis and infrared dichroism measurement data.

Keywords : polarized Raman, syndiotactic polypropylene, symmetry species, chain conformation

서 론

Syndiotactic polypropylene (s-PP)은 두 가지 서로 다른 사슬구조를 가지고 결정을 형성하는데 그 중 안정한 구조는 D_2 symmetry의 twofold helix conformation이며 또 다른 구조는 all-trans 구조를 가지는 C_{2v} symmetry의 planar zigzag conformation이다.¹⁻⁵ Helical 구조에서 사슬은 TTGG conformation을 가지는데, 이는 용융상태에서 서서히 결정화를 시키거나 planar zigzag 구조의 사슬을 anneal-

ing하여 얻을 수 있고, planar 구조는 용융상태에서 급랭을 한 시료를 상온에서 연신을 하게 되면 얻을 수 있다. Infrared spectroscopy를 이용한 s-PP에 대한 연구는 지금까지 비교적 활발히 이루어져왔으나 Raman spectroscopy를 이용한 연구는 FT-Raman이 실용화되어 이를 이용한 많은 연구가 이루어지고 있는 최근까지도 거의 이루어지지 않고 있다. 특히 helical 구조의 s-PP에 대해서는 몇 개의 연구가 보고되어 있으나^{6,7} 또 다른 분자구조인 planar 구조에 대하여 Raman을 이용한 연구는 전무한 실정이다.

Raman을 이용한 helical s-PP에 대한 연구는 Zerbi와 Hendra에⁶ 의해 처음으로 보고되었으나 0.633 μm 의 He-Ne laser를 광원으로 사용하는 scanning Raman을 이용하여 연구가 이루어졌기 때문에 형광 문제로 인해 스펙트럼의 분석이 매우 어려워 Raman에서 강한 세기를 보이는 A symmetry mode의 특성 피크 정도만이 관찰되었다. 그 후에도 Raman을 이용한 s-PP의 연구는 거의 없는데, 이는 가시광선 영역의 빛을 광원으로 사용하는 scanning Raman의 경우 형광문제로 인하여 시료에 대한 제한이 많았고 s-PP 자체가 가공에 적합하지 않은 물성을 지니고 있어 사람들의 관심을 끌어들이지 못하였기 때문이었다. 그러나 최근에 metallocene 촉매의 등장으로 고분자의 미세구조 제어가 가능하게 되어 높은 입체규칙성을 지니는 s-PP의 중합이 실현됨에 따라 새롭게 관심을 끌게 되었으며, FT-Raman의 개발로 시료의 형광문제를 해결할 수 있게 되었다.

Zerbi의⁶ 편광 Raman 분광법을 이용한 s-PP 연구는 단순한 Raman depolarization 실험을 이용한 결과였기 때문에 Raman 피크 일부분의 분석만이 가능하였으며 그 결과도 정확하지 못하였다. 본 연구에서 수행하고자 하는 연신된 고분자의 편광 Raman 분광법을 이용하는 기법은 Snyder에⁷ 의하여 처음 발표되어서 연신 축과 고분자 사슬의 주 대칭축이 평행한 고분자의 경우에 이용되었으며, 그 후 Rabolt가⁸ 연신축과 고분자 사슬의 주 대칭축이 수직인 경우에 대해서도 이 실험법을 적용하였다. 본 연구에서는 Figure 1에 보여지듯 back scattering 배치를 이용하여 Raman 실험을 수행하였고, 입사되는 빛의 진행방향과 산란되는 빛의 관찰 방향을 x축으로 동일시하는 조건에서 편광관을 이용하여 각 편광에서의 스펙트럼

을 얻었다. 이렇게 각 편광에서 얻어지는 Raman 스펙트럼은 Porto가⁹ 제안한 방법을 이용하여 표시하였다. 즉, A(BC)D로 표시된 편광 Raman 스펙트럼에서 A와 D는 각각 입사되는 빛과 산란되는 빛의 방향을 나타냈고 (본 실험에서는 A와 D는 항상 x축 방향이므로 X로 표시되어 있다), B와 C는 각각 입사와 산란되는 빛의 편광 방향을 나타내고 있다.

일반적으로 연신된 필름을 이용하여 편광 Raman을 수행하는 실험은 입사 및 산란되는 빛이 고분자 내 결정에 의해 재산란되어 편광의 방향을 유지하지 못하는 문제점과 고분자 시료 내 첨가제 등에 의하여 나타나는 형광문제 때문에 어려운 점이 있다. 하지만 편광 infrared 실험과 더불어 편광 Raman 실험을 수행하게 되면 스펙트럼 피크들의 symmetry species를 알 수 있어 얻어진 피크의 해석이 더욱 정확하게 되고, 이 결과를 이용하게 되면 분자 내 force field와 분자구조 등의 정보를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 시료의 형광문제를 제거한 FT-Raman spectrometer를 이용하여 연신된 s-PP의 비등방적 Raman scattering 현상을 측정하고, 이 결과를 편광 infrared 실험 및 normal coordinate analysis 계산 결과와 비교하여 관찰된 Raman 피크를 분석하였다.

실 험

본 연구에서 사용된 s-PP는 Hoechst의 WHG-1313($M_w=120000$ g/mol)으로 시료의 processing history를 제거하기 위해 200 $^{\circ}\text{C}$ 의 hot press에서 시료를 10분 동안 완전히 용융시킨 후 얼음물에 급랭시켜 약 200 μm 두께의 투명한 필름을 만들었다. Planar 구조의 s-PP 시료는 급랭시킨 필름을 3배 이상 연신시켜 만들었으며, helical 구조의 s-PP는 필름을 연신시킨 후 고정시킨 상태로 100 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 12시간 동안 annealing하여 준비하였다.

Infrared spectroscopy를 이용한 고분자 시료의 분석은 Perkin-Elmer System 2000 FTIR spectrometer를 사용하였으며 resolution은 4 cm^{-1} 로 하였고 32번의 scan을 평균하여 스펙트럼을 얻었다. Polarized FTIR 실험은 KRS-5 wire-grid polarizer를 이용하여 시료의 연신 방향과 수직 또는 평행으로 편광된 infrared beam을 이용하여 각각 편광된 FTIR

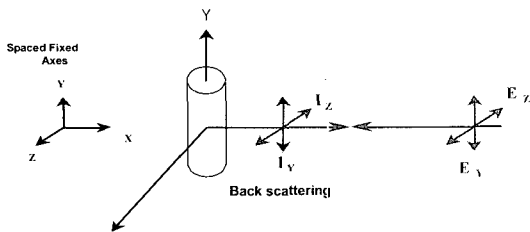


Figure 1. Experimental scattering geometry used for polarized Raman measurements of uniaxially oriented sample.

스펙트럼을 얻었다. Raman spectroscopy 실험은 1.064 μm 의 파장을 가지는 Nd:YAG laser를 광원으로 하고 germanium detector를 갖춘 Bruker RFS 100/S FT-Raman spectrometer를 사용하였다. 시료의 분석은 4 cm^{-1} 의 분해능과 400 mW의 laser 세기로 500번 scan을 평균하여 얻었다. Polarized Raman scattering 실험은 Figure 1의 실험 geometry를 이용하여 180° back scattering 방법으로 측정하였다. 편광된 laser의 방향은 halfwave plate를 이용하여 시료의 연신된 방향과 수직 또는 수평으로 변환시켰으며 산란된 빛은 analyzer를 이용하여 각각 시료 연신 방향과 수직 또는 수평으로 나누어 분석하였다.

결과 및 고찰

Syndiotactic polypropylene (s-PP)은 1960년 G. Natta가¹⁰ $\text{AlR}_2\text{Cl}/\text{VCl}_4$ 촉매를 사용하여 개발에 성공하였으나 낮은 입체규칙성과 가공에 적합하지 않은 물성을 지니고 있어 그 후 사람들의 관심을 끌지 못하였다. 하지만 1980년대에 본격적으로 연구되기 시작한 metallocene 촉매의 등장으로 고분자의 미세구조 제어가 가능하게 되어 좁은 분자량 분포를 가지며 높은 입체규칙성을 지니는 polyolefin의 중합이 실현됨에 따라 zirconium과 hafnium을 이용한 metallocene 촉매를 사용한 s-PP가 새롭게 중합되었다.¹¹⁻¹⁴ 높은 입체규칙성을 지닌 s-PP의 중합으로 인해 다시금 이 고분자 구조와 morphology에 대하여 많은 관심을 끌며 모으게 되었다. s-PP는 일반적으로 두 가지의 다른 사슬구조를 지니고 결정을 형성하는데 그 중 안정한 구조는 trans, trans, gauche, gauche (TTGG) helix 구조이며 또 다른 구조는 모든 backbone이 trans 구조를 가지는 planar zigzag 구조이다.¹⁵⁻¹⁷ Helical 구조는 용융상태에서 서서히 결정화를 시키거나 planar zigzag 구조의 사슬을 annealing하여 얻을 수 있으며, planar zigzag 구조는 용융상태에서 급랭한 시료를 상온에서 연신하여 만들 수 있다.

Helical 구조의 s-PP사슬은 4개의 단량체 단위가 1개의 translational 반복단위를 이루고 있으며 사슬의 line group은 D_2 point group과 같은 형태로 A,

B_1 , B_2 , B_3 symmetry species를 가지게 된다. 각 symmetry species는 26개씩의 분광학적으로 활성(active)인 진동 운동으로 분류되어 있는데,^{18,19} 이 중 A symmetry species에 속하는 진동운동들은 Table 1에 보이듯이 infrared spectroscopy에서는 비활성(inactive)이지만 Raman에서는 활성인 피크로 나타나게 된다. B_1 , B_2 , B_3 symmetry species는 infrared와 Raman spectroscopy에서 모두 활성인데, 이 중 B_1 , B_2 species에 속하는 진동운동들은 infrared spectroscopy에서 고분자 사슬 축에 수직으로 진동운동을 하는 perpendicular dichroism을 보이는 반면 B_3 species에 속하는 진동운동들은 고분자 사슬축과 평행한 진동운동을 나타내므로 편광 infrared 실험에서 parallel dichroism을 보인다. 또한 Snyder가⁷ 제안한 편광 Raman 분광실험에서는 polarization geometry에 따라 각 symmetry species에 속하는 진동운동이 다른 polarizability tensor (α) 값을 가지게 되어 피크의 세기가 다르게 나타나게 되므로 이 방법을 편광 infrared 실험과 상호보완적으로 이용하면 실험적으로 관찰되어지는 피크들의 symmetry species에 대한 정보를 얻을 수 있게 된다.²⁰⁻²²

C_{2v} point group symmetry를 가지는 planar 구조의 s-PP 사슬의 진동운동들은 A_1 , A_2 , B_1 , B_2 symmetry species로 나누어진다. Table 2에 정리했듯이 각 species에 속하는 진동운동들은 A_1 species의 경우 infrared와 Raman 모두에서 활성인데, 편광 infrared 실험에서는 perpendicular dichroism을, 그리고 편광 Raman 실험에서는 X(Y)X와 X(Z)X

Table 1. Infrared and Raman Scattering Activities for Helical s-PP Chain (D_2 Symmetry)

symmetry species	infrared dichroism			
A	inactive			
B_1	polarized \perp to chain axis			
B_2	polarized \perp to chain axis			
B_3	polarized // to chain axis			
Raman (molecular polarizability)				
experimental	symmetry species			
polarization	A	B_1	B_2	B_3
X(Y)X	α_{xx}^2	0	0	0
X(Z)X	0	$0.5 \alpha_{xy}^2$	$0.5 \alpha_{xz}^2$	0
X(Y)Z	0	$0.5 \alpha_{xx}^2$	$0.5 \alpha_{xz}^2$	0
X(Z)Z	$(1/8)(3 \alpha_{yy}^2 + 2 \alpha_{xy} \alpha_{yz} + 3 \alpha_{zz}^2)$	0	0	$0.5 \alpha_{yz}^2$

Table 2. Infrared and Raman Scattering Activities of Planar Zigzag s-PP Chain (C_{2v} Symmetry)

symmetry species		infrared dichroism			
A ₁		polarized ⊥ to chain axis			
A ₂		inactive			
B ₁		polarized // to chain axis			
B ₂		polarized ⊥ to chain axis			
Raman (molecular polarizability)					
experimental	symmetry species				
polarization	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	
X(Y _Y)X	α_{xx}^2	0	0	0	
X(ZY)X	0	$0.5\alpha_{xy}^2$	$0.5\alpha_{xz}^2$	0	
X(YZ)X	0	$0.5\alpha_{yx}^2$	$0.5\alpha_{zx}^2$	0	
X(ZZ)X	$(1/8)(3\alpha_{yy}^2 + 2\alpha_{yy}\alpha_{zz} + 3\alpha_{zz}^2)$	0	0	$0.5\alpha_{yz}^2$	

geometry의 스펙트럼에서만 피크가 나타나게 된다. A₂ species에 속하는 진동운동들은 infrared에서는 비활성이고 Raman의 X(ZY)X 또는 X(YZ)X 실험 geometry의 스펙트럼에서만 피크가 나타나며 X(Y_Y)X와 X(ZZ)X geometry에서는 나타나지 않는다. B₁ species에 속하는 진동운동의 경우는 편광 infrared에서는 parallel dichroism을 보이는 반면 편광 Raman 실험에서는 A₂ species와 같은 경향을 보인다. B₂ species에 속하는 진동운동은 infrared에서는 perpendicular dichroism을 나타내며 편광 Raman 실험에서는 X(ZZ)X geometry일 때만 피크가 나타나게 된다. 이와 같이 각 symmetry species마다 편광 infrared와 Raman에서 다르게 나타나게 되므로 상호 보완적으로 이용하면 대부분 진동운동의 symmetry species를 분류할 수 있다.

먼저 s-PP를 연신한 후 100 °C 온도에서 12시간 동안 annealing하여 준비한 D₂ symmetry의 helical 구조를 가지는 s-PP의 편광 infrared 실험과 Raman 실험결과를 normal coordinate analysis에 의하여 계산되어진 결과와⁷ 비교하였다(Table 3). 앞에서 설명하였듯이 편광 Raman 실험 geometry에 따라 각 symmetry species에 속하는 진동운동들이 다른 polarizability tensor 값을 가지게 되어 피크의 세기가 다르게 나타나는 것을 Figure 2에서 확연하게 볼 수 있다. 편광이 된 빛을 이용한 Raman 실험에서는 일축으로 연신된 시료의 방향과 입사 및 산란되는 빛의 편광방향에 따라 각 symmetry species에 속하는

Table 3. Calculated and Observed Frequencies of the Helical (D₂) s-PP Chain

symmetry species	calculated frequencies [†] (cm ⁻¹)	observed frequencies (cm ⁻¹)	
		infrared	Raman
B ₁	1465	1464 ⊥	
A	1463		1465*
B ₃	1462	1463 //	1443*
A	1452		1448
A	1353		1344*
B ₃	1352	1346 //	
A	1339		1324/1298
B ₃	1300	1293 //	
B ₃	1265	1264 //	
A	1259		1260*
B ₁	1223	1242 ⊥	1243*
B ₃	1174	1168 //	1169*
A	1168		
B ₁	1167		1157
B ₂	1159	1153 a	
B ₃	1068	1060 //	1061
A	996		997
B ₃	974	977 //	
B ₁	971	976 ⊥	980
B ₂	878	870 ⊥	870*
B ₃	867	867 //	868*
A	839		849*
B ₃	829		825*

//: Polarized parallel to chain axis. ⊥: Polarized perpendicular to chain axis. a: Amorphous band. *New assignments through this work. †: Reference 7.

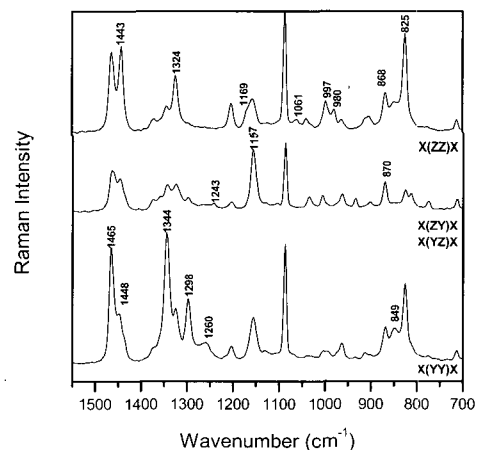


Figure 2. Polarized FT-Raman spectra of helical s-PP obtained from four combinations of polarizer and analyzer positions.

진동운동 피크의 세기가 Table 1과 2에서 설명한 것과 같이 달라지게 된다. Helical s-PP (D_2 symmetry)의 A symmetry에 해당하는 진동운동들은 infrared에서는 관찰되지 않으며 Raman에서는 입사광과 산란된 복사선이 서로 평행하게 편광되는 X(YY)X, X(ZZ)X의 geometry에서 강한 세기의 피크들을 보이게 된다. Figure 2와 Figure 3은 helical 구조를 가지는 s-PP의 편광 Raman과 infrared 스펙트럼을 나타낸 것이다. A symmetry species는 infrared에서는 비활성이며 Figure 2에서 볼 수 있는 것처럼 Raman에서는 X(YY)X와 X(ZZ)X geometry에 해당하는 1465, 1448, 1344, 1324, 1298, 1260, 997, 849 cm^{-1} 에서 그 특성 피크가 관찰되어진다.

Zerbi의⁶ 단순한 Raman depolarization 실험을 이용하여 발표한 결과에서는 1448, 1324, 997 cm^{-1} 등에서 나오는 피크들이 polarized 되어 있어 A symmetry species에 속한다고 설명하였다. 그러나 본 연구에서는 새롭게 1465, 1344, 1298, 1260, 849 cm^{-1} 등의 피크도 A symmetry species에 속하는 것을 확인하였다.

B_1 과 B_2 species에 해당하는 진동운동은 모두 infrared에서 perpendicular dichroism을 보이며 Raman에서는 입사된 복사선의 편광방향과 산란된 복사선의 편광방향이 수직이 되는 X(YZ)X, X(ZY)X geometry에서 강한 세기를 보인다. 그러므로 편광 in-

frared 스펙트럼에서 perpendicular dichroism을 보이는 B_1 species는 1464, 1242, 1153, 976 cm^{-1} 에서 관찰되어지고 Raman의 X(ZY)X와 X(YZ)X geometry 경우 1243, 1157 cm^{-1} 에서 보이는데 1157 cm^{-1} 은 A species와 B_2 species의 진동운동에 의한 피크들과 degenerate 되어 있다. 편광 infrared 실험에서 perpendicular dichroism을 보이는 B_2 species 역시 infrared에서는 1153, 870 cm^{-1} 에서 관찰되어지고 Raman의 X(ZY)X, X(YZ)X geometry에서는 1157, 870 cm^{-1} 에서 보여진다. Infrared에서 parallel dichroism을 보이는 B_3 species의 진동운동은 Raman 실험에서는 연신된 방향에 수직방향으로 편광된 laser를 조사하여 연신된 방향에 수직으로 산란된 광자만을 얻는 X(ZZ)X geometry에서 강한 세기를 보인다. Infrared에서 parallel dichroism을 보이는 1463, 1346, 1293, 1264, 1168, 977, 867 cm^{-1} 는 B_3 species에 속하는 진동운동의 특성 피크이며 Raman에서는 X(ZZ)X geometry에서 강한 세기를 보이는 1443, 1169, 1061, 980, 868 cm^{-1} 의 피크들이 여기에 해당한다. 이와 같은 편광 Raman 실험방법은 많은 피크들을 분석할 수 있는 장점이 있는 반면 시료 내 시슬이 완벽하게 연신이 되었다고 볼 수 없으며, 필름이 완전히 투명하지 않기 때문에 발생할 수 있는 결정에 의한 재산란 현상으로 인한 polarization scramble 문제 등으로 완전한 편광 Raman 실험 측정에는 어려움이 있었다. 그 결과 다른 geometry에서는 나타나지 않아야 하는 피크들이 겹쳐서 보여지고 있다. 이와 더불어 분자 간의 interaction이 작기 때문에 많은 피크들이 분리되지 않고 degenerate되기 때문에 모든 피크를 정확히 분석하기는 불가능하였다

C_{2v} point group symmetry를 가지는 planar zigzag 구조의 s-PP는 Table 2에 설명하였듯이 A_1 , A_2 , B_1 , B_2 symmetry species에 속하는 진동운동으로 나누어진다. Helical s-PP와 마찬가지로 편광 Raman 분광법에서 실험 geometry에 따라 각 symmetry species에 속하는 진동운동이 다른 polarizability tensor 값을 가지게 되어 편광방향에 따라 각 species에 속하는 진동운동 피크의 세기가 확연하게 달라지는 것을 Figure 4에서 볼 수 있다. A_1 symmetry species는 infrared와 Raman 모두에서 활성이며 고분자 사슬축과 수직으로 진동운동을 하므로 편광 infrared

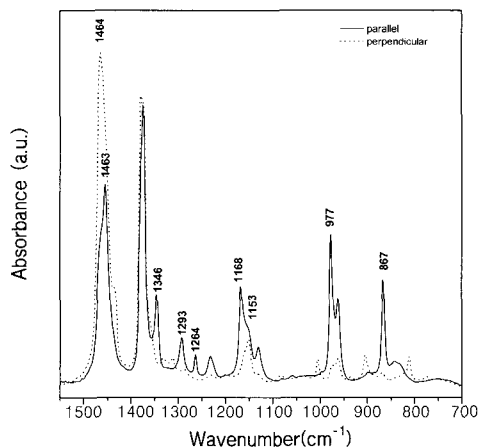


Figure 3. Polarized FTIR spectra of uniaxially stretched helical s-PP film.

실험에서 perpendicular dichroism을 보인다. 그러므로 편광 FTIR 스펙트럼인 Figure 5에서 강한 perpendicular dichroism을 보이는 1466, 1380 cm^{-1} 피크들이 A_1 species에 속하며, Raman X(YY)X와 X(ZZ)X geometry에서도 1450 cm^{-1} 에서 상대적으로 강하게 나타난다. A_2 species에 속하는 진동운동은 infrared에서는 비활성이고 Raman에서만 관찰되며 X(ZY)X 또는 X(YZ)X geometry의 1460, 1210 cm^{-1} 에서 그 특성 피크를 나타낸다. 그러나 1210 cm^{-1} 의 피크는 B_1 symmetry species에 속하는 1225

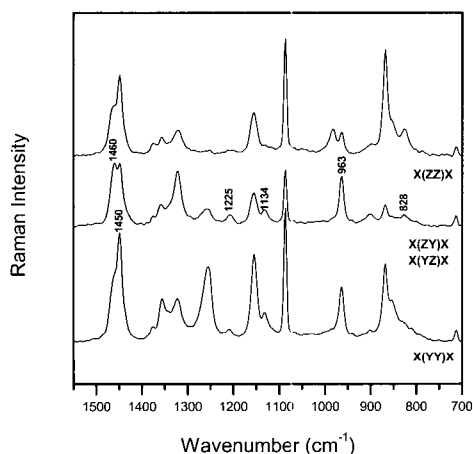


Figure 4. Polarized FT-Raman spectra of planar s-PP obtained from four combinations of polarizer and analyzer positions.

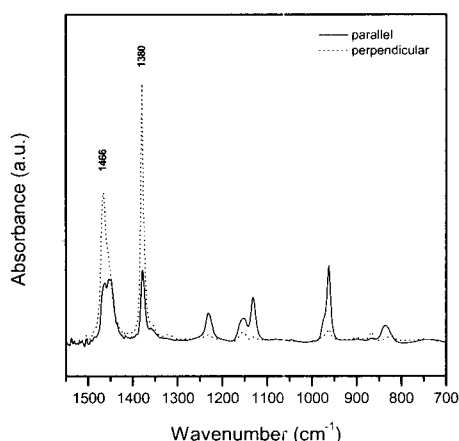


Figure 5. Polarized FTIR spectra of uniaxially stretched planar s-PP film.

cm^{-1} 피크와 degenerate 되어 있다. B_1 symmetry species에 속하는 진동운동은 infrared에서는 고분자 사슬 축과 평행하게 진동운동을 하는 parallel dichroism을 보이며 Raman 실험시 X(YZ)X에서 나타나는 1225, 1134, 963, 828 cm^{-1} 의 진동운동이 여기에 속한다. 이러한 방법을 사용한 편광 infrared와 Raman 실험 결과로부터 C_{2v} symmetry를 가지는 planar 구조 s-PP 진동운동의 infrared 및 Raman 피크를 각 symmetry에 따라 분류할 수 있었으며, 이 결과를 normal coordinate analysis의 계산 결과와 비교하여 Table 4에 나타내었다. 그러므로 편광된 infrared나 Raman 실험방법을 이용하게 되면 진동운동 피크들의 분석이 가능하게 되어 이를 이용한 고분자의 분자구조 해석에 도움이 되리라 여겨진다.

결론

s-PP는 D_2 symmetry의 helical 구조와 모든 backbone이 trans 구조를 가지는 C_{2v} symmetry의 planar 구조의 서로 다른 두 가지 사슬구조를 가진다. Infrared spectroscopy를 이용한 s-PP에 대한 연구는 지금까지 비교적 활발히 이루어져왔으나 Raman spectroscopy를 이용한 연구는 거의 보고되어 있지

Table 4. Observed and Calculated Frequencies of the Planar (C_{2v}) s-PP Chain

symmetry species	calculated frequencies [†] (cm^{-1})	observed frequencies (cm^{-1})	
		infrared	Raman
A_1	1464	1466 \perp	1450
A_2	1463		1460
A_1	1373	1380 \perp	1376
B_2	1372	1380 \perp	
A_1	1364	1360	1358
A_1	1242	1250 \perp	1257
B_1	1228	1233 \parallel	1225
A_2	1185		1210
A_1	1152	1154 a	1154
B_1	1154	1131 \parallel	1134
B_1	946	963 \parallel	963
B_1	847	836 \parallel	828

\parallel : Polarized parallel to chain axis. \perp : Polarized perpendicular to chain axis. a: Amorphous band. [†]: Reference 7.

않으며, 특히 편광 Raman 분광법을 이용하여 관찰된 Raman 피크를 분석한 연구는 거의 전무한 실정이다. 하지만 편광 infrared 실험과 더불어 편광 Raman 실험을 수행하게 되면 스펙트럼상의 각 피크들의 symmetry species를 알 수 있어 얻어진 피크의 좀 더 정확한 해석이 가능하게 되고, 이 결과를 이용하게 되면 분자 내 force field와 분자구조 등의 정보를 얻을 수 있는 유용한 실험이 된다. 본 연구에서는 시료의 형광문제를 제거한 FT-Raman spectrometer를 이용하여 연신된 s-PP의 비등방적 Raman scattering 현상을 측정하고, 이 결과를 편광 infrared 실험 및 normal coordinate analysis 계산 결과와 비교하여 관찰된 Raman 피크를 분석하였다.

Snyder가 제안한 편광 Raman 분광실험에서는 polarization geometry에 따라 각 symmetry species에 속하는 진동운동이 다른 polarizability tensor (α) 값을 가지게 되어 Raman 피크의 intensity가 다르게 나타난다. 4가지 서로 다른 편광실험 geometry에 따라 변화하는 각 피크의 세기 변화를 factor group analysis에 의하여 얻어진 molecular polarizability 변화와 비교하여 각 피크들의 symmetry species를 분류하였다. 이렇게 얻어진 편광 Raman 실험 결과를 편광 infrared 실험과 상호보완적으로 이용하여 실험적으로 관찰되어지는 피크들에 대한 정보를 얻을 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단에서 지원한 목적기초 연구사업 (R05-2001-000-01239-0) 에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. A. J. Lovinger and D. D. Davis, *Macromolecules*, **24**, 552 (1991).
2. J. Rodriguez, Z. Bu, and S. Z. D. Cheng, *Polymer*, **35**, 5194 (1994).
3. Y. Chatani, H. Maruyama, and K. Noguchi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **28**, 393 (1990).
4. M. Peraldo and M. Cambini, *Spectrochimica Acta*, **21**, 1500 (1965).
5. J. H. Schachtschneider and R. G. Snyder, *Spectrochimica Acta*, **21**, 1527 (1965).
6. S. J. Cyvin and J. Brunvoll, *J. Mol. Spectrosc.*, **30**, 159 (1969).
7. J. M. Chalmers, *Polymer*, **18**, 681 (1977).
8. K. Zabel, N. E. Schlotter, and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **16**, 446 (1983).
9. T. C. Damen and S. P.S. Porto, *Phys. Rev.*, **142**, 570 (1966).
10. G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Paraldo, M. Pegoraro, and A. Zambelli, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **28**, 539 (1960).
11. S. Haftka and K. koennecke, *J. Macromol. Sci.*, **B30**, 319 (1991).
12. J. Rodriguez, Z. Bu, and S. Z. D. Cheng, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C35**, 117 (1995).
13. J. Jin, J. Ok, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **21**, 830 (1997).
14. J. Jin, J. Ok, S. Kim, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **22**, 1027 (1998).
15. A. J. Lovinger and D. D. Davis, *Macromolecules*, **24**, 552 (1991).
16. J. Rodriguez, Z. Bu, and S. Z. D. Cheng, *Polymer*, **35**, 5194 (1994).
17. A. Marchetti and E. Martuscelli, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 1649 (1974).
18. M. Peraldo and M. Cambini, *Spectrochimica Acta*, **21**, 1500 (1965).
19. J. H. Schachtschneider and R. G. Snyder, *Spectrochimica Acta*, **21**, 1527 (1965).
20. N. E. Schlotter and J. F. Rabolt, *Polymer*, **25**, 265 (1984).
22. R. G. Snyder, *J. Mol. Spectro.*, **37**, 353 (1971).