

# PBS-PTMG Segmented Block Copolymer 의 Segment 와 Domain 배향 거동

박해동, 이한섭, 조창기\*, 박영효  
 인하대학교 섬유공학과, \*한양대학교 섬유공학과

## 1. 서론

일반적인 합성 섬유들은 비생분해성 고분자로 환경문제의 원인이므로 이를 대체하기 위하여 생분해성 지방족 폴리에스터가 널리 연구되고 있다.[1] 그러나, 이들의 기계적, 열적 성질이 다른 합성 섬유에 비해 떨어진다. 따라서, 생분해성 고분자의 특성을 유지하면서 기계적 성질을 향상시키기 위하여 다른 유연한 고분자와 지방족 폴리에스터를 공중합하였다. Polyester-polyether segmented block copolymer 은 하드세그먼트(hard segment)인 poly(butylene succinate)(PBS)[2]와 소프트세그먼트(soft segment)인 poly(tetramethylene glycol)(PTMG)으로 이루어져 있다. 열가소성 탄성체는  $T_g$ 가 매우 다른 두 고분자의 segment 로 구성되어 있으며, 이들간의 열역학적 불친화성으로 유리상의 하드도메인(hard domain) 과 고무상의 소프트도메인(soft domain)의 미세 상분리 구조를 가진다. 그러므로, 일축 연신시 열가소성 탄성체의 탄성과 이완 거동은 도메인의 변형(deformation)과 관련이 있다.

본 연구에서는 일축 연신시 고분자 내의 구조적 변화를 synchrotron SAXS 와 FTIR 를 사용하여 관찰하였으며, 물리적 특성과 내부구조 사이의 관계를 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

본 실험에서 사용된 PBS-PTMG segmented block copolymer 의 hard segment 함량을 표 1 에 나타내었다.[3]

Sample name	PBS30	PBS45	PBS55
PBS content(wt%, $^1\text{H NMR}$ )	29.8	43.2	52.7

표 1. Hard segment 함량에 따른 PBS-PTMG segmented block copolymer

방향과 동일한 방향( 0° 방향)일 때 PBS30의 SAXS profile이며, 초기 연신에 따른 상대적인 Domain spacing이 직선 관계로 증가함을 나타내고 있다. 이것은 초기에 macro state와 micro state에서의 deformation 거동이 일치함을 의미한다. 따라서, 각각의 PBS-PTMG Copolymer는 초기에 affine deformation 거동을 보임과 동시에 domain spacing이 증가함을 알 수 있다.

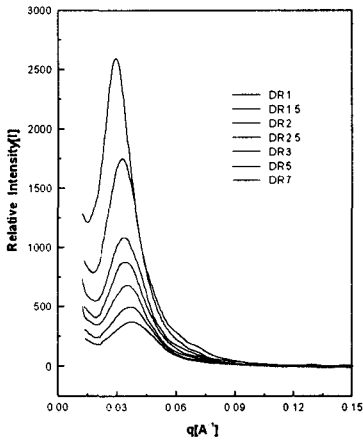


그림 3. PBS30의 SAXS profiles(90° 방향)

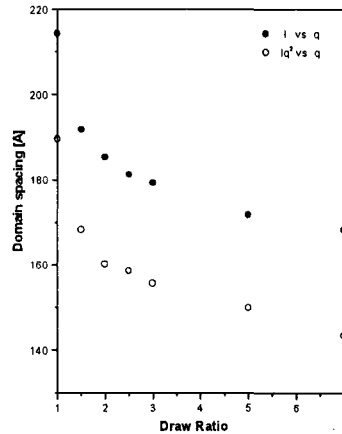


그림 4. PBS30의 d-spacing(90° 방향)

그림 3.와 그림 4.는 시료의 연신 방향에 수직인 방향(90° 방향)일 때 PBS30의 SAXS profile과 연신비에 따른 domain spacing을 보여준다. 초기에는 연신비에 따른 domain spacing의 기울기가 크다. 그러나, 연신비가 증가할수록 그 기울기는 완만해진다. 또한, 초기에 domain spacing이 점차적으로 감소하는데 이러한 거동은 hard domain의 rotation과 shear에 의한 것이다.[4]

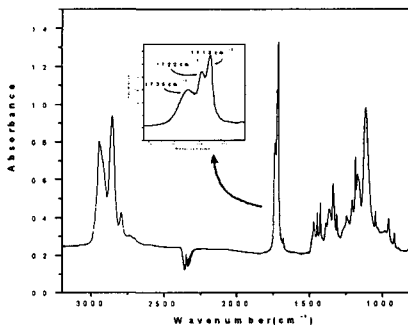


그림 5. PBS45의 FTIR spectrum

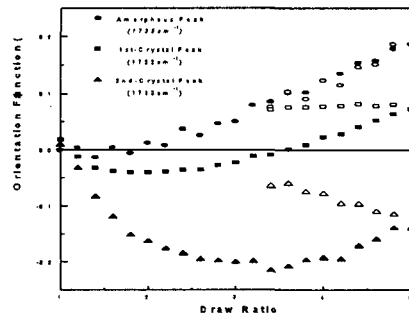


그림 6. PBS45의 segmental orientation

## 2.2. Synchrotron SAXS

본 실험을 위해 포항 가속기 연구소에서 Synchrotron X-ray source 를 사용하였다. 시료는 일축 연신을 하며 연신비(draw ratio)를 증가시켰으며, Sample stage 를 회전시켜 0°, 90° 방향에서 scattering profile 을 얻었다. 또한, 식(1)으로부터 domain spacing(d)을 계산하였다.

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad \left( q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \right) \quad (1)$$

## 2.3. FTIR Dichroism

고분자의 segmental orientation 거동을 관찰하기 위하여 FTIR 를 이용한 Dichroism 방법을 사용하였다. 이를 위하여 polarizer 를 이용하여 deformation 에 따른 시료의 연신 방향과 수직인 방향의 absorbance 를 측정하였다. 식(2)는 orientation function(f)에 관한 식이다.

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad f = \frac{(D_0 + 2)(D - 1)}{(D_0 - 1)(D + 2)} \quad (2)$$

## 3. 결과 및 고찰

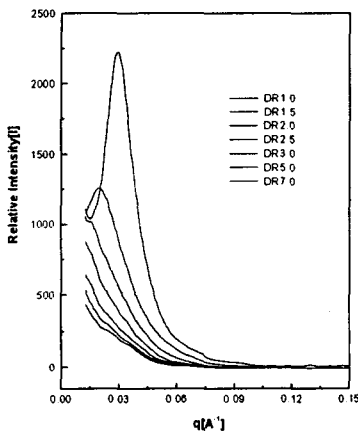


그림 1. PBS30 의 SAXS profiles(0° 방향)

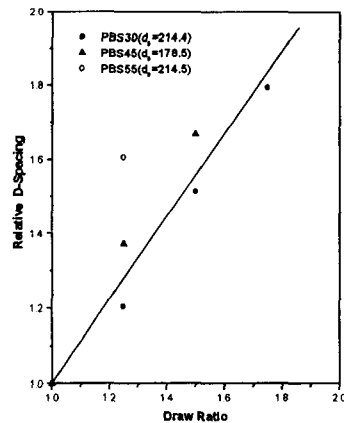


그림 2. Affine deformation relationship

열가소성 탄성체인 PBS-PTMG segmented block copolymer 의 물리적 특성과 내부 구조와의 관계를 분석하기 위하여 일축 연신시 SAXS 를 이용한 hard domain 의 거동과 FTIR 를 이용한 segmental orientation 를 관찰하는 것이 필요하다. 그림 1 과 그림 2 는 시료의 연신

그림 5.는 PBS-PTMG Segmented Block Copolymer 의 FTIR spectrum 이다. 그림 6 은 FTIR 을 사용하여 PBS30 의 carbonyl peak 의 segmental orientation 를 연신비에 따른 orientation function(f)로 나타내었다. 그림 5.에서 carbonyl peak 가 3 개로 split 되는데  $1735\text{cm}^{-1}$ 의 peak ≡ amorphous 영역의 peak 이며  $1722\text{cm}^{-1}$ 와  $1713\text{cm}^{-1}$ 은 crystal 영역의 peak 로서 실험으로 증명되었다. 그러므로, chain 축에 수직인 carbonyl peak 중  $1735\text{cm}^{-1}$ 의 peak 는 연신비가 증가할수록 계속 증가한다. 이는 초기에 random 한 amorphous 영역의 carbonyl peak 가 연신에 의하여 chain 축으로 orientation 이 됨을 알 수 있다. 그러나,  $1722\text{cm}^{-1}$ 와  $1713\text{cm}^{-1}$ 의 peak 는 초기에 orientation function 이 음수에서 양수로 증가한다. 이러한 거동은 연신 초기에 carbonyl peak 가 chain 축과 같은 방향으로 orientation 되며, 연신이 진행됨에 따라 crystal 의 breakup 이 발생하기 때문이다.[5]

## 4. 결론

본 실험에는 synchrotron SAXS 와 FTIR 를 사용하여 PBS-PTMG Segmented Block Copolymer 의 일축 연신에 따른 segment 와 domain 의 orientation 거동을 관찰하였다. SAXS 실험을 통하여 일축 연신에 따른  $0^\circ$ 방향과  $90^\circ$ 방향의 domain spacing 의 변화를 관찰하였고, FTIR 을 이용하여 segmental orientation 를 관찰하였다. 두 실험으로부터 일축 연신시 초기에 고분자 내의 domain 은 rotation 및 shear 가 일어남을 알 수 있었으며, FTIR 로부터 관찰한 hard 및 soft segment 의 거동도 초기에 hard segment 의 orientation 이 음수 값을 보이므로 SAXS 실험의 결과와 일치함을 알 수 있다. 또한 초기에 변화가 FTIR 에서 관찰된 crystal 의 breakup 의 연신비와 SAXS 에서의 연신비에 따른 domain spacing 의 기울기 변화가 완만할 때의 연신비가 거의 유사함을 알 수 있다.

## 5. 참고문헌

1. A. C. Albertson, O. J. Lungquist, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1986**, A23, 393.
2. K. J. Ihn, S. S. Im, *Macromolecules.* **1995**. Vol. 28, 2460
3. G. R. Strobl, M. Schneider, *J. Poly. Sci.* **1980**. Vol. 18, 1343.
4. R. J. Roe, J. C. Chang, *Macromolecules.* **1981**, Vol. 14, 1091
5. G. M. Estes, R. W. Seymour, *Macromolecules.* **1971**. Vol. 4, 452